

Thomas Scheffler

Werkstoffeinflüsse auf den Spritzgussprozess von hochgefüllten Phenol-Formaldehydharz-Formmassen

Thomas Scheffler

**Werkstoffeinflüsse auf den Spritzgussprozess
von hochgefüllten Phenol-Formaldehydharz-
Formmassen**



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

**Universitätsverlag Chemnitz
2018**

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://www.dnb.de> abrufbar.



Das Werk - ausgenommen Zitate, Cover, Logo TU Chemnitz und Bildmaterial im Text - steht unter der Creative-Commons-Lizenz

Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International (CC BY-SA 4.0)

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Titelgrafik: Thomas Scheffler

Satz/Layout: Thomas Scheffler

Technische Universität Chemnitz/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Chemnitz

09107 Chemnitz

<https://www.tu-chemnitz.de/ub/univerlag>

readbox unipress

in der readbox publishing GmbH

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

<http://unipress.readbox.net>

ISBN: 978-3-96100-073-9

URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:ch1-qucosa2-322005>

Technische Universität Chemnitz

**Werkstoffeinflüsse auf den Spritzgussprozess von
hochgefüllten Phenol-Formaldehydharz-Formmassen**

Von der Fakultät für Maschinenbau der
Technischen Universität Chemnitz

Genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Thomas Scheffler M. sc.

geboren am 20.10.1987 in Karl-Marx-Stadt (jetzt: Chemnitz)

Tag der Einreichung: 12. April 2018

Tag der Verteidigung: 12. Oktober 2018

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Gehde

Prof. Dipl.-Ing. Peter Karlinger

Bibliografische Angaben

Thomas Scheffler

Werkstoffeinflüsse auf den Spritzgussprozess von hochgefüllten Phenol-Formaldehydharz-Formmassen

Dissertation an der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Chemnitz, Institut für Fördertechnik und Kunststoffe, Professur Kunststoffe, Chemnitz, 2018

130 Seiten, 123 Abbildungen, 12 Tabellen, 224 Literaturstellen

Referat

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene duroplastische Formmassen laboranalytisch hinsichtlich der rheologischen und thermischen Eigenschaften untersucht. Dabei lag der Untersuchungsschwerpunkt auf anorganisch hochgefüllten Phenolharzen auf Basis der Novolake. Es wurden verschiedene Materialchargen untersucht und gezielt die absolute Materialfeuchte gesteigert, um den Einfluss dieser auf das Fließ-Härtungsverhalten zu charakterisieren. Anschließend wurden die Materialien auf einer hochinstrumentierten Spritzgussmaschine mit einem Fließspiralenwerkzeug untersucht. Dabei konnte ein direkter Zusammenhang zwischen dem Rückfluss und dem Plastifizierdrehmoment in Abhängigkeit der Materialfeuchte und der Prozessparameter detektiert werden. Des Weiteren wurden über die Differenzdruckmessung im Fließspiralenwerkzeug die scheinbaren Viskositäten über den Fließweg ermittelt. Hierbei konnten unterschiedliche Aufschmelzeffekte über die Fließweglänge in Abhängigkeit der duroplastischen Formmasse, der absoluten Materialfeuchte und der Prozessparameter detektiert werden. Bei einigen Effekten konnten dabei eine Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt und bei einigen eine Abhängigkeit von der Harz-Härter-Zusammensetzung ermittelt werden. Des Weiteren ergaben sich unterschiedliche Scherarten über die Fließweglänge und die Formmassentemperatur war direkt abhängig von den Prozessparametern und wiederum der absoluten Materialfeuchte. Durch Schererwärmung konnte die Formmassentemperatur teilweise die Werkzeugtemperatur übersteigen. Abschließend wurden die Fließspiralen für die mechanischen und thermischen Untersuchungen präpariert. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften (Schlagzähigkeit, Biegefestigkeit) konnten keine signifikanten Einflussgrößen detektiert werden. Dies kann durch eine ähnliche Faserorientierung begründet werden, welche auch bei den mikroskopischen Untersuchungen detektiert wurde. Die thermischen Untersuchungen wurden in der TMA, der DMA und der MDSC durchgeführt. Hinsichtlich des Tg konnten systematischen Unterschiede detektiert und begründet werden. Die beste Möglichkeit zur Ermittlung

des Tg lieferte die TMA. Die thermischen Glasübergänge korrelieren mit den in der DSC ermittelten Aushärtegraden, wobei mit steigender Materialfeuchte ein geringer Aushärtegrad detektiert wird.

Schlagworte

Duroplaste, duroplastische Formmassen, Phenolharz, Feuchtegehalt, Messkneten, Rotationsrheometer, High Pressure DSC, Spritzgießen, Fließspirale, Prozesskontrolle, Forminnendruckmessung, Viskosität, Reaktivität, Aushärtegrad

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen 2012 und 2018 im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur für Kunststoffe der Technischen Universität Chemnitz und im Rahmen meines Promotionsstipendiums an der Fachhochschule Rosenheim in der Zeit von 2015 bis 2018.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Gehde, Leiter der Professur Kunststoffe. Ihm möchte ich für die stets lehrreichen Diskussionen, die fachkundigen Beratungen und das in mich gesetzte Vertrauen sowie die Übernahme des Erstgutachtens bedanken. Prof. Peter Karlinger, Professor im Studiengang Kunststofftechnik an der Hochschule Rosenheim, danke ich herzlich für die stete Unterstützung, die Möglichkeit zur Versuchsdurchführung an der Hochschule Rosenheim und die Übernahme des Zweitgutachtens. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Günter Mennig für die interessanten und lehrreichen Diskussionen, insbesondere zur Rheologie, von Kunststoffen danken.

Mein Dank möchte gilt auch allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern der Professur Kunststoffe für die engagierte Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen und die über die gesamte Zeit meiner Arbeit an der Professur anhaltend gute Zusammenarbeit.

Ebenfalls danke ich ganz herzlich den Kollegen und Freunden an der Fachhochschule Rosenheim für die enorme Hilfsbereitschaft, die Unterstützung bei der Durchführung einer Vielzahl von experimentellen Untersuchungen und die stets sehr interessanten Diskussionen und Gespräche.

Ebenso möchte ich mich bei allen Studenten bedanken, die durch ihre Arbeiten zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Des Weiteren möchte ich allen Vertretern der Industrie und der Firmen bedanken, welche mich im Laufe meiner Arbeit unterstützt haben. Diese Unterstützung erfolgte sowohl bei fachlichen Diskussionen als auch in Form kostenloser Rohstoffe bzw. der Bereitstellung von Prüfmöglichkeiten und der Durchführung von Vergleichsmessungen.

Abschließend möchte ich meiner Familie, meiner Freundin und meinen Freunden danken, welche mich in der Zeit des wissenschaftlichen Arbeitens stets motiviert und unterstützt haben und ohne die eine Fertigstellung der Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Chemnitz, Oktober 2018

Thomas Scheffler

Inhaltsverzeichnis

BIBLIOGRAFISCHE ANGABEN	7
VORWORT	9
INHALTSVERZEICHNIS	9
1. EINLEITUNG	15
1.1. Problemstellung	15
1.2. Zielsetzung	17
2. STAND DER TECHNIK UND THEORETISCHE VORBEREITUNG.....	19
2.1. Duroplastische Werkstoffsysteme	19
2.1.1. Vorbetrachtung.....	19
2.1.2. Chemische Reaktionen von Phenol-Formaldehydharzen	19
2.1.3. Zusammensetzung Phenol-Formaldehyd-Formmassen	22
2.1.4. Herstellung von PF-Formmassen.....	23
2.1.5. Fließ-Härtungsverhalten von duroplastischen Formmassen.....	24
2.1.6. Rheologische Betrachtung bei höchsten Füllstoffgehalten	25
2.2. Spritzgießen von Duroplasten.....	28
2.2.1. Grundlagen	28
2.2.2. Besonderheiten des Formmassenspritzgusses.....	29
2.2.3. Formfüllverhalten im Spritzgussprozess.....	31
2.3. Prozess- und Qualitätsunterschiede	34
2.3.1. Formmassenbedingte Schwankungen	34
2.3.2. Einfluss der Spritzgussprozessparameter	38
2.3.3. Auswirkungen der Verarbeitung auf die Formteilqualität	41
2.4. Prozessdatenermittlung an duroplastischen Formmassen	43
2.4.1. Messdatenerfassung im Spritzgussprozess	43
2.4.2. Fließspiralenwerkzeug	46
2.5. Offline-Ermittlung des Formmassenzustands	49
2.5.1. Messknetter	49
2.5.2. Rotations- und Oszillationsrheologie.....	53

2.6. Abgeleitete Fragestellungen	55
3. EXPERIMENTELLES	59
3.1. Ausgewählte Werkstoffsysteme	59
3.1.1. Werkstoffdarstellung	59
3.1.2. Werkstoffkonditionierung und Wassergehaltsbestimmung	60
3.2. Maschinen und Geräte	60
3.2.1. Spritzgussmaschine und Messdatenerfassung	60
3.2.2. Spritzgusswerkzeug	61
3.3. Versuchsplanung und -durchführung	62
3.3.1. Prozessvariationen	62
3.3.2. Prozessdatenerfassung	64
3.4. Probekörperpräparation	66
4. LABORANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN	69
4.1. Rheologische Untersuchungsmethoden	69
4.1.1. Rotationsrheometer	69
4.1.2. Messknetter	72
4.2. Thermische Analysen	74
4.2.1. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	74
4.2.2. Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)	78
4.2.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA)	80
4.2.4. Thermomechanische Analyse (TMA)	81
4.3. Weitere Analyseverfahren	82
4.3.1. Karl-Fischer-Titration	82
4.3.2. Korngrößenverteilung	82
4.4. Mechanische Untersuchungen	82
4.5. Mikroskopie	83

5.	DARSTELLUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE – PF 1110.....	85
5.1.	Thermische und rheologischen Untersuchungen.....	85
5.1.1.	Vorbetrachtung.....	85
5.1.2.	Thermische Untersuchungen in der DSC	88
5.1.3.	Rheologische Untersuchung am Messknetter	92
5.1.4.	Rheologische Untersuchung am Rotationsrheometer.....	98
5.1.5.	Untersuchung des Hexa-Anteils auf die Fließwiderstände.....	101
5.2.	Untersuchungen im Spritzgussprozess	105
5.2.1.	Einfluss der Materialfeuchte	105
5.2.2.	Einfluss der Werkzeugtemperatur.....	114
5.2.3.	Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit.....	123
5.3.	Thermische und mechanische Untersuchungen	131
5.3.1.	Einfluss der Materialfeuchte	131
5.3.2.	Einfluss der Werkzeugtemperatur.....	135
5.3.3.	Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit.....	138
6.	VERGLEICH MIT DEN FORMMASSEN PF6510 & PF6680.....	143
6.1.	Vorbetrachtungen.....	143
6.2.	Spritzgussuntersuchungen	144
6.3.	Thermomechanische Untersuchungen.....	148
7.	DISKUSSION.....	151
7.1.	Vorabbetrachtung.....	151
7.2.	Aussagefähigkeit der Laboranalysen	152
7.2.1.	Einfluss der Formmassenkonditionierung	152
7.2.2.	Einfluss der Formmassenzusammensetzung.....	157
7.3.	Aussagefähigkeit von Spritzgussparametern.....	163
7.3.1.	Formmassenzustands im Spritzgussprozess	163
7.3.2.	Fließ-Härtungsverhalten bei Werkzeugformfüllung.....	169
7.3.3.	Vergleichbarkeit der Labordaten mit Spritzgussdaten.....	177
7.4.	Möglichkeiten der Beurteilung der Bauteilqualität	179

7.4.1. Ermittlung der thermischen Glasübergänge.....	179
7.4.2. Ermittlung der thermischen Aushärtegrade	184
7.4.3. Ermittlung der mechanischen Eigenschaften.....	187
8. ZUSAMMENFASSUNG.....	191
9. AUSBLICK.....	195
LITERATUR- UND NORMENVERZEICHNIS.....	197
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	215
TABELLENVERZEICHNIS	227
ABKÜRZUNGS- UND FORMELZEICHENVERZEICHNIS	229

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

Duroplaste sind eine seit über 100 Jahren bekannte Werkstoffgruppe. Sie weisen dabei in ihren Grundeigenschaften eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber thermoplastischen Werkstoffen auf, zum Beispiel höhere Steifigkeit, kein Kriechverhalten, ein sehr gutes Preis-Leistungs-Verhältnis, nahezu lineares thermomechanisches Verhalten und gute Dämpfungseigenschaften [GBH00, Hun00, Bit05, Ehr11, Kai11, Sta15]. In den letzten Jahrzehnten hat sich die Forschungsintensität stark auf den Thermoplastbereich fokussiert, während den Duroplasten weniger Bedeutung zugemessen wurde. Durch gestiegene Temperaturanforderungen, etwa im Motorraum des Automobils, und realisierte Werkstoffmodifikationen (unter anderem höchste Füllgrade, Wärmeleitfähigkeit), welche zu einer Steigerung des Werkstoffpotenzials des Duroplasts geführt haben, gewinnen diese in den letzten Jahren jedoch wieder zunehmend an Bedeutung. Zusätzlich bieten die duroplastischen Formmassen insbesondere bei Hochtemperaturanwendungen enorme Kostenvorteile [Hun00]. In einer Konzeptstudie, in der das Gehäuse eines Einzylindermotors vollständig aus einer duroplastischen Formmasse gefertigt wurde, konnte das vorhandene Werkstoffpotenzial aufgezeigt und genutzt werden [Sta15]. Eine weitere Studie zeigt die Nutzung der werkstofflichen Vorteile von Duroplasten in einem Nockenwellenversteller. Durch ein neues Bauteildesign konnte nicht nur das Gewicht, sondern auch das Massenträgheitsmoment und der Teilepreis reduziert werden [SHS15]. Ein weiteres großes Anwendungspotenzial ergibt sich in der Verkapselung von elektrischen und mechatronischen Komponenten, wobei die geringsten Viskositäten, die einstellbaren thermischen Leitfähigkeiten und die mechanischen Eigenschaften genutzt werden [Has02, SFM17]. Zusätzlich bieten die duroplastischen Formmassen die Möglichkeit der Funktionsintegration, da aufgrund der hohen Steifigkeit und Dimensionsstabilität auf zusätzliche Metalleinleger verzichtet werden kann [Bit08].

Dennoch sind die duroplastischen Formmassen trotz des Werkstoffpotenzials und der aufgezeigten Nutzungsmöglichkeiten in der industriellen Anwendung noch deutlich unterrepräsentiert [GED12, GEH12, GEH14]. Die Hauptgründe hierfür liegen in den fehlerbehafteten Prozess- und Struktursimulationsmöglichkeiten und in den vorhandenen Chargenschwankungen, welche die Prozess- und Bauteilqualität reduzieren [Has02, ST17]. In Studien wurden eine Chargenabhängigkeit des Prozesses und eine Streuung der Bauteilqualität um bis zu 10 % festgestellt [Hun92, Hoe14, MHH15].

Duroplastische Formmassen werden von Rohstoffherstellern mit einem großen Toleranzbereich bzgl. der Formmassenzusammensetzung ausgeliefert. Unter anderem ergeben sich beim Füllstoffgehalt der jeweiligen Formmasse Unterschiede

von bis zu 15 % und folglich ein erheblicher Unterschied im Anteil an fließfähigem Polymer [Tre12]. Die Fließfähigkeit duroplastischer Formmasse wird zudem vom Vorkondensationsgrad, d. h. von den bereits gebildeten Vernetzungspunkten, der Ausgangskettenlänge und der Anzahl von Phenolkernen, bestimmt. Dieser kann ebenfalls um bis zu 20 % schwanken und ist direkt abhängig von den Prozesstemperaturen bei der Herstellung und der Wärmeleitung der jeweiligen Formmasse [Tre12]. Des Weiteren sind duroplastische Formmassen, insbesondere technisch relevante Phenolharze, stark hydrophil, sodass die Formmassenfeuchte maßgeblich von der Lagerung bzw. den Umgebungsbedingungen beeinflusst wird. Da die chemische Reaktion der duroplastischen Systeme permanent stattfindet, kann sich der Zustand des Harzes bereits vor der Verarbeitung verändern. Diese werkstoffseitigen Veränderungen erfordern eine permanente Überwachung und Anpassung der Prozessparameter bei der Verarbeitung. Die Generierung von stabileren Prozessen ist die Grundvoraussetzung, um weitere Anwendungsgebiete zu erschließen [St17].

Um dieses Ziel zu erreichen, müssen Stoffkennwerte ermittelt bzw. der Einfluss von formmassenspezifischen Parametern (z. B. Feuchte, Vorkondensationsgrad) und deren Auswirkungen untersucht werden. Zusätzlich müssen die Harz- und Füllstoffeinflüsse auf plastografische Methoden detektiert und Kenntnisse zur Füllstoffverteilung in Abhängigkeit der Formmasse wie auch der Prozessführung generiert werden [Wei87, Hoe14, Eng15].

1.2. Zielsetzung

Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Auswirkungen von werkstofflichen Veränderungen bzw. Unterschieden auf die Fließ-Härtungscharakteristik von hochgefüllten Phenol-Formaldehydharz-Formmassen. Hierfür sollen die thermischen und rheologischen Eigenschaften untersucht und deren prozesstechnische Auswirkungen analysiert werden. Anschließend sollen Zusammenhänge zwischen den Prozessunterschieden und der Strukturbildung bzw. der Bauteilqualität definiert werden. Mit der Definition dieser Zusammenhänge soll ein Beitrag zum besseren Verständnis von Material- und Prozesseigenschaften geleistet werden. Mit diesem Beitrag kann die gesamte Prozesskette von duroplastischen Formmassen besser verstanden und die Verarbeitungsstabilität bzw. somit auch die Bauteilqualität gesteigert werden.

Die erste Teilzielstellung des Vorhabens ist die reproduzierbare und auf Formmassenunterschiede sensitive Ermittlung von thermoanalytischen und rheologischen Kenngrößen. Hierfür werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Chargen duroplastischer Formmassen hinsichtlich ihrer Werkstoffzusammensetzung gezielt modifiziert und thermomechanisch sowie rheologisch untersucht. Abschließend werden die Möglichkeiten und Grenzen derzeit vorhandener Mess- und Analyseverfahren definiert bzw. in Bezug auf die Sensitivität auf Formmassenunterschiede analysiert. Des Weiteren wird aus diesen Untersuchungen bereits eine erste Abschätzung zum Spritzgussverhalten der duroplastischen Formmassen abgeleitet.

Basierend auf den laboranalytisch ermittelten Unterschieden der duroplastischen Formmassen werden deren Auswirkungen auf den Spritzgussprozess analysiert. Hierfür werden in Korrelation zu einem definierten Formmassenzustand die Verarbeitungsparameter (Einspritzgeschwindigkeit, Werkzeugtemperatur) variiert und entsprechende Maschinendaten (unter anderem Schneckendrehmoment, Einspritzdruckverlauf) analysiert. Des Weiteren soll über implementierte Werkzeugsensorik (Forminnendruckensoren, Temperaturgradientensensoren) der Einfluss der Formmassenzustandsveränderungen auf die Strukturbildung im Werkzeug (Fließverhalten, Aushärtung, Schwindung) untersucht werden. Hierbei stehen die Untersuchung einer möglichen Formmassenhärtung in der Einspritzphase, die Detektion der Strukturviskosität, eine Viskositätsveränderung über den Fließweg und der formmassentemperaturbedingte Wärmeübertrag ins Werkzeug im Mittelpunkt der Versuche.

Abschließend werden die aufgestellten Wirkungszusammenhänge mit einer abgeschlossenen thermischen sowie mechanischen Bauteilprüfung verifiziert und so-

mit die Auswirkungen auf die Bauteilqualität überprüft. Thermisch zu analysierende Parameter stellen unter anderem die Restreaktivität der thermischen Glasübergänge (T_g) und die dynamisch-mechanischen Parameter dar. Die mechanische Bauteilqualität wird quasistatisch und dynamisch untersucht. Mittels angepasster Prüfmethodik soll zudem die Aussagefähigkeit der DSC hinsichtlich der Beurteilung des T_g und der Trennung dessen von eventuellen Nachreaktionseffekten gesteigert werden. Die Verifizierung soll mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) und thermomechanischer Analyse (TMA) erfolgen.

Die Zielstellung der Arbeit bezieht sich somit auf eine weitere Steigerung des Prozesswissens bezüglich der Spritzgussverarbeitung duroplastischer Formmassen. Zusätzlich werden Empfehlungen für eine zuverlässige Ermittlung der Reaktivitäts- und Viskositätsdaten in Abhängigkeit des jeweiligen Formmassenzustands abgegeben. Des Weiteren wird die Aussagefähigkeit vorhandener mechanischer und thermischer Analyseverfahren beschrieben.

Schlussendlich soll mit dieser Arbeit die Basis geschaffen werden, um eventuelle neue Prüfmethoden für die Datenermittlung an duroplastischen Formmassen zu verifizieren. Außerdem soll die Grundlage zur Datenimplementierung in eine Simulationssoftware geschaffen und Untersuchungen durchgeführt werden, welche eine Verifizierung und Analyse von Formfüllsimulationsergebnissen ermöglichen.

2. Stand der Technik und theoretische Vorbereitung

2.1. Duroplastische Werkstoffsysteme

2.1.1. Vorbetrachtung

Duroplastische Werkstoffsysteme können hinsichtlich ihres Ausgangszustands charakterisiert werden. Sie können als Gießharze, als pastöse Massen oder als rieselfähige Systeme vorliegen. In dieser Arbeit wird ausschließlich auf rieselfähige, im Spritzgussprozess zu verarbeitende Systeme eingegangen. Bei diesen kann zwischen polykondensierenden Ausgangsharzen (u. a. Phenol-Formaldehyde, Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyde), polyaddierenden Ausgangsharzen (u. a. Epoxidharze, vernetzendes Polyurethan) und polymerisierenden Ausgangsharzen (u. a. ungesättigtes Polyesterharz, Vinylesterharz) unterschieden werden. Zuverlässige aktuelle Marktübersichten hinsichtlich der Verteilung dieser Systeme sind derzeit nicht vorhanden. Durch das vorhandene Werkstoffpotenzial und den geringen Materialpreis von Phenol-Formaldehydharz-Formmassen kann die größte Relevanz für technisch relevante Strukturbauteile und zur Substitution von Metallen oder Hochleistungsthermoplasten definiert werden. Aufgrund dessen wurden diese Formmassen als Untersuchungsmittelpunkt für diese Arbeit genutzt.

2.1.2. Chemische Reaktionen von Phenol-Formaldehydharzen

Die chemische Reaktion von Phenol und Formaldehyd wurde bereits 1907 von L. H. Bakeland in seinem Hitze-Druck-Patent niedergeschrieben. Die Phenolharze werden heute als Kunstharze definiert, welche bei einer Kondensationsreaktion von Phenolen mit Aldehyden (am häufigsten Formaldehyde) oder als modifizierte Umsetzungsprodukte dieser Grundreaktion entstehen [DIN EN ISO 10082-00]. In Abhängigkeit des Verhältnisses der Ausgangsprodukte und der Umgebungsbedingungen entstehen selbsthärtende Resole oder fremdhärtende Novolake [Kai11, BB88]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich auf die Novolaksysteme eingegangen, welche die Trägermatrix für die untersuchten rieselfähigen Formmassen bilden. Der Aushärtemechanismus dieser novolakbasierten Systeme ist in Abbildung 1 unter Zugabe des häufig genutzten Fremdhärters Hexamethylentetramin (Hexa) dargestellt.

Die Notwendigkeit der Zugabe eines Fremdhärters ist in den fehlenden reaktionsfähigen Gruppen des Novolak begründet, welches im Vergleich zum Resol einen Phenol-Überschuss zum Formaldehyd-Anteil (1:0,5 bis 1:0,9) aufweist.

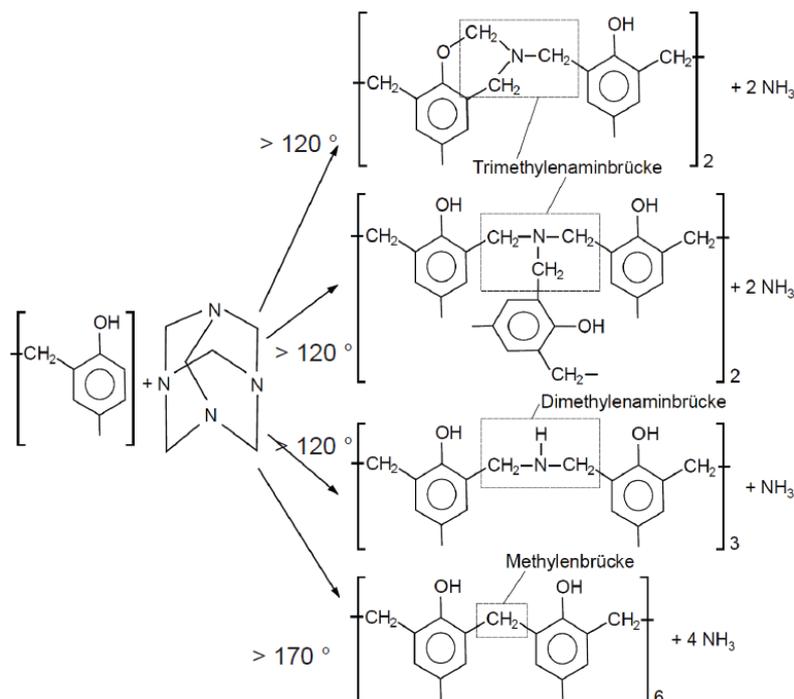


Abbildung 1: Reaktionsstufen eines novolakbasierten PF-Systems mit Hexa [BB88]

Bei bis zu 110°C – 120°C ist das System als chemisch stabil zu betrachten und es sind keine Aushärteeffekte vorhanden. Anschließend hydrolysiert das Hexa und zerfällt in seine Ausgangsbestandteile. Formaldehyd wird ins Netzwerk einpolymerisiert und der Ammoniak kondensiert. Zusätzlich bildet sich Dimethylolamin, welches als Vernetzer wirkt und Aminbrücken bildet. In diesem ersten Vernetzungsschritt bilden sich Dimethylenamin- und Trimethylenaminbrücken. Das ebenfalls abgespaltene Wasser wird bei der Hydrolyse des Hexa wieder verbraucht. Bei Temperaturen über 170°C kommt es zu einer Umlagerung unter Abspaltung von Ammoniak, wobei sich Methylenbrücken bilden. Als Kondensationsprodukt entsteht ausschließlich Ammoniak. [BB88, WB89, EB97, GBH00, GKP00, SK01, Ehr06, Ehr11]

Es bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk, welches ebenfalls als Resit bezeichnet werden kann. Das ausgehärtete Duroplast stellt ein großes, vernetztes Makromolekül dar, welches bis ca. 300°C keine Zersetzungsreaktionen aufweist [BB88, Eb97, GKP00, Ehr11]. Eine vollumfängliche Reaktion ist in der Praxis aufgrund der sterischen Behinderungen und eingefrorener Reaktionen durch Überschreitung des thermischen Glasübergangs während der Aushärtung nicht möglich. Der Aushärtegrad stellt das Verhältnis der bereits reagierten Gruppen und geschlossenen Hauptvalenzbindungen zur Gesamtzahl der reaktionsfähigen Gruppen des Harzes dar. Dieser korreliert mit der Netzwerkdichte, welche wiederum mit dem Tg korreliert. Insbesondere bei bereits hohen Aushärtegraden können noch große Veränderungen im Tg durch eine Erhöhung der Netzwerkdichte

detektiert werden, wobei die Enthalpie des Systems nahezu unverändert bleibt. [EB97, Ehr06, SHK05, Hue08, Ehr11]

Während der Aushärtung erfolgen der Zerfall des Hexa und die Bildung erster Substituenten am Phenolring relativ schnell. Die anschließende Verzweigung der Ketten untereinander benötigt wesentlich mehr Zeit [SWG81]. Der Energiewert, der aufgebracht werden muss, um diese Reaktion zu starten, wird als Aktivierungsenergie bezeichnet. Diese stellt eine Energiebarriere zwischen Reaktanten und Reaktionsprodukten dar. In Abbildung 2 ist die Enthalpie über den Reaktionsverlauf einer exothermen Reaktion dargestellt [Kic08].

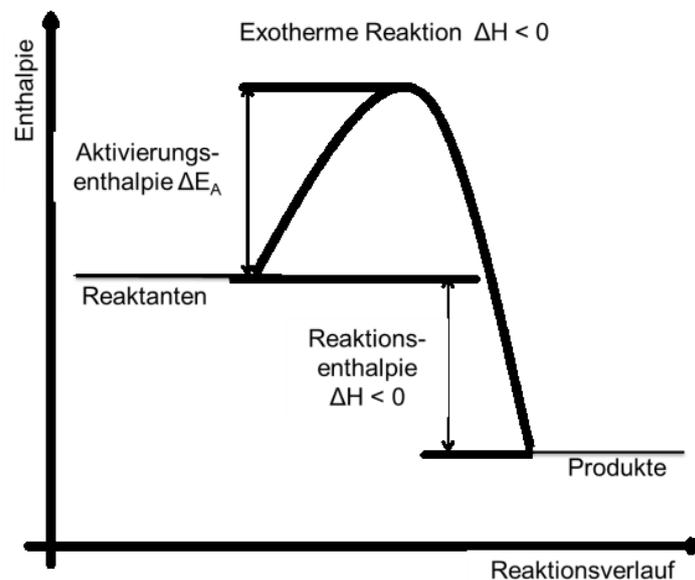


Abbildung 2: Enthalpieverlauf einer exothermen Reaktion [Kic08]

Die chemischen Aushärtereaktionen folgen in der Regel dem Arrhenius-Zusammenhang, der die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beschreibt [Hue08, KWM09]. Die Aktivierungsenergie (E_A) ist in der Arrhenius-Gleichung (s. Formel 1) beinhaltet; mit der universellen Gaskonstante (R), dem Frequenzfaktor A und der absoluten Temperatur (T) kann eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) errechnet werden.

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{R*T}} \quad (1)$$

Durch Ermittlung von zwei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) und der dazugehörigen Temperaturen kann die Aktivierungsenergie nach Formel 2 berechnet werden [MMB14].

$$E_A = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) * R\left(\frac{T_1*T_2}{T_2-T_1}\right) \quad (2)$$

Im Abschnitt 2.5.1 wird beschrieben, wie diese Aktivierungsenergien aus rheologischen Untersuchungen der duroplastischen Formmassen ermittelt werden können und welche Informationen für den Prozess ableitbar sind. Das klassische Messverfahren zur Detektion der Enthalpieänderungen in der Kunststofftechnik ist die Differential Scanning Calorimetry (DSC), welche in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wird.

2.1.3. Zusammensetzung Phenol-Formaldehyd-Formmassen

PF-Formmassen sind verarbeitungsfertige Kunststoffgranulate und werden als Vielstoffsysteme bezeichnet, wobei deren Eigenschaften meist durch die Zusatzstoffe bestimmt werden. Ohne die Verwendung von Füll- bzw. Verstärkungsstoffen weisen duroplastische Formmassen oftmals negative Materialeigenschaften auf: Sie sind meist spröde und besitzen geringe Festigkeiten sowie eine hohe Schwindung [BB88, SK01].

Allgemein können die Bestandteile härthbarer Formmassen in folgende Oberkategorien unterteilt werden [BM73, Rhe73, Sch73, WB89, Bra93, Hun92, Sch93, NS94, Klo96, GBH00, Kai11]:

- Harzsysteme
- Reaktionsmittel
- Verstärkungsstoffe
 - ⇒ Organische Verstärkungsstoffe, u. a. Holzfaser, Cellulose, Textilschnitzel, Talkum
 - ⇒ Anorganische Verstärkungsstoffe, u. a. Glasfasern, mineralische Fasern, Aramidfasern, Kohlenstofffasern
- Füllstoffe
 - ⇒ u. a. Holzmehl, Cellulosepulver, Gesteinsmehl, Mineralpulver, Glaskugeln
- Trennmittel und Gleitmittel
 - ⇒ Olein- und Stearinsäure (Fettsäureester), Zink-, Magnesium- und Aluminiumstearat (Metallstearate), Wachse
- Fließhilfen
 - ⇒ Magnesiumoxid, Kieselsäure
- Haftvermittler
 - ⇒ Silan, Titanat
- Additive (Antistatika, Treibmittel, Farbmittel, Beschleuniger, Inhibitoren)

Die Wirkung der Verstärkungsstoffe ist vom Füllstoffgehalt, der Art und Gestalt des Materials sowie deren Haftung mit dem verwendeten Harz abhängig [BK76, MBK88]. Bereits geringe Mengen an Zuschlagstoffen beeinflussen die Viskosität signifikant. In [MM73] wird zum Beispiel eine drastische Verringerung der Viskosität durch die Zugabe von lediglich 1 % Zinkstearat erreicht. Diese wird

jedoch nicht quantifiziert und es wird kein Einfluss auf die Reaktivität festgestellt. Zusammengefasst bedeutet dies, dass aufgrund der vielen Einzelkomponenten der duroplastischen Formmasse bereits geringe Veränderungen in der Gesamtzusammensetzung zu einer Veränderung des Materialverhaltens führen können. Die Auswirkungen einiger Unterschiede auf den Prozess werden in 2.3.1 beschrieben.

Neben der Formmassenzusammensetzung hängt die Aushärtung im Verarbeitungsprozess maßgeblich vom Vorkondensationsgrad und dem Feuchtegehalt ab [Ehr68]. Der Vorkondensationsgrad wird dabei während der Formmassenherstellung mit dem Ziel eines möglichst geringen Zeit- und Energieaufwandes zur vollständigen Vernetzung eingestellt [BM73, Rhe73, NS94].

2.1.4. Herstellung von PF-Formmassen

Für die Herstellung der PF-Formmassen wird i. d. R. das Schmelzfluss- oder das Flüssigharzverfahren genutzt [BM73, Sch73, KH86, BB88, WB89, Sch93, GBH00, GKP00, SK01], welche dem Oberbegriff der Trockenmischverfahren zugeordnet werden.

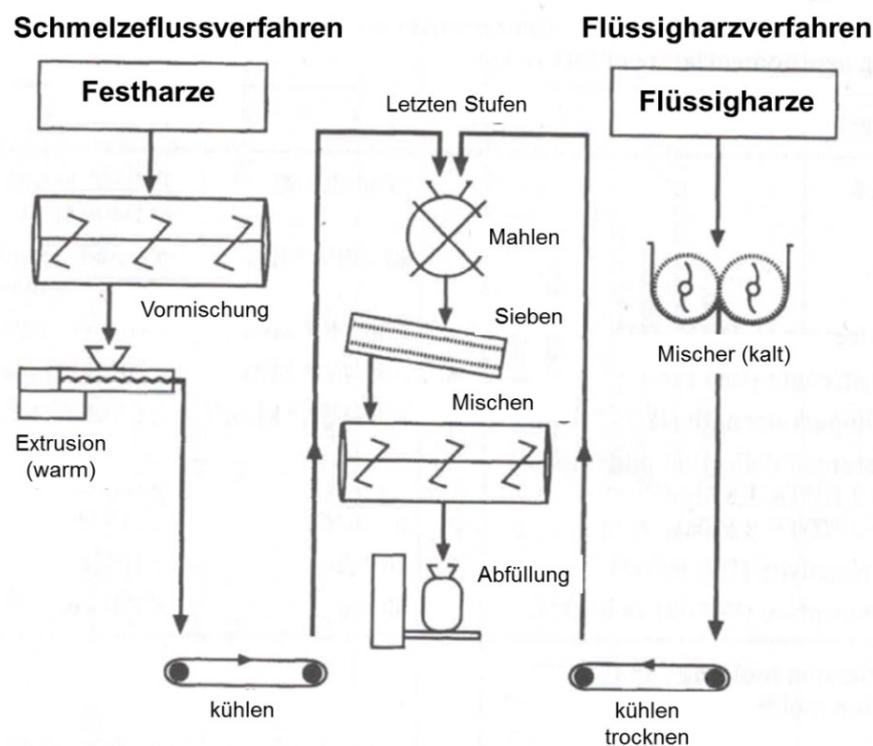


Abbildung 3: Herstellungsverfahren duroplastischer Formmassen [Sch73, Sch93, GPK00]

Beim Schmelzflussverfahren wird eine Vormischung mit allen notwendigen Komponenten vorbereitet und auf einem Extruder weiterverarbeitet. Dabei

schmelzen das Harz und das Gleitmittel auf, imprägnieren die zugesetzten Füllstoffe und reagieren mit dem verwendeten Härter. Es entsteht eine homogene Masse, die nach dem Abkühlen granuliert wird. Im Gegensatz dazu werden beim Flüssigharzverfahren alle Bestandteile in einem Mischer vermengt und das Compound anschließend gekühlt sowie vermahlen. Nach dem Vermahlen werden die Formmassen gesiebt, noch einmal möglichst homogen vermengt und anschließend abgefüllt [Sch73, Sch93, GPK00, MHM02]. Das Flüssigharzverfahren weist durch das Vermengen über Walzen Energiespitzen auf, welche den Vorkondensationsgrad der hergestellten Formmasse beeinflussen. Beim Schmelzflussverfahren sind eine höhere Homogenität und eine bessere Kontrolle der Homogenität gegeben [BM73]. Das Sieben ist notwendig, um die Staubanteile, welche bis zu 30 % der Gesamtformmasse betragen, auf max. 5 % zu reduzieren und so eine Verarbeitung im Spritzgussprozess zu ermöglichen [Sch93, SK01].

Neben dem Vorkondensationsgrad, welcher von der Formmassenzusammensetzung, den Prozesstemperaturen, den wirkenden Scherraten, den wirkenden Prozessdrücken und den Verweilzeiten abhängt, ist eine möglichst einheitliche Korngrößenverteilung ein Zielkriterium der Formmassenherstellung [KH86]. Die Auswirkungen eventuell vorhandener Vorkondensationsunterschiede auf den Verarbeitungsprozess werden in 2.3.1 beschrieben.

2.1.5. Fließ-Härtungsverhalten von duroplastischen Formmassen

Das Fließ-Härtungsverhalten der duroplastischen Formmassen wird durch die physikalische Viskositätsverringerung des Polymers aufgrund der Temperaturerhöhung und der ab einem bestimmten Punkt einsetzenden chemischen Viskositäts-erhöhung durch Vernetzung bestimmt. Es wird deutlich, dass Duroplaste durch ihre chemische Vernetzung einen wesentlich komplexeren Viskositätsverlauf (s. Abbildung 4) als thermoplastische Kunststoffe besitzen. Diese weisen lediglich eine rein physikalisch reversible Viskositätsverringerung auf. Daraus resultieren größere Ansprüche an die Prozesssteuerung bzw. an den Zustand der Formmasse bei der Verarbeitung der Duroplaste. In Abbildung 4 ist das Fließ-Härtungsverhalten duroplastischer Formmassen in Abhängigkeit der Temperatur und/oder der Zeit dargestellt. Es ergibt sich ein parabelförmiger Verlauf (U-Form) der Kurve, wobei für die Verarbeitung immer eine bestimmte, für die Maschine beherrschbare Viskosität unterschritten werden muss. [Bau64, Sch73, Sch93, Ber00, SK01, Kai11, Tre12]

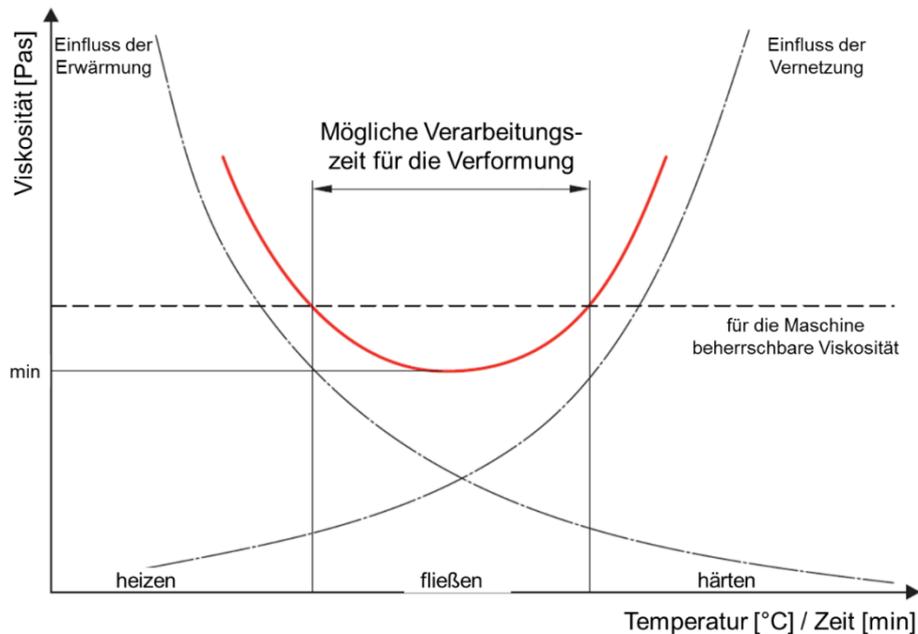


Abbildung 4: Fließ-Härtungsverhalten duroplastischer Formmassen [Kai11, Bau64, SK01]

Die Ausprägung des parabelförmigen Verlaufes ist abhängig vom Formmassenzustand – wiederum in Abhängigkeit der beschriebenen Faktoren. Aus einer engen Parabelform kann eine hohe Reaktivität, aber auch ein enges Prozessfenster abgeleitet werden. Eine tiefe Parabelform bedeutet eine hohe Viskositätsabhängigkeit von Temperatur und/oder Zeit sowie eine geringe minimale Viskosität [BB88, Sch93, Tre12]. Die Formgebung ist somit von den jeweiligen Prozesstemperaturen und dem Formmassenzustand abhängig [Hun92]. Die im Anschluss erfolgende Strukturbildung im Werkzeug ist abhängig vom Formfüllverhalten und den daraus resultierenden Orientierungen der Füllstoffe. Abschnitt 2.2.3 erläutert diese Zusammenhänge näher. Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten rheologischen Grundlagen beschrieben.

2.1.6. Rheologische Betrachtung bei höchsten Füllstoffgehalten

Zusätzlich zum komplexen Fließ-Härtungsverhalten der Duroplaste müssen die hohen Füllgrade der duroplastischen Formmassen bei der Interpretation des Fließverhaltens beachtet werden. Das rheologische Verhalten von hochgefüllten Kunststoffen hängt zum einen vom Fließverhalten der Matrix und zum anderen von den Eigenschaften der dispersen Phase wie auch von den Wechselwirkungen (WW) zwischen diesen Füllstoffpartikeln und den WW mit der Matrix ab. Die Formmassen sind Fest-flüssig-Gemische aus einer niederviskosen Kunststoffschmelze und nicht deformierbaren Füllstoffpartikeln (disperse Phase). Es können dabei drei Bereiche in Abhängigkeit des Füllstoffgehaltes betrachtet werden [PGL95, Mar08, NNO08]:

- Matrixviskosität ist dominierend -> geringer Füllstoffgehalt
- Suspensionsrheologie -> mittlerer Füllstoffgehalt
- WW zwischen Füllstoffen dominieren -> höchster Füllstoffgehalt

Zusätzlich zum Füllstoffgehalt sind die Abstände, die Größen und der Aufbau dieser Füllstoffe für den Fließwiderstand entscheidend. In den Untersuchungen mit einem PA 6 wurden nur bei geringen Schergeschwindigkeiten Einflüsse auf die Viskosität detektiert [PGL95, Dru04, Mar08, Som08, ZK09]. Dies kann mit einer entstehenden Fließgrenze begründet werden, unterhalb derer ein Wandgleiten ähnlich einer Bingham Substanz entsteht [MBK88, CC98]. Die Gefahr des Wandgleitens steigt dabei mit höherem Füllstoffgehalt, wobei eine genaue Grenze durch die Vielzahl an Abhängigkeiten nicht definiert werden kann [PGL95, Mar08]. Bei [Dru04] konnten auch bis zu einem Füllstoffgehalt von 65 % keine Wandgleiteneffekte detektiert werden. Hingegen beschreiben [PG195], dass sich Kunststoffschmelzen mit einem Füllstoffanteil über 30 % plastisch viskos verhalten bzw. eine Blockströmung unterhalb einer Fließgrenze aufweisen. Gemäß DIN1342-1 ist das rheologische Verhalten eines plastischen Stoffs durch die Fließgrenze gekennzeichnet.

In [ZK09] wird beschrieben, dass es ab einem Füllstoffgehalt von 50 % vermehrt zu Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen kommt. Diese können eine Partikelbahn bilden und bei geringen Scherraten kommt es somit zur Bildung der Fließgrenze.

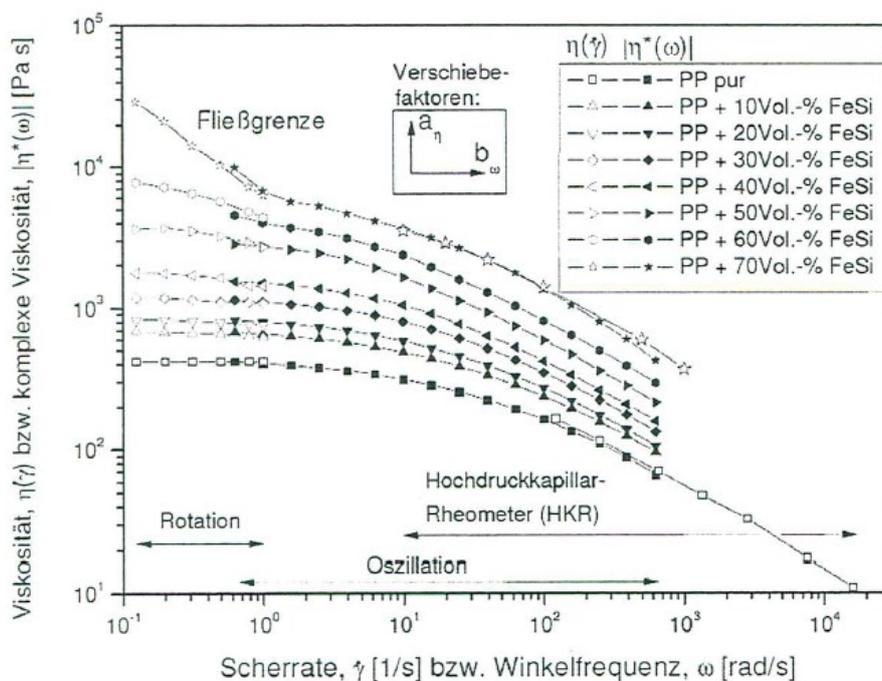


Abbildung 5: Rheologisches Verhalten von PP mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten [ZK09]

In Abbildung 5 ist das beschriebene Verhalten dargestellt. Dabei wurde der Füllgrad eines PP systematisch erhöht und der Fließwiderstand im Rotationsrheometer, im Oszillationsrheometer und im Hochdruckkapillarrheometer gemessen. Eine mathematische Beschreibung des Verhaltens wird in der Studie nicht durchgeführt, da die klassischen rheologischen Gesetze der Kunststofftechnik das rheologische Verhalten bei hohen Füllgraden nicht abdecken. Es müssen suspensionsrheologische Betrachtungen durchgeführt werden. Die sich ergebende Gesetzmäßigkeit soll anhand eines idealen Fluids beschrieben werden, das gemäß dem 2-Platten-Modell zwischen zwei planparallelen Platten geschert wird. Mit einem erhöhten Feststoffpartikelgehalt verringert sich die Spalthöhe und es kommt zu einer Erhöhung der Schergeschwindigkeit. Das entsprechende Modell ist in Abbildung 6 dargestellt.

Bei einer bekannten Ausgangsfließkurve können über einen Schergeschwindigkeitserhöhungsfaktor die Fließkurven für höhere Füllgrade errechnet werden. Eine Verschiebung in den unteren Scherratenbereich ist insbesondere bei hohen Füllgraden aufgrund der Fließgrenze schwierig bzw. nicht sinnvoll [Aur00].

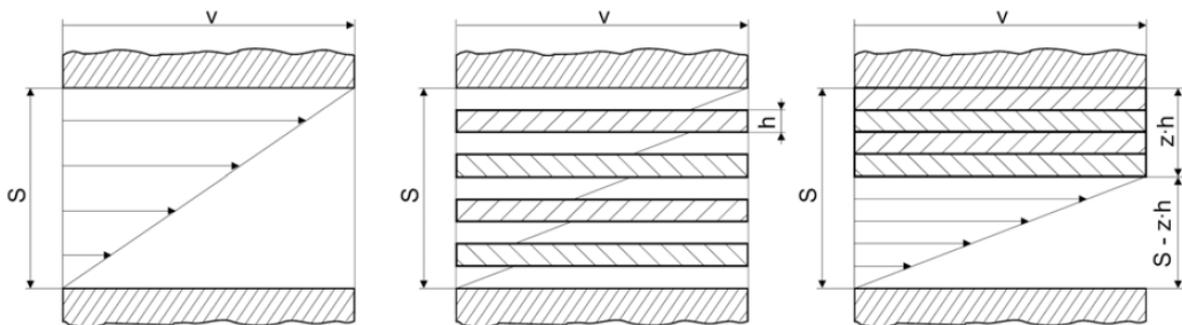


Abbildung 6: Schergeschwindigkeitsüberhöhung durch Verringerung der Spalthöhe nach [PGI95]

Im Hinblick auf die duroplastischen Formmassen ergibt sich in diesem Zusammenhang eine Vielzahl an Fragestellungen – unter anderem, ob bei Füllgraden bis zu 80 % noch die suspensionsrheologischen Gesetze anwendbar sind oder die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln dominieren. Des Weiteren sind keine einheitlichen Aussagen zu einer möglichen Fließgrenze oder eventuell vorhandenen Wandgleitanteilen zu finden. Es wird teilweise durch isotherme Messungen am Hochdruckkapillarrheometer (HKR) eine Mischform aus einem Gleit- und einem Scheranteil beschrieben. Dabei können in Abhängigkeit des Füllstoffes Gleitanteile bis zu 90 % auftreten [Wei87, Som08]. Eine Interpretation hinsichtlich des nicht isothermen Spritzgussprozesses für duroplastische Formmassen ist nicht Stand der Technik. Im Abschnitt 2.2.3 sollen die derzeitigen Erkenntnisse zum Formfüllverhalten im Spritzgusswerkzeug hinsichtlich der getroffenen rheologischen Annahmen betrachtet werden.

2.2. Spritzgießen von Duroplasten

2.2.1. Grundlagen

Die Spritzgussverarbeitung von duroplastischen Formmassen ist Stand der Technik. Der prinzipielle Verfahrensablauf ist identisch zum klassischen Spritzgießen von Thermoplasten und kann in die Phase der Plastifizierung, des Einspritzens, des Nachdrucks und der Härtung untergliedert werden. Der grundlegendste Unterschied ist die konträre Temperaturführung. Die rieselfähige Formmasse muss im Zylinder bei vergleichsweise geringen Temperaturen (max. 100°C) aufgeschmolzen werden; sie wird anschließend in das für eine wirtschaftliche Fertigung auf ca. 165–175°C erhitzte Werkzeug eingespritzt und vernetzt irreversibel [Sch73, BM73, Bra93, Sch93, NS94, Tre12]. Das Ziel bei der Verarbeitung duroplastischer Formmassen ist es, während der Verarbeitung genügend Wärme in die Formmasse zu übertragen, um die spätere Aushärtezeit zu minimieren [CJP05]. Dies bestätigt die in der Literatur vorhandene Beschreibung des Wärmehaushaltes (s. Abbildung 7 rechts), wobei der größte Anteil der Wärme im Plastifizierzylinder über die Wärmeleitung der Wand und die Schererwärmung eingebracht wird [Sch93].

Der linke Teil in Abbildung 7 zeigt den Temperatur- und den Viskositätsverlauf über den Spritzgussprozess nach [Kai11] und [SK01], wobei die Temperatur- und die Viskositätskurve aufgrund der Übersichtlichkeit vertikal versetzt dargestellt sind. Der wichtigste Unterschied ist das Viskositätsverhalten im Werkzeug. Während [SK01] einen signifikanten Abfall detektiert, kann in [Kai11] eine konstante Viskosität ermittelt werden. Obwohl der Großteil der Literatur das Verhalten identisch zu [SK01] beschreibt, sind kaum quantitative Messergebnisse vorhanden. Ein Beispiel wird im Abschnitt 2.4.2 beschrieben. Eine allgemeingültige Aussage für die Verarbeitung duroplastischer Formmassen besteht darin, dass die Viskosität in der Einspritzphase immer vor dem Viskositätsminimum liegt. Aufgrund der Erhöhung der Formmassenviskosität entsteht mehr Reibung, welche zu einer erhöhten Scherung führt. Diese resultiert jedoch wiederum in einer Verringerung der Formmassenviskosität. Dieser Selbstregulierungseffekt ist über dem Viskositätsminimum durch die Beschleunigung der einsetzenden chemischen Reaktion nicht gegeben [Hun92, Sch93].

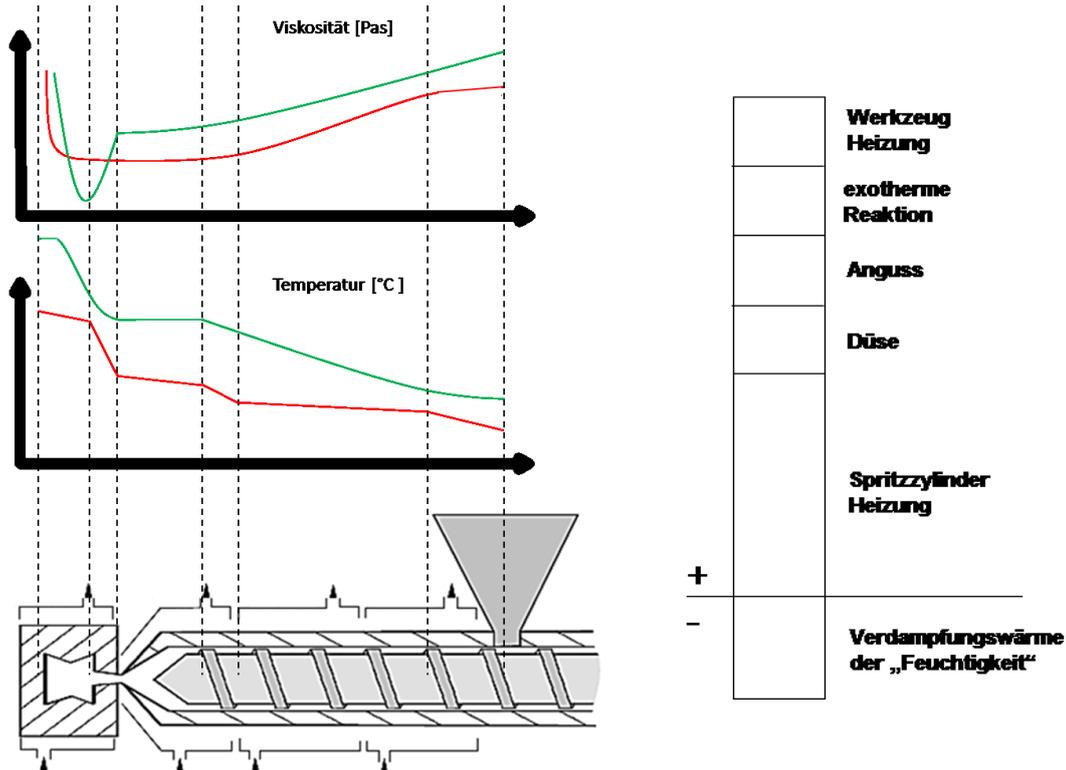


Abbildung 7:: Verlauf der Massetemperatur und der Viskosität über den Spritzgussprozess nach [Kai11] rot und nach [SK01] grün (links); Temperaturhaushalt während der Spritzgussverarbeitung duroplastischer Formmassen (rechts)

Neben den beschriebenen Temperatur- und Viskositätsunterschieden sollen im Folgenden einige Besonderheiten des Spritzgussprozesses duroplastischer Formmassen beschrieben werden.

2.2.2. Besonderheiten des Formmassenspritzgusses

Bei der Verarbeitung duroplastischer Formmassen im Spritzgussprozess werden u. a. kompressionslose Schnecken bzw. Schnecken mit einer geringen Kompression von bis zu 1,3 verwendet. Am Einzug ist das Material schwach komprimiert. Anschließend wird es durch Wärmeleitung von der Zylinderwand sowie durch eine geringe Scherung erwärmt und im vorderen Bereich des Zylinders aufgeschmolzen. Die Dosierung der Formmassen erfolgt mit geringeren Drehzahlen zur Minimierung der Schererwärmung. Im Vergleich zum Thermoplastspritzguss ergeben sich aus den hohen Schmelzeviskositäten höhere Plastifizierdrehmomente. Die verwendeten spezifischen Staudrücke liegen im Bereich von 20 bis 80 bar und somit deutlich unter denen in der Thermoplastverarbeitung. [BM73, Sch73, Bus82, GK88, Sch93, SCJ98, Bur00, SK01]

Des Weiteren werden duroplastische Formmassen ohne Rückstromsperrern verarbeitet, um die Gefahr der vorzeitigen Aushärtung durch zu große Schererwärmung zu verringern [Bro85]. Die aufgeschmolzene Masse stützt sich dabei ausschließlich gegen das Feststoffbett ab. Trotzdem kommt es beim Einspritzen zu einem Rückfluss über die vorderen Schneckenstege, wobei unterschiedliche Angaben oder häufig lediglich verallgemeinernde Aussagen zur Rückflusshöhe getroffen werden. In [SK01] werden 20 %, in [Fis88, Hun92] ca. 30 % und in [Arb15] ca. 40 % Rückfluss beschrieben. In [Ber00] wird ein Rückfluss von 15 % genannt und eine Abhängigkeit von der Einspritzgeschwindigkeit festgestellt, jedoch ohne diese zu quantifizieren. Prinzipiell wird die Empfehlung gegeben, einen Rückfluss aufgrund des höheren Verschleißes und der resultierenden höheren Einspritzdrücke zu vermeiden [Tre12]. Bei der Verarbeitung sind Rückdrehsperrern der Plastifizierschnecken Stand der Technik und es werden steile Schnecken spitzenwinkeln von 70 bis 90° verwendet, um den Rückfluss weiter zu minimieren [SK01].

Spritzgusszylinder in der Thermoplastverarbeitung sind i. d. R. medientemperiert, um Wärme (Schererwärmung oder Reaktionsexothermie) abzuführen und somit eine vorzeitige Aushärtung im Zylinder zu vermeiden. Die Spritzgusswerkzeuge für duroplastische Formmassen hingegen sind i. d. R. elektrisch temperiert. Dabei ist sowohl der Wärmeisolierung zu den Aufspannplatten der Maschine als auch zur Umgebung eine besondere Bedeutung zuzumessen. Sie wird durch Wärmeschutzplatten gewährleistet. [BM73, WB89, Sch93]

Die Schließkräfte der Werkzeuge sollten um ca. 20 % höher sein als notwendig, um eine Gratbildung zu vermeiden [Arb15]. Allerdings ist gleichzeitig auf eine ausreichende Entlüftung durch eine Lüftungsspalte (ca. 20 µm) oder die Konizität der Auswerfer (0,5–2°) zu achten [Sch93].

Weitere Besonderheiten nach [SK01]:

- eine Werkzeugevakuierung ist insbesondere bei polykondensierenden Formmassen sinnvoll, da sie zu einer Erhöhung der Bindahtfestigkeit führen kann [DZG16];
- zweistufige Düsen erhöhen den Einspritzdruck in der Endphase und führen so zu einer Erhöhung des Drucks;
- der Verschleiß ist insbesondere bei hohen Füllgraden höher als bei Thermoplasten. Die dadurch notwendigen Werkzeug- und Schneckenstähle sind ausführlich in [Sch93, Hoe14, Eng15] beschrieben;
- es besteht ein höherer Druckbedarf, der für die Massetemperaturerwärmung und die Formfüllung notwendig ist.

Des Weiteren werden Bauteile aus duroplastischen Formmassen sehr häufig nach der Spritzgussverarbeitung getempert, um eine vollständige bzw. höchstmögliche

Aushärtung zu erhalten. Die Temperzeit und die Tempertemperatur, welche immer unter T_g -aktuell liegen sollte, sind so gering wie möglich zu halten. Ist dies nicht der Fall, kommt es trotz des steigenden T_g zur Reduktion von Biegefestigkeit, Zugfestigkeit und Kerbschlagzähigkeit. Dies ist mit einer erhöhten Netzwerkichte und somit einer erhöhten Sprödigkeit zu begründen. Zusätzlich können Oxidationsprozesse an der Oberfläche stattfinden [Los85, Mor04, SHK05, Tre12, HHG13, Hoe14, Eng15].

2.2.3. Formfüllverhalten im Spritzgussprozess

Für die Beurteilung der Bauteilqualität sind insbesondere das Fließverhalten im Werkzeug und die daraus resultierenden Orientierungen der Füll- und Verstärkungsstoffe von Bedeutung. Prinzipiell kann im Spritzgussprozess von einer höheren Faserorientierung und dadurch einer höheren Anisotropie ausgegangen werden. Daraus ergibt sich im Vergleich zur Pressverarbeitung eine höhere Bauteilschwindung [KM64, Teu69, Sn76]. Die Formfüllung und die Faserorientierung sind vom Formmassentyp, der Anspritzposition, der Fließkanalhöhe und der Fließkanalgeometrie abhängig [SCJ98, NS94]. Des Weiteren kann eine variierende Viskosität ohne die Verwendung von Rückstromsperrern zu einem unterschiedlichen Strömungsverhalten und somit zu Unterschieden im Füllverhalten führen [ST17]. [Ber00] beschreibt zum Beispiel eine höhere Orientierung durch eine geringere Viskosität.

Bezüglich der Formfüllung sind insbesondere bei den Phenol-Formaldehydharzen unterschiedliche Angaben in der Literatur zu finden. Bei Betrachtung des Eintrittes der Formmasse in die Kavität werden häufig eine Freistrahlbildung und die Entstehung eines unverdichteten Bereiches beschrieben. Mögliche Ursachen hierfür sind das Fließverhalten der duroplastischen Matrix, der vorhandene hohe Füllstoffgehalt oder die Prozessparameter. Hinsichtlich dieser Prozessparameter können Parallelen zur Thermoplastverarbeitung gezogen werden, da es bei hohen Einspritzgeschwindigkeiten oder ungünstigen Waddickenverhältnissen hier ebenfalls zu einer Freistrahlbildung kommen kann [Jar13, MP05]. Die Freistrahlbildung ist somit eher als Prozessphänomen infolge ungünstiger geometrischer Randbedingungen und nicht als duroplasttypisches Phänomen zu interpretieren [Bus82].

Die Bildung eines unverdichteten Bereiches, welcher sich bei Eintritt in die Kavität bildet und die Faserorientierung beeinflusst, wird von mehreren Autoren beschrieben [Ric69, Bus82, Woe87, Hun92, THi93, STH93, NS94, THK02, Hoe14, Eng15, Ras17]. Allerdings werden unterschiedliche Abhängigkeiten angegeben. Während [Ric69, Bus82, Hun92, NS94, Hoe14] ausschließlich das Auftreten des unverdichteten Bereiches beschreiben, unterscheiden [THi93, STH93, THK02]

die Bildung des unverdichteten Bereiches in Abhängigkeit der verwendeten Füllstoffart. Bei organisch (i. d. R. Holzmehl) gefüllten Formmassen wird die Bildung des unverdichteten Bereiches festgestellt, während dies bei anorganischen (i. d. R. Glasfasern) gefüllten Formmassen nicht der Fall ist. In [Eng15] dagegen wird die Bildung des unverdichteten Bereiches auch bei anorganisch gefüllten Formmassen nachgewiesen. Dabei wird eine Abhängigkeit der Bereichsausbildung von der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und dem Anguss-Kavitätsdickenverhältnis gemessen. Als Begründung dafür werden ausschließlich Vermutungen über ein kompressibles Verhalten (z. B. durch Gase und Kondensationsprodukte) oder über Strangaufweitungseffekte getroffen. Die Annahme eines Kondensationseffektes bestätigt [Bus82]. Die Theorien der Strangaufweitungseffekte bzw. vorhandener Fließanomalien bestätigen [Aur00, HKL11, KSS12], allerdings wird hier ein Wood Plastic Compound (WPC) mit Füllstoffanteilen von 80 Gew.-% und einer Trägermatrix aus Polypropylen (PP) untersucht. Die festgestellten Fließanomalien werden dabei den hohen Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen durch die hohen Füllgrade zugeschrieben. Mit höheren Füllstoffanteilen entsteht ebenfalls ein größerer unverdichteter Bereich [GK88, Eng15]. Zusammengefasst scheinen die Höhe des Füllstoffanteils und die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der duroplastischen Formmasse einen wesentlich höheren Einfluss auf die Ausbildung des unverdichteten Bereiches zu haben als das Fließverhalten der Matrix und die Füllstoffart.

Eine ähnliche Diskrepanz zwischen den gesichteten Literaturstellen ergibt sich hinsichtlich der Ausbildung eines Strömungsprofils. In [THi93, STH93, THK02] wird zwischen organischen und anorganischen Füllstoffen unterschieden, wobei die Organischen zu einer Block-Scherströmung und die Anorganischen zu einer Quellströmung führen. Letztere hat dabei eine Faserorientierung entsprechend dem 3-Schichten-Modell für thermoplastische Kunststoffe zur Folge. Die Block-Scherströmung hingegen führt zu einer Partikelausrichtung quer zur Werkzeugwand in der äußeren Schicht. Die Begründung für die Block-Scherströmung stellt das Vorhandensein eines niederviskosen Schmelzefilms und ein darauf aufbauendes Wandgleiten dar. Für die organisch gefüllten Stoffe bestätigen einige Autoren dieses Block-Scherströmungsverhalten und ein Wandgleiten [Hun92, BVP87, Wei87, Woe87, SK01]. Im Gegensatz dazu nimmt [Ber00] eine Unabhängigkeit des Fließverhaltens von der Füllstoffart an, da er bei organisch und anorganisch gefüllten Systemen ein Wandgleiten detektiert. Des Weiteren wird eine Mischform aus Block-Scher- und Quellströmung beschrieben, wobei die Strömungsart über den Einspritzdruckbedarf ermittelt werden kann. Bei einer Quellströmung nimmt der Druckbedarf aufgrund der effektiven Strömungsquerschnittsverringeringung zu, während sich der Strömungsquerschnitt bei einer Block-Scherströmung nicht verändert. Die Mischform aus einer Block-Scherströmung und einer Quellströmung bestätigt [Eng15], ohne jedoch auf den Einspritzdruckverlauf einzugehen. Zusammengefasst wird eine Blockströmung beschrieben, die vorherrscht, bis genügend Gegendruck aufgebaut wurde und die Formmasse anschließend in einer

Quellströmung weiterfließt, in welcher die Außenschicht aushärtet. Daraus ergibt sich das in Abbildung 8 dargestellte Strömungsprofil.

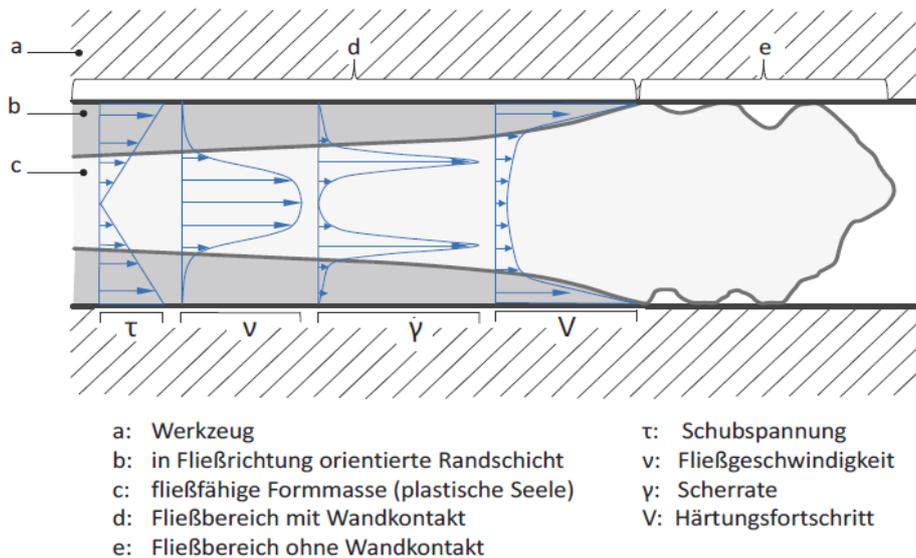


Abbildung 8: Fließbereiche, Schubspannung, Fließgeschwindigkeit, Scherrate und Härtingsfortschritt während des Einspritzens anorganisch hochgefüllter, duroplastischer Formmassen [Eng15]

Der Prozesspunkt, ab dem ein ausreichender Gegendruck aufgebaut ist, kann ebenfalls als Fließgrenze definiert werden, da ab diesem Punkt eine ausreichende Scherung der Formmasse vorhanden ist und sich diese in einem Quellfluss ausbreitet. Die Möglichkeit dieser Fließgrenze beschreiben ebenfalls [TS81, Wei87, Woe87, Fis88, Ras17]. In [Wei87] wird das Fließverhalten in drei Bereiche untergliedert: ein reines Deformationsfließen, ein Fließen mit Gleiten und ein Fließen mit Fließanomalien. Die vorhandene Fließgrenze deutet auf das in Abschnitt 2.1.6 beschriebene Fließverhalten ähnlich einer Bingham-Substanz hin, wobei dieses den hohen Füllstoffgehalten der Formmassen zugeschrieben wird und wahrscheinlich kein Effekt der duroplastischen Matrix ist.

Allgemeine Aussagen der Literatur, dass sich Duroplaste trotz ihrer geringen Kettenlänge strukturviskos verhalten und mit zunehmender Einspritzgeschwindigkeit der Druckerhöhungseffekt abfällt, basieren vermutlich ebenfalls auf Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen [Hun92, THK02]. In [Som08] wird der hochgefüllten Formmasse im Werkzeug eine ausgeprägte Strukturviskosität zugeschrieben, wobei diese durch die enorm unterschiedlichen Scherraten im Werkzeug zu hohen Viskositätsunterschieden über den Fließweg führen kann. Des Weiteren beschreibt [TS81], dass sich die Fließgrenze mit höherer Feuchte und einem höheren Druck zu geringeren Temperaturen verschiebt. Eine Untersuchung dieser Abhängigkeiten soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden.

2.3. Prozess- und Qualitätsunterschiede

2.3.1. Formmassenbedingte Schwankungen

Es gibt eine Vielzahl an Einflussgrößen bzw. Formmassenunterschieden, welche Auswirkungen auf das Fließ-Härtungsverhalten haben. Eine häufig beschriebene Variationsgröße ist die **Materialfeuchte**, welche sich u. a. durch die Lagerung in nicht diffusionsdichten PE-Säcken verändern kann [TS81]. Je höher der Harzanteil, desto höher ist dabei die mögliche Feuchteaufnahme [Ung74]. Bei der Untersuchung von phenolharzgebundenen Schleifscheiben wurde ebenfalls die Wirkung des Wassers im Interphase zwischen der Matrix und den Füllstoffen detektiert [Sta08]. Prinzipiell enthalten duroplastische Formmassen eine gewisse Grundfeuchte, die u. a. zur Einstellung des Fließverhaltens benötigt wird. Die Materialfeuchten für organisch gefüllte Formmassen liegen zwischen 2,5 % und 5 % mit einem Idealwert von 3 % [Sch73, Los73, NDT81, Sch93, Hol95, HSH95, Rat00, SK01, THK02]. Eine höhere Materialfeuchte führt allgemein zu einem schnelleren Erweichen der Formmasse und zu einer gesteigerten Fließfähigkeit [Eic73, Sch73, Fis88, THK80, TS81, Bus82, WEI87, Sch96, Poe06, Hoe14]. Eine Quantifizierung wird von [BBH86] mit einer Viskositätsverringerung um bis zu 40 % und von [Eic73] mit einer Verringerung des minimalen Drehmoments am Messknetter um 90 % vorgenommen. Diese Viskositätsverringerung entsteht durch eine Einlagerung der Wassermoleküle im freien Volumen, wodurch die inneren Bindungskräfte verringert werden. Die Auswirkungen sind insbesondere im unteren Scherratenbereich zu detektieren [JM04].

Neben dem Einfluss der Feuchte auf die Fließfähigkeit ist deren Einfluss auf die Reaktivität ein vieldiskutierter Punkt in der Literatur. Die Quellen [DAH69, Sch73, Sch93] beschreiben eine längere Verweilzeit in der plastischen Phase mit einem höheren Feuchtegehalt. Dies kann durch eine geringere Schererwärmung infolge der geringeren Viskosität oder mit einer geringeren Reaktivität als solcher begründet werden. Außerdem wird in [DAH69] eine geringere Härtungsgeschwindigkeit bei höherer Feuchte angegeben. Konträr dazu beschreiben einige Autoren, dass der Wassergehalt keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt [Sch73, Sch93, Rat00]. Gleichzeitig gibt es Studien, die eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer höheren Materialfeuchte feststellen und dies mit einer Senkung der notwendigen Aktivierungsenergie durch die schnellere Ausspaltung des Hexa in niedermolekulare, sehr reaktionsfähige Proben erklären [TSS78, THK80, WRC94, Poe06].

Hinsichtlich der Beurteilung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Feuchte ergibt sich in der Literatur ein einheitlicheres Bild. Eine erhöhte Materialfeuchte etwa führt zu einer höheren Werkstoffschwindung [Teu69, BM73, Eic73, Beh75, NDT81, Bar83, Sch93, Rat00, Hoe14, MHH15]. Des Weiteren führt sie zu

- einem geringeren T_g [Rat00, Sta08],
- einer gesteigerten Durchschlagsfestigkeit [Los73],
- einer erhöhten Porosität bzw. einer geringeren Netzwerkdicke [Los73, Beh75, Rat00, Kno16],
- einer geringeren Werkstoffhärte, einer geringeren Werkstoffdämpfung und einem höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten [Ung74] sowie zu
- einer verringerten Biegefestigkeit [Rat00, Sta08, Hoe14, Kno16].

Durch eine erhöhte Materialfeuchte unbeeinflusst sind

- die Materialsteifigkeit [Hol95, HSH95],
- die Schlagzähigkeit [Kno16] und
- die Zugfestigkeit [Hoe14K].

Hinsichtlich der Auswirkungen der Materialfeuchte auf die Verarbeitungsprozesse liegen nur wenige Untersuchungen vor. Unter anderem führt höhere Materialfeuchte zu einem geringeren Einspritzdruck und in Abhängigkeit des Umschaltkriteriums ebenfalls zu einem geringeren maximalen Forminnendruck [NDT81, Hoe14, MHH15]. Des Weiteren wurden in einer studentischen Untersuchung ein längerer Fließweg und ein geringeres Plastifizierdrehmoment detektiert [Kno16]. Zusammengefasst führt ein höherer Feuchtegehalte zu höheren Prozessschwankungen [Los73, WB89, MHH15], wobei der Einfluss der Feuchte bei einem niedrigeren Vorkondensationsgrad geringer ist [THK80].

Dieser **Vorkondensationsgrad** bzw. die Vorvernetzung finden während des in Kapitel 2.1.4 beschriebenen Herstellungsprozesses statt. Der Kondensationsgrad kann über die Temperatur- und Scherbedingungen während der Herstellung beeinflusst werden. Bei dieser Vorpolymerisierung bilden sich Makromoleküle mit einer mittleren Molmasse. Der Grad dieser Molekülvergrößerung hat Einfluss auf die Material- und Verarbeitungseigenschaften des Werkstoffs [Bau 64, Rhe73, BB88, Sch93, NS94, GKP00, FS06, LSR07, Kai11]. Der Vorkondensationsgrad kann dabei bis zu 15 % betragen [Ber00]. Die Formmassen werden in diesem Zusammenhang häufig als harte bis weiche Formmassen beschrieben. Harte Formmassen weisen einen höheren Vorkondensationsgrad auf und besitzen somit einen höheren Fließwiderstand [BM73, Kam74, TS81, BHJ94, SCJ98, SK01]. Abbildung 9 zeigt den Fließweg unterschiedlicher Formmassen in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei die extraweichen Formmassen die längsten Fließwege zeigen und somit ein großes Prozessfenster aufweisen [Mes65]. Dadurch sind u. a. längere Verweilzeiten in der plastischen Phase möglich [Sch73, Sch93].

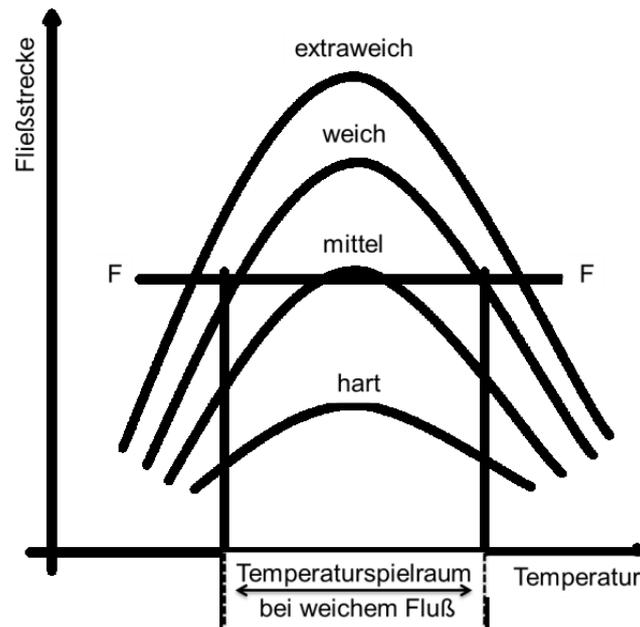


Abbildung 9: Fließweglänge von Formmassen mit unterschiedlichem Vorkondensationsgrad in Abhängigkeit der Temperatur [SK01]

Gleichzeitig führt ein geringer Vorkondensationsgrad zu einer geringeren Härtungsgeschwindigkeit bzw. einer längeren Härtungszeit [Mes65, Dah69, Sch93, NS94]. Bei einem geringeren Vorkondensationsgrad wird dabei eine höhere Aktivierungsenergie für die chemische Reaktion benötigt [Wei87]. Ein höherer Kondensationsgrad führt zwar zu einer geringeren Materialschwindung [Bar83], doch verschlechtern sich auch die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs [BM73]. Zusätzlich können bei einem zu hohen Vorkondensationsgrad poröse Stellen im Werkzeug entstehen [Mes65].

Eine weitere Unsicherheitsgröße bezüglich der Formmassenqualität liegt im **Härtergehalt** (i. d. R. Hexa) der Novolak-Formmassen. Die verwendeten Hexa-Gehalte werden dabei zwischen 6 % bis 15 % angegeben, wobei hinsichtlich möglicher Anteile bis zu 15 % ein Anstieg der Wärmeformbeständigkeit gemessen werden kann bzw. diese bei höheren Anteilen absinkt [BM73, Poe06, Sta08]. Die Quellen [Hol95, HSH95, GKP00, Rat00] quantifizieren den optimalen Härtergehalt mit Blick auf die mechanischen Eigenschaften auf 20 %. In Abbildung 10 ist die Härtungsenthalpie in Abhängigkeit des Hexa-Gehaltes aufgeführt. Bis zu einem Anteil von ca. 14 % ist dabei ein linearer Anstieg der Härtungsenthalpie und anschließend bis ca. 26 % ein degressiver Zusammenhang zwischen Härtungsenthalpie und Hexa-Gehalt zu detektieren. Die Ermittlung eines solchen Zusammenhangs ist durch DSC-Untersuchungen möglich [BB88, Ben00, WE99].

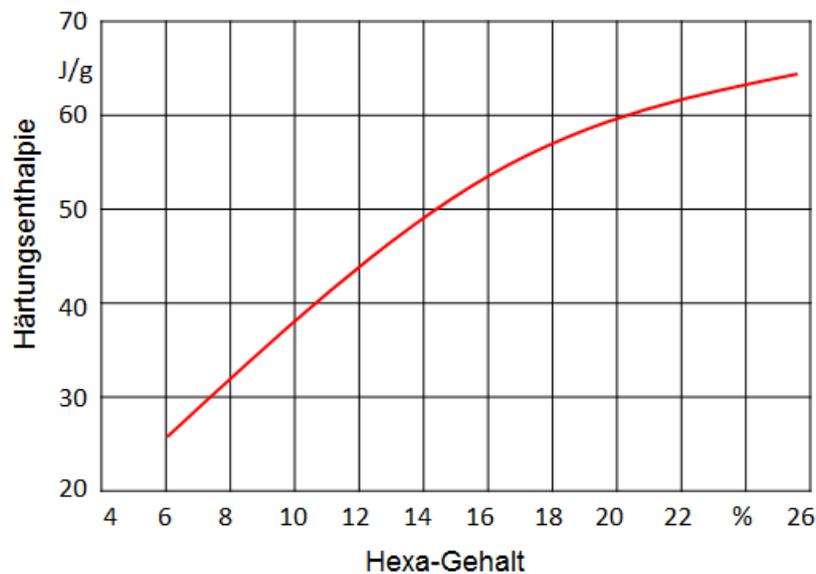


Abbildung 10: Härtungsenthalpie in Abhängigkeit des Hexa-Gehalt [BB88]

Zusammengefasst führt eine erhöhte Härterkonzentration zu

- einer Erhöhung der Zeit bis zum Viskositätsminimum und -maximum [DIL83, GKP00],
- einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. einer Erhöhung der Aushärtezeit und einer Erhöhung der Vernetzungsdichte [GKP00, Poe06, Rat00, Tod17],
- einer Erhöhung des Tg [WE99, Rat00, Sta08] und
- einer Erhöhung der Festigkeit und Steifigkeit [WE99, Sta08].

Hinsichtlich der Reaktionsstarttemperatur sind unterschiedliche Aussagen in der Literatur vorhanden. In [Rat00] wird beschrieben, dass kein Einfluss vorliegt. Hingegen wird in [GKP00] beschrieben, dass eine höhere Reaktionsstarttemperatur mit höherem Härtergehalt vorliegt. Bei einem zu hohen Härteranteil wird keine Beeinflussung der Härtung, aber ein Einfluss auf die resultierende Netzwerkdicke beschrieben. Das Hexa zerfällt über eine Kondensationsreaktion – somit wirkt der überschüssige Härter als Treibmittel und liegt ungebunden im Netzwerk vor, wodurch die Anzahl an Fehlstellen im Material steigt [Tod17].

Zusätzlich zu den eben beschriebenen Haupteinflussgrößen gibt es weitere in der Literatur beschriebene Punkte, welche Einfluss auf die Verarbeitung und Endigenschaften duroplastischer Formmassen besitzen. Zum Beispiel führt eine Erhöhung der **Füllstoffanteile** zu einer Erhöhung der Viskosität durch erhöhte WW (s. Abschnitt 2.1.6) [Aur00, DKI11]. Eine Erhöhung des Glasfaseranteils resultiert in einer Erhöhung der Temperaturleitfähigkeit der Formmasse, welche im Zusam-

menhang mit den Prozesstemperaturen und den Prozessgeschwindigkeiten beachtet werden muss [Woe87, Rat00]. Die Füllstoffanteile haben jedoch keinen Einfluss auf die Reaktion [THI80]. Außerdem muss einer Formmasse mit einem höheren Füllstoffanteil in der Plastifizierung eine größere Menge an Energie in Form von mechanischer Arbeit zugeführt werden [Dah69]. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften muss zwischen organischen (i. d. R. Holzmehl) und anorganischen (i. d. R. Glas) Füllstoffen unterschieden werden. Ein höherer Holzmehlanteil führt zu einer Steigerung der Schlagzähigkeit [Ung74] und ein höherer anorganischer Füllstoffgehalt zu einer Verringerung der Schlagzähigkeit [Klo96]. Ebenfalls resultiert die Zunahme des Holzmehlanteils in einer verbesserten Kriechdehnung, während die Erhöhung eines Gesteinsmehlanteils zu deren Abnahme führt [KB80]. Im Allgemeinen kommt es zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch Zugabe der Verstärkungsstoffanteile [Ung74, BK76, Sch93].

Eine weitere Einflussgröße liegt in der Einheitlichkeit der **Korngrößen bzw. Korngrößenverteilungen**, welche Grundvoraussetzung für eine einheitliche Verarbeitungsqualität ist. So führen Unterschiede immer zu einer Veränderung der Schmelzzeiten und der Schmelzeshomogenitäten infolge unterschiedlicher Schneckendurchsätze, Reibungskoeffizienten und Wärmeleitungskoeffizienten [Wor96, Hel10]. Ein hoher Staubanteil in den duroplastischen Formmassen hat dabei eine verbesserte Dosierbarkeit der Formmassen, aber ein schlechteres Einzugsverhalten in die Plastifizierung zur Folge [Dah69]. Mit groben Füllstoffen gefüllte Formmassen haben in diesem Zusammenhang immer eine niedrigere Viskosität als mit feinen Füllstoffen gefüllte Formmassen [Klo96]. Des Weiteren ergeben kleinere Holzmehlkorngrößen bessere mechanische Eigenschaften und bessere Bauteiloberflächen [BM73, BK76].

Die Fließfähigkeit der Formmasse ist zudem direkt abhängig von den verwendeten **inneren und äußeren Gleitmitteln** sowie deren Anteilen. Die inneren Gleitmittel erhöhen u. a. die Fließfähigkeit bei konstanter Temperatur [Bon09]. Die äußeren Gleitmittel verringern die Reibung, erhöhen die Gleitfähigkeit und verbessern die Trennung von Oberflächen [MD69, DGH04, Bon09]. Die Gleitmittel besitzen keinen Einfluss auf die Reaktion [MD69, BB88].

2.3.2. Einfluss der Spritzgussprozessparameter

Neben den beschriebenen Unterschieden im Formmassenzustand haben Prozess- und Umgebungsgrößen einen Einfluss auf die Bauteilqualität. Hierzu gehören u. a. Einspritzgeschwindigkeit, Temperierungsänderung, Umgebungstemperatur, Luftfeuchtigkeit und Verschleiß [ST17, SE15]. Im Folgenden wird auf einige dieser Einflussgrößen eingegangen und deren Auswirkungen auf den Formmassenzustand werden beschrieben.

Eine höhere **Plastifizierdrehzahl** führt zu einer höheren Massetemperatur, wobei sich dieser Einfluss mit längerer Verweilzeit in der Plastifizierung verringert [Ber00]. Die erhöhte Massetemperatur führt zu einer geringeren Viskosität, dadurch sinkt der notwendige hydraulische Einspritzdruck [SKZ17, Hoe14]. Aus diesem Zusammenhang resultiert wiederum eine Abnahme der Biegefestigkeit, wobei diese mit einer Zerstörung der Füllstoffe, einer Anisotropie, einer fehlenden Homogenisierung oder einem zu starken Rückfluss begründet wird [Hoe14]. Unabhängig von der Plastifizierdrehzahl führt eine gesteigerte **Verweilzeit** zu einem geringfügig höheren Einspritzdruck [Ber00, Klo96].

Bei der Betrachtung der **Dosiermengen** können durch eine Steigerung der Dosiermenge schwankende mechanische Eigenschaften aufgrund der inhomogenen Temperatur und des inhomogenen Staudrucks entstehen [Ric69]. Gleichzeitig wurde durch den größeren Anteil an nicht aufgeschmolzenem Material eine höhere Massetemperatur und ein höherer hydraulischer Einspritzdruck ermittelt. Eine weitere Einflussgröße in der Plastifizierung ist die **Zylindertemperatur**, welche einen geringen Einfluss auf die Formfüllung besitzt [Bus82, Hoe14]. Zudem wird beschrieben, dass eine Zylindertemperatur größer als 100°C zu einer Wasserverdampfung und somit zu einem Viskositätsanstieg führt [THK02]. Eine Abhängigkeit des **Plastifizierdrehmoments** von der Viskosität der Formmasse beschreibt [Hun92], ohne diese jedoch zu quantifizieren oder näher zu spezifizieren.

Eine signifikante Einflussgröße in der Plastifizierung stellt der **Staudruck** dar. Eine Erhöhung des Staudrucks führt u. a. zu einer höheren Massetemperatur, welche in einer geringeren Viskosität, einer verbesserten Druckübertragung und einer geringeren Zykluszeit resultiert. Weitere Folgen sind eine höhere Homogenität, eine höhere Verdichtung, eine bessere Entlüftung und ein geringerer Verschleiß. Durch die längere Plastifizierzeit und die höheren Materialbelastungen steigt jedoch gleichzeitig die Gefahr der vorzeitigen Aushärtung in der Plastifizierung und der Faserschädigung [Thi93, STH93, Ber00, SK01, THK02, Hoe14]. Hinsichtlich der Auswirkungen des Staudrucks auf die mechanischen Eigenschaften gibt es unterschiedliche Literaturangaben. In [SK01] werden höhere Staudrücke mit einer höheren Materialschwindung verbunden. In [Hoe14] konnten zwar keine Einflüsse auf die Zug- und Biegefestigkeiten detektiert werden, doch wird eine Verringerung der Standardabweichungen und somit eine Erhöhung der Prozessreproduzierbarkeit durch einen höheren Staudruck beschrieben.

Der **Düsendurchmesser** stellt eine weitere Einflussgröße für den Spritzguss von duroplastischen Formmassen dar. Ein geringerer Durchmesser führt dabei zu einer höheren Massetemperatur, einem höheren Druckbedarf und einer gesteigerten

Rückströmung [Hun92, Hoe14]. Eine weitere konstruktive Größe ist die **Fließkanalhöhe (Bauteildicke)**. Eine Erhöhung des Kanals führt zu höheren Randschichtdicken, in welchen die Fasern in Fließrichtung orientiert sind. Über den **Fließweg** kommt es zu einer Abnahme der Randschichtdicke, welche mit Härtungseffekten begründet wird [Eng15]. Das sich ergebende Strömungsprofil zeigt einen geringeren Druckbedarf bei großen Fließkanalhöhen [THB90].

Des Weiteren soll die **Düsenanlagezeit** minimiert werden, um eine zu weit fortschreitende Aushärtung in der Maschinendüse in dieser Zeit zu vermeiden [Sch93]. Hinsichtlich der weiteren Prozessparameter soll in Bezug auf den Nachdruck ausschließlich eine ausreichend lange **Nachdruckzeit** zur ‚Versiegelung‘ des Angusses und zur Vermeidung des Rückflusses beschrieben werden. Die Wirkung des Nachdrucks nimmt dabei über die Fließweglänge signifikant ab [Hoe14].

Aus einer höheren **Werkzeugtemperatur** resultiert ein geringerer Einspritzdruck [Rhe73, Hoe14]. Dies wird mit der geringeren Schmelzeviskosität bei höheren Temperaturen erklärt [Kam74, Rat00]. Zudem kann eine größere Schwindung mit der Temperaturerhöhung ermittelt werden. Diese wird teilweise mit einem erhöhten Austrieb [Ric69] und teilweise mit einer höheren Netzwerkdicke begründet [Beh75]. Auch kann mit einer höheren Werkzeugtemperatur eine höhere Vernetzungsgeschwindigkeit erreicht werden [Ber00, Rat00, Poe06, Tre12, Kue15]. Andere Studien zeigen jedoch, dass Unterschiede von $\pm 25^\circ\text{C}$ in der Werkzeugtemperatur keine Auswirkungen auf den Vernetzungsgrad haben, da es zu einer Nachreaktion bei der Entnahme aus dem heißen Werkzeug kommt [Klo96, Tre12]. Die Höhe der Werkzeugtemperatur zeigt keinen Einfluss auf das Formfüllverhalten [GK88].

Hinsichtlich der Wirkung der Einspritzgeschwindigkeit gibt es gegenteilige Annahmen. Zum einen wird beschrieben, dass eine höhere **Einspritzgeschwindigkeit** zu einem geringeren hydraulischen Einspritzdruck führt. Dieser resultiert aus dem höheren Volumenstrom, welcher eine höhere Scherung bewirkt. Diese wiederum führt zu einer höheren Dissipationserwärmung, welche die Massetemperatur steigert und somit die Viskosität senkt. Die Massetemperatur kann dabei um bis zu 15 K erhöht werden [Ber00]. Weitere Veröffentlichungen korrelieren mit einer steigenden Einspritzgeschwindigkeit ebenfalls höhere Massetemperaturen, aber gleichzeitig steigende Einspritzdrücke, ohne diese werkstofftechnisch zu begründen [Thi93, STH93, MP05, THK02, Hoe14]. In [Bus82] werden sogar Massetemperaturerhöhungen beschrieben, die einen Wärmefluss in das Werkzeug zur Folge haben, ohne diesen jedoch zu quantifizieren. In [NS94, THK02] wird ausschließlich angenommen, dass eine höhere Einspritzgeschwindigkeit zu einer geringeren Viskosität, einer besseren Druckübertragung über den Fließweg und weniger Rückfluss führt. Des Weiteren können zu hohe Einspritzgeschwindigkeiten zu einer Materialschädigung und zu Druckspitzen im Prozess führen [SCJ98].

Eine grundsätzliche Fragestellung bei der Spritzgussverarbeitung von duroplastischen Formmassen ist der Zeitpunkt des Beginns der Reaktion. Einige Autoren beschreiben, dass während der Formfüllung keine Aushärtung einsetzt [Wei87, Hun92, Rat00], während andere insbesondere bei einer langsamen Formfüllung und einer hohen Werkzeugtemperatur bereits einen Beginn der Aushärtung während der Formfüllung detektieren [BVP87, SCJ98, TH94, THK02, Ras17].

2.3.3. Auswirkungen der Verarbeitung auf die Formteilqualität

Zur Beurteilung der Formteilqualität wird häufig der Forminnendruck genutzt. Aufgrund dessen wird in der Folge auf die Wirkung der Prozessparameter, die den Forminnendruck beeinflussen, und deren Zusammenhang mit der Bauteilqualität eingegangen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um die Einspritzgeschwindigkeit und die Werkzeugtemperatur. Zum Beispiel können mit höheren Werkzeugtemperaturen höhere Werkzeuginnendrucke und geringere Werkzeuginnendruckverluste über den Fließweg detektiert werden [Ric69, Bus82, Wei87, Sch93]. Gleichzeitig konnte [Hoe14] eine Steigerung der Biegefestigkeit und eine Verringerung der Zugfestigkeit mit höherer Werkzeugtemperatur bestimmen. Dies wird mit Orientierungseinflüssen infolge der Veränderung des niederviskosen Gleitfilmes begründet. Im Gegensatz dazu stellte [Eng15] eine größere Randschichtdicke mit in Fließrichtung orientierten Fasern bei höheren Werkzeugtemperaturen fest, ohne systematische Zusammenhänge mit den mechanischen Eigenschaften zu beschreiben. Eine Begründung hierfür kann im komplexen Fließverhalten liegen, welches in Abschnitt 2.2.3 beschrieben wird. In [THK02] wird zwischen Massen mit Block-Scherströmung und Massen mit Quellströmung unterschieden. Mit höheren Werkzeugtemperaturen werden bei quellströmenden Massen eine höhere Klebeneigung wie auch Aushärtung der Randschicht bzw. bei Massen mit Block-Scherströmung ein Verlust der Wandhaftung und Gleiteffekte beschrieben.

Mit einer Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit können kleinere Randschichtdicken detektiert werden [SCJ98, Eng15]. Bei der Betrachtung des Forminnendrucks gibt es widersprüchliche Aussagen, ob die Forminnendrucke mit steigender Einspritzgeschwindigkeit zunehmen [TH94, THK02, Hoe14], abnehmen [Cor11] oder sich keine systematischen Zusammenhänge ergeben [Hun92, Ber00].

Die unterschiedlichen Erkenntnisse und Schlussfolgerungen hinsichtlich der Abhängigkeit des Forminnendrucks von den Prozessgrößen zeigen die Komplexität der Thematik. Der Forminnendruck ist von zahlreichen Einflussfaktoren abhängig, zum Beispiel vom Formflusswiderstand (Füllgrad, innere Scherung, Werkzeugwandreibung), dem Formspaltwiderstand (Entlüftung), dem übertragenen Nachdruck, der thermischen Expansion (Dilatation), der Reaktionsschwindigkeit und

dem Austrieb (dynamische Kompression) [DAL69, FIS88, THK02]. Durch diese Vielzahl an Einflussgrößen kann eine auftretende Instabilität in der Regel nicht direkt einer Größe zugeordnet werden und wird häufig mit allgemeinen Materialinhomogenitäten begründet [Sch93, BPV87]. Dennoch geben einige Autoren Hinweise zur Beurteilung der Bauteilqualität anhand der Forminnendruckverläufe. So können die Viskosität (Forminnendruckmaximum), die Formmassendichte und die Materialschwindung als Spritzgussprozessregelgrößen mit einem Forminnendrucksensor ermittelt werden [Cor11]. Mit einem höheren Forminnendruck und einem höheren Vernetzungsgrad (z. B. durch eine längere Zykluszeit) kann eine höhere Werkstoffdichte detektiert werden, wodurch sich die Schwankungen der mechanischen Eigenschaften verringern [Wei87]. Dabei wird ebenfalls beschrieben, dass bei einem geringeren Forminnendruck eine längere Aushärtezeit benötigt ist. Trotzdem verbleiben mehr ungebundene Kondensationsprodukte in der Probe, welche die Formteilqualität senken [TSS78, Kue15]. Eine Aufstellung der Wirkung der Prozessparameter auf verschiedene Aspekte der Bauteilqualität ist in Abbildung 11 dargestellt, wobei keine Quantifizierung, sondern ausschließlich die Wirkrichtung und deren Auswirkungshöhe beschrieben wird [Sch93].

	Schwindung	mechanische Eigenschaften	Wasseraufnahme	elektrische Eigenschaften
Härtezeit-Erhöhung	↓	—	↑	↓
Werkzeugtemperatur-Erhöhung	↑	—	↑	↓
Einspritzdruck-Erhöhung	↓	—	—	—
Einspritzgeschwindigkeits-Erhöhung	↑	—	—	↓
Nachdruck-Erhöhung	↓	—	—	—
Nachdruckzeit-Erhöhung	↓	—	—	—
Fluß-Erhöhung	↑	↓	↑	↓
	↓ starker Einfluß	↓ Einfluß	— kaum Einfluß	

Abbildung 11: Auswirkungen von Prozess- und Werkstoffgrößen auf Schwindung, mechanische Eigenschaften, Wasseraufnahme und elektrische Eigenschaften [Sch93]

Ergänzend werden weitere Erkenntnisse aufgeführt. Eine höhere Werkzeugtemperatur führt zum Beispiel zu einem höheren Tg, da während der Vernetzung eine höhere Molekülbeweglichkeit vorliegt und diese zu einer höheren resultierenden

Netzwerkdichte führt [SN77]. Des Weiteren kann ein leichter Anstieg der Martenshärte mit höherer Werkzeugtemperatur detektiert werden [SN76], welcher mit dem höheren Vernetzungsgrad zu korrelieren ist.

Grundlegend kann die Aussage getroffen werden, dass sich die Höhe der Einflüsse der Prozessparameter auf die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Harzbasis ändert [Wei87]. Aufgrund dessen ist es notwendig, die Strukturbildungsprozesse im Werkzeug mit dem Ziel der Generierung allgemeingültiger Zusammenhänge zu untersuchen.

2.4. Prozessdatenermittlung an duroplastischen Formmassen

2.4.1. Messdatenerfassung im Spritzgussprozess

Einige Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verarbeitung einer duroplastischen Formmasse nicht früher als nach 100 Schuss ein thermisches Gleichgewicht vorhanden ist und deshalb erst ab diesem Punkt eine reproduzierbare Messdatenerfassung möglich wird [Sch93]. Eine Messdatenerfassung kann dabei offline, atline, online und inline geschehen. An dieser Stelle werden einige Inline-Methoden beschrieben. Der Fokus liegt dabei auf Methoden zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften, welche von den verarbeitenden Unternehmen als wichtigste Kenngröße angesehen werden [HA11]. Dabei wird die Spritzgussmaschine selbst als Inline-Messsystem genutzt.

Spritzgussmaschine

In der Thermoplastverarbeitung ist die Nutzung der Spritzgussmaschine für die indirekte In-Line-Messung, insbesondere in der Forschung und Entwicklung, bereits Stand der Technik. Aufbauend auf diesen In-Line-Messungen wurden industrielle Prozessregelungskonzepte von nahezu allen Spritzgussmaschinenherstellern umgesetzt. Die Firma Krauss Maffei etwa vertreibt diese Regelung unter der Bezeichnung Automatic Process Control (APC), wobei die Grundlagen dafür in den Arbeiten von [Sch09, Ebe14] entwickelt wurden. Das Ziel ist die Ermittlung von Rohstoffschwankungen durch die Maschine anhand von Kennzahlen während der Plastifizierung und die entsprechende automatische Regelung des Nachdrucks bzw. des Einspritzdruckprofils. Dabei werden u. a. das Schließverhalten der Rückstromsperre, die veränderlichen Drehmomente in der Einspritz- und Dosierphase und die Einspritzdrücke gemessen. Es ergibt sich eine direkte Abhängigkeit von den Prozessparametern (u. a. Staudruck sowie Drehzahl) und der Viskosität des Polymers. Es kann ein viskositätsabhängiges Schließverhalten der Rückstromsperre und ein Einfluss auf das Drehmoment in der Einspritzphase

detektiert werden. Für die Prozessregelung wird eine Fließzahl (viskositätsabhängiger Druckgradient) außerhalb der Einlauf- und Auslaufdruckverluste gebildet. Abschließend wird beschrieben, dass sich verfahrensbedingt bei einem Viskositätswechsel bauteilübergreifend keine gleichbleibenden Prozessbedingungen herbeiführen lassen, aber alle viskositätsbedingten Prozesseinflüsse vor der Kavität lassen sich durch ein Regelungskonzept in Abhängigkeit des viskositätsabhängigen Druckgradienten in der Kavität regeln. [Sch09, Ebe14]

Teilweise sind rein maschinentechnisch bei der Verarbeitung von rieselfähigen duroplastischer Formmassen einige Parameter nicht aufzunehmen, u. a. Schließverhalten der Rückstromsperre und das Drehmoment in der Einspritzphase. Allerdings reagiert das Plastifizierdrehmoment auf Viskositätsschwankungen und der Einspritzdruckbedarf steigt bei höherer Viskosität. Bereits 1988 stellte [Fis88] einen Prozessregelungsalgorithmus für die Formmasse PF31 vor. Dieser beinhaltete die viskositätsabhängige Umschaltung in Abhängigkeit des Schneckendrehmoments in der Dosierphase und des Einspritzdruckes. Mittels eines Forminnendruckensors wurde die Qualität überwacht und ein exemplarischer Nachweis der Funktionalität erfolgte am Bauteilgewicht. Eine industrielle Umsetzung des Konzepts ist jedoch nicht bekannt. Die Thematik wurde 2015 erneut aufgenommen und erste Versuche zeigten, dass die Fließzahl die Fließfähigkeit und die Reaktivität des Duroplasts gut abbildet [ST17, SE15]. Des Weiteren wird in einem Artikel die Implementierung von Druck- und Temperatursensoren in die Plastifizierung und die Aufnahme des Drehmoments über den Hydraulikmotor beschrieben. Als Ergebnisse wird allerdings ausschließlich ein ansteigender Massedruck durch eine fehlende Rezepturkomponente vorgestellt [LWS16]. Weitere Messergebnisse sind nicht öffentlich zugänglich. Zusammengefasst sind erste Ansatzpunkte für die Datenerfassung während des Verarbeitungsprozesses von duroplastischen Formmassen an einer Spritzgussmaschine bekannt und deren prinzipielle Eignung ist verifiziert. Zudem wurde für die holzmehlgefüllte Formmasse PF31 ein Regelungskonzept durch Variation des Umschaltpunktes beschrieben. Eine Korrelation der Maschinendaten mit aufgenommenen Sensorsignalen aus dem Werkzeug, Sensorsignalen über den Fließweg und weiteren Sensordaten ist nicht bekannt.

Im Spritzgusswerkzeug

Für die Detektion des Formmassenzustands im Spritzgusswerkzeug steht eine große Auswahl an Sensorik zur Verfügung [HA11]. Häufig wird dabei die elektrische Messung eingesetzt. Bei polykondensierenden Formmassen (z. B. Phenol-Formaldehydharze) führen die Abspaltungsprodukte zu einer Verfälschung der Messsignale und es ist somit keine zuverlässige Aushärtungskontrolle möglich [Bur88, Els92, Hol95, HSH95, KDS98].

Aufgrund dessen wurde ein Ultraschallmesssystem für die Online-Kontrolle des Aushärtungsprozesses entwickelt und dessen Sensitivität insbesondere in Bezug

auf Chargenschwankungen nachgewiesen [KDS98, DS01, DSB07, Rat00, SBH05, SK08, Sta10, HA11]. Ein Ultraschallsignal ist allerdings nur bei einer vollständig gefüllten Kavität mit ausreichendem Wandkontakt und einem entsprechenden Forminnendruck zu detektieren. Die Beurteilung des Fließverhaltens und somit des Werkstoffzustands ist folglich nur indirekt und nach Beendigung der Füllphase möglich. Als weitere Online-Methode kann die Messung des hydraulischen Einspritzdrucks und/oder des wirkenden Forminnendrucks genannt werden. Auf einige Abhängigkeiten des hydraulischen Einspritzdruckes, der als Maß für das Füllverhalten definiert werden kann, wurde in Abschnitt 2.3.2 eingegangen [Ber00, Tre12]. In vielen Veröffentlichungen wurde an den maximalen Forminnendruck der Formmassenzustand in Abhängigkeit der Prozessparameter detektiert und die Abhängigkeiten wurden beschrieben. In Abschnitt 2.3.3 wurden die vorhandenen Veröffentlichungen aufgeführt und das Fehlerpotenzial aufgezeigt. Neben den maximalen Forminnendruckwerten kann der Verlauf des Forminnendrucks Aufschluss über Charakteristika der Formmasse geben. So kann u. a. das Fließverhalten ermittelt werden [Sch93]. Erstmals beschreibt dies [Bus82], indem er den Druckverlust zum Hydraulikdruck bzw. den Druckanstieg im Angusskanal für die Ermittlung der Fließfähigkeit nutzt. Dabei wird die in 2.3.3 beschriebene Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur berücksichtigt. Zusätzlich kann über die Druckverluste zwischen zwei Forminnendrucksensoren eine Viskosität berechnet werden. Für thermoplastische Kunststoffe gibt es hierzu eine Vielzahl an Veröffentlichungen, in welchen für die Untersuchungen u. a. eine Rheometerdüse eingesetzt wird [Ebe14, ZSF16]. Die kinematische Viskosität (η) ergibt sich in Abhängigkeit der Wandschubspannung (τ) und der Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

Aus den Druckverlusten (ΔP) kann nun in Abhängigkeit der Fließkanalhöhe (a) und dem Sensorabstand (l) die Schubspannung errechnet werden.

$$\tau = \frac{\Delta P * a}{l * 2} \quad (4)$$

Die Scherrate ergibt sich wiederum aus dem Volumenstrom im Werkzeug und dem Fließkanalquerschnitt. Dabei kann der Volumenstrom über die Fließgeschwindigkeit zwischen den beiden Sensoren und dem Fließkanalquerschnitt berechnet werden. Beim Erreichen der Kavität durch die Schmelze kommt es zu einem drastischen Absinken der Volumenströme, da eine Komprimierung der Schmelze im Spritzgusszylinder aufgrund des erhöhten Fließwiderstandes vor-

liegt [NJP08, NJL10]. Es ergibt sich eine Abhängigkeit der Scherrate von der zeitlichen Differenz (Δt) des Überfließens der Sensoren, der Fließkanalhöhe und dem Sensorabstand.

$$\dot{\gamma} = \frac{6 \cdot l}{\Delta t \cdot a} \quad (5)$$

Zusammengefasst ergibt sich anschließend die Berechnung der Viskosität in Abhängigkeit der zu messenden Parameter Druckdifferenz und Zeitdifferenz (Formel 6).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{a^2 \cdot \Delta P \cdot \Delta t}{12 \cdot l^2} \quad (6)$$

Die Verwendung der Rheometerdüse, die für die Analyse von Thermoplasten eingesetzt wird, ist für duroplastische Werkstoffe nicht Stand der Technik. Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der kinematischen Viskosität unter Nutzung der Formel 6 ist die Messung des Druckanstiegs an einem Forminnendrucksensor, bis die Schmelze den darauffolgenden Schmelzetemperatursensor überfließt. Der Vorteil dieser Methode liegt in den geringeren Sensorkosten und der zusätzlichen Information der Schmelzetemperatur. Mit dem von der Firma Priamus entwickelten Verfahren sollen direkt im Werkzeug Viskositätsveränderungen im Rohmaterial detektiert werden [Mai08, BZ10]. Die Übertragbarkeit dieses Verfahrens auf duroplastische Formmassen ist ebenfalls nicht Stand der Technik. Ausschließlich die Differenzdruckmessung in einem Fließspiralenwerkzeug wurde bereits in einigen Veröffentlichungen zur Ermittlung der Schmelzeviskosität von duroplastischen Formmassen genutzt [MHK92, TH94, MG94]. Hinsichtlich des beschriebenen Fließverhaltens ist zu beachten, dass ein Forminnendruck erst ab der Verdichtungslinie messbar ist [THB90, Hun92, Cor11].

2.4.2. Fließspiralenwerkzeug

Die Ursache für die im Spritzgusswerkzeug gemessenen Schubspannungen sind die an der Grenzfläche der Strömungsschichten wirkenden Kräfte. Die Strömungsschichten werden als zueinander ideal haftend angesehen, wobei an der Kanalwand eine Strömungsgeschwindigkeit von null vorhanden ist, während in der Kanalmitte die maximale Strömungsgeschwindigkeit erreicht wird. Die Höhe der Scherung der einzelnen Schichten zueinander ist die beschriebene Schergeschwindigkeit. Das Gesetz von Hagen und Poiseuille, auf dem Formel 6 aufbaut, gilt nur für newtonsche Flüssigkeiten. Eine Übertragung auf strukturviskose Stoffe ist nur über die Weißenberg-Rabinowitsch-Korrektur zur Ermittlung der wahren Schergeschwindigkeit möglich [PGL95, GS11]. Im Falle des Wandgleitens und des somit vorhandenen flachen Fließprofils ist dieses Korrekturverfahren nicht zwingend nötig und es ergibt sich auch ohne Korrektur ein Fehler von

unter 10 % [CJP05]. In [Wei87] wird der Fehler mit 15 % angegeben, wobei dieser über den kompletten Scherratenbereich konstant ist. Die wahren Viskositäten sind immer niedriger als die nicht korrigierten scheinbaren Viskositäten, da die wahre Scherrate immer größer sein wird als die scheinbare [Sch95, PGL95, CC98, NNO08]. Die Korrektur der Einlauf- und Auslaufdruckverluste nach Bagley muss aufgrund der Differenzdruckmessung im Rechteckquerschnitt ebenfalls nicht durchgeführt werden.

Alle in der Literatur vorhandenen Untersuchungen an einem Fließspiralenwerkzeug wurden an der Formmasse PF31 durchgeführt. Erste Untersuchungen definierten die Abhängigkeit der Fließweglänge von der Massetemperatur und der Werkstoffhomogenisierung, wobei der Staudruck und die Einspritzgeschwindigkeit als Haupteinflussgrößen beschrieben wurden [Ric69]. Weitere Untersuchungen der Formmasse PF31 an einem Fließspiralenwerkzeug präsentierte [Hun92]. In Abbildung 12 sind exemplarische Verlaufskurven der Forminnendrucke und die genutzte offene Fließspirale inklusive der Drucksensorpositionen dargestellt. In den Untersuchungen konnte eine Verringerung der Viskositätsschwankungen detektiert werden, verursacht durch die Gleiteffekte und ein Absinken des Druckgradienten jeweils über den Fließweg. Es wird eine fehlende Systematik der Druckgradienten in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Kanalhöhe beschrieben, wobei dies mit dem komplexen Formfüllverhalten der Formmasse begründet wird.

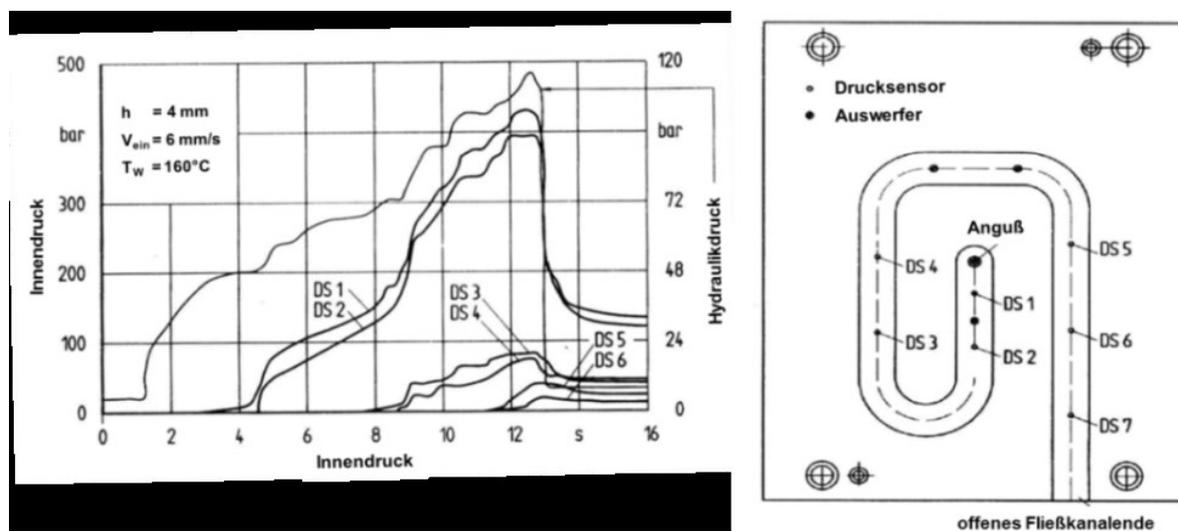


Abbildung 12: Verlauf der Drucksensorsignale (rechts) und Position der Drucksensoren (links) in einem Fließspiralenwerkzeug [Hun92]

In einer weiteren Veröffentlichung [MHK92], in welcher das Werkzeug aus Abbildung 12 verwendet wurde, beschreiben die Autoren den entstehenden porösen Bereich hinter der Fließfront, welcher direkt nach dem Kavitätseintritt entsteht.

Des Weiteren wird zu Beginn der Formfüllung eine sich bildende dünne, nieder-viskose Randschicht beschrieben, welche sich erst bei fortschreitender Formfüllung durch Erwärmung aufbaut und somit zu einem rheologischen Widerstand führt. Eine Viskositätsrechnung wird nicht durchgeführt.

Zusätzlich konnte in den Untersuchungen der Formmasse PF31 bereits detektiert werden, dass eine langsamere Fließgeschwindigkeit zu einem längeren Kontakt mit der Werkzeugwand und somit zu einer höheren Wärmeaufnahme führt. Aus einer resultierenden Steigungsänderung in der Forminnendruckkurve leiten die Autoren eine einsetzende Vernetzung in der Einspritzphase ab. Weiterhin ergibt sich bei hohen Einspritzgeschwindigkeiten und hohen Werkzeugwandtemperaturen ein verstärkter Stick-Slip-Effekt an der Werkzeugwand, welcher ebenfalls mit einer einsetzenden Vernetzung begründet wird und zu inhomogenen Druckverläufen führt. Die höhere Werkzeugwandtemperatur führt zudem zu längeren Einspritzzeiten aufgrund der einsetzenden Vernetzung. Des Weiteren werden mit steigender Werkzeugwandtemperatur ein geringerer Druckverlust und mit zunehmender Fließgeschwindigkeit ein höherer Forminnendruck beschrieben. Beide Effekte werden mit der geringeren Viskosität des Materials begründet [TH94]. Diese wird jedoch nicht berechnet. In [MG94] werden die Druckgradienten exemplarisch an der Formmasse PF31 für die Stoffdatenermittlung an duroplastischen Formmassen erhoben. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen beschreiben die Autoren eine Verbesserung der Datenqualität im Vergleich zum HKR, welches den Druckbedarf durch die Verstopfung der Düsen überschätzt [MG94]. Die Untersuchungen bestätigen mit steigender Werkzeugtemperatur einen geringeren Druckgradienten.

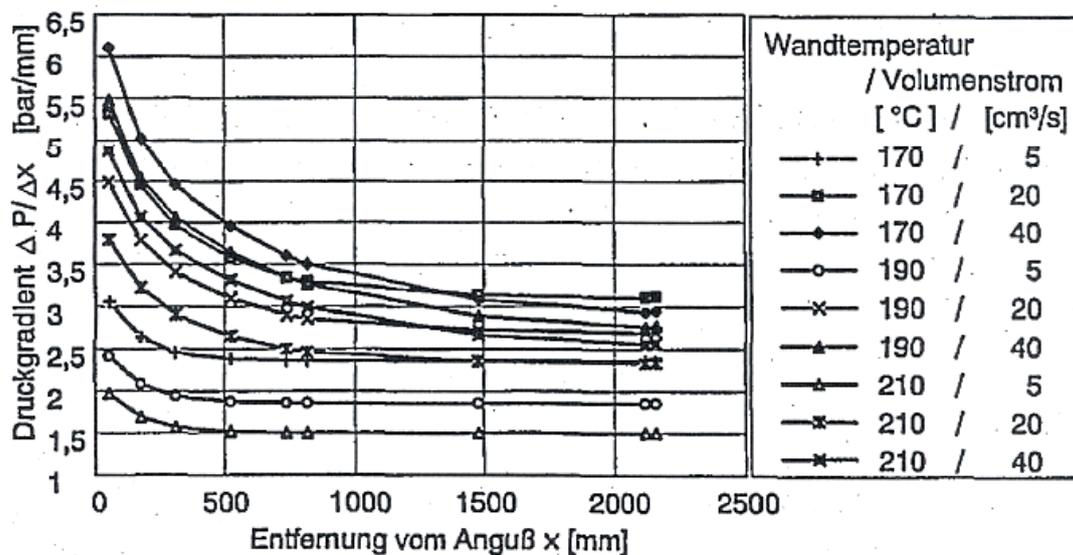


Abbildung 13: Exponentielle Entwicklung des Druckgradienten in einem Fließspiralenwerkzeug [MG94]

Zusätzlich wird eine Steigerung des Druckgradienten mit zunehmender Einspritzgeschwindigkeit detektiert. Es wird ebenfalls eine Erwärmung der Formmasse

PF31 über den Fließweg und somit eine Verringerung der Viskosität beschrieben [MG94]. Bei den berechneten Viskositäten handelt es sich um Mittelwerte, welche als Vergleichswerte genutzt werden. Betrachtet man das Fließprofil, welches in Abschnitt 2.2.3 beschrieben wird, dann ist in der Mitte des Fließkanals eine geringe Scherrate und somit eine hohe Viskosität vorhanden. Im Gegensatz dazu ergibt sich in den Zwischenbereichen infolge der hohen Scherrate eine geringe Viskosität. Diese Viskositätszonen können sich um mehrere Dekaden unterscheiden [Sch95].

Verglichen mit technisch hochbelastbaren Phenolharzen, die einen anorganischen Füllstoffgehalt von bis zu 80 Gew.-% besitzen, ergeben sich unterschiedliche Fließeigenschaften. Aus diesem Grund lassen sich die Erkenntnisse hinsichtlich der Druckgradientenentwicklung bzw. der Abhängigkeiten der scheinbaren Viskositäten nicht hinreichend übertragen. Ein weiterer nicht untersuchter Punkt bei der Verarbeitung duroplastischer Formmassen sind eventuelle Entmischungsvorgänge in der Einspritzphase. Hinsichtlich der Thermoplastverarbeitung beschreibt [KS74] eine Entmischung von einem PP-GF30 an einem Fließspiralenwerkzeug, wodurch im Extremfall am Fließwegende 45 % Fasern und am Fließweganfang 25 % vorhanden sind.

2.5. Offline-Ermittlung des Formmassenzustands

Für die Offline-Ermittlung des Fließ-Härtungsverhaltens von duroplastischen Formmassen steht eine Vielzahl an Untersuchungsverfahren zur Verfügung. Eine ausführliche Aufstellung, Erklärung und Diskussion praktizierter Prüfverfahren ist in [Eng15, Gue98, Sch73, BB88, Sch92, Sch93] zu finden. Weitere Entwicklungen wie die BIP-Methode basieren auf ähnlichen Prinzipien [Kry08]. Die Prüfverfahren erlauben jedoch keine zuverlässige Trennung des Fließ-Härtungsverhaltens in einer Messung. Ein wissenschaftliches Prüfgerät, welches diese Trennung ermöglicht, befindet sich derzeit am Lehrstuhl für Kunststofftechnik der TU Chemnitz in der Verifizierungsphase. Die in dieser Arbeit verwendeten Prüfverfahren dienen u. a. dieser Verifizierung der Ergebnisse. Folgend sollen die Grundlagen zur Bestimmung des Formmassenzustands am Messknetter und am Rotationsrheometer aufgeführt werden.

2.5.1. Messknetter

Beim Messknetertest wird die Formmasse in einem kleinen beheizten Schaufelknetter geprüft. Dabei wird das am Lager des Antriebsmotors auftretende Drehmoment gemessen und gegen die Zeit aufgetragen. Während des Knetprozesses schmilzt die Formmasse zunächst auf, bleibt dann unterschiedlich lange plastisch und härtet anschließend aus. Die Fließkurve stellt die algebraische Summe zweier

entgegengesetzt verlaufender Vorgänge dar. Mit steigender Temperatur verringert sich die Viskosität; gleichzeitig wird die chemische Vernetzung eingeleitet, welche wiederum eine Zunahme der Viskosität bewirkt. Aus diesen beiden Effekten ergibt sich die charakteristische Glockenkurve [MED67, Geo68, Sch73, NFP83]. Dabei ist das minimale Drehmoment ein Maß für die Grundviskosität der Formmasse vor dem Reaktionsbeginn. Bei gegebenem Harzsystem korreliert dieser Wert mit der mittleren Molmasse. Die Verweilzeit (t_v) charakterisiert die Aktivierungsphase des reaktiven Systems und hängt von dem jeweiligen Härteranteil bzw., wenn vorhanden, von dem jeweiligen Beschleunigeranteil ab. Die Reaktionszeit (t_R) charakterisiert einen bestimmten Härtingzustand der Formmasse und kann als Hinweis für die Härtingzeit genutzt werden [SRR89]. Die ermittelten Größen können genutzt werden, um den minimalen Spritzdruck (Drehmomentabfall über Knetkammertemperatur), die Härtingzeit und die Verweilzeit im Zylinder abzuleiten [BW73, Ber00].

Ein in der Literatur vieldiskutierter Punkt ist die Ermittlung von rheologischen Kenngrößen (Viskositäten) aus den Drehmomentkurven. Einige Veröffentlichungen versuchen, über Modellsubstanzen (newtonsche Fluide) und Vergleichsmessungen mit dem HKR feste Geräteparameter für den Messknetter mit den jeweiligen Schaufelgeometrien zu ermitteln bzw. Korrekturparameter für die jeweilige Viskositätsfunktion einzuführen [GP67, BD67, Lee88, MQG96]. Teilweise können gute Korrelationen mit dem HKR erzielt werden, aber es bleibt die Problematik des dreidimensionalen Fließfeldes, in welches dauerhaft Luft eingemischt wird, so dass keine konstanten Fließbedingungen entstehen [MQG96]. Aus diesem Grund ist das Drehmoment ausschließlich als ein relativer Wert im Verhältnis zu einer mittleren Viskosität anzusehen [Sch95]. Für duroplastische Formmassen werden i. d. R. die empirisch entwickelten Deltaschaufeln genutzt, da sie das beste Strömungsbild erzeugen. Durch die relativ großen Abstände zur Werkzeugwand bzw. untereinander führen sie zu einer geringeren Materialscherung. In Abbildung 14 sind die Deltaschaufeln dargestellt und relevante geometrische Parameter (min. und max. Spaltweiten, min. und max. Radien an den Schaufeln) markiert.

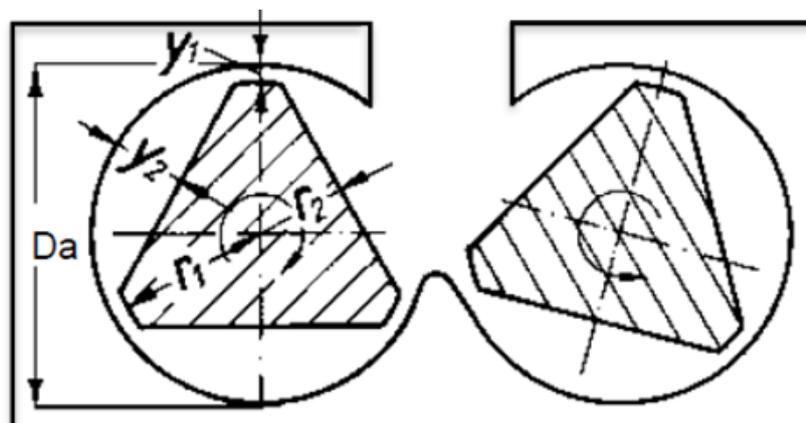


Abbildung 14: Schaufelgeometrie mit geometrisch wichtigen Größen [Sch95]

Um dennoch einen Vergleich zu anderen Prüfverfahren bzw. Verarbeitungsverfahren zu ermöglichen, kann aus den geometrischen Parametern (r für Schaufelradius und y für den Wandabstand) und der Rotationsdrehzahl (n) über Formel 7 eine Scherrate berechnet werden [Sch93].

$$\dot{\gamma} = \frac{2 * r * \pi}{y} * n \quad (7)$$

Da die Schaufeln mit einem Drehzahlverhältnis von 3:2 rotieren, ist die Angabe eines Scherratenbereiches in Abhängigkeit der jeweiligen Schaufel sinnvoll [Sch93, All93]. Eine Berechnung in Bezug auf die verwendete Knetkammer wird in Abschnitt 4.1.2 durchgeführt.

Ein Bezug auf eine konkrete Formmassentemperatur ist jedoch schwierig, da die durch Reibung entstehende Friktionswärme keine isotherme Prozessführung ermöglicht [TKF80]. Teilweise wird der Einfluss der Schererwärmung mit bis zu 40°C angegeben [Sch93]. Je höher die Drehzahl am Brabender, desto höher gerät der Schererwärmungseinfluss, welcher über den gesamten verarbeitungsrelevanten Temperaturbereich für PF-Formmassen von 70°C bis 160°C vorhanden ist [Sch69]. Trotzdem können Verarbeitungsprobleme, welche mit anderen Rotationsrheometer nicht oder nur mit wesentlich höherem Aufwand detektiert werden könnten, schnell und einfach festgestellt werden. Dies wird u. a. durch die Aufnahme der Verweilzeiten bei unterschiedlichen Kammertemperaturen realisiert. Die Verweilzeit hat dabei den Charakter einer Gleichwertszeit (gleiche Drehmomentzunahme zum Viskositätsminimum) und kann anstelle der Reaktionsgeschwindigkeit in die Arrhenius-Gleichung (s. Formel 1) eingesetzt werden. Die Verweilzeit ist umgekehrt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Bei logarithmischer Darstellung des Reziproken der Verweilzeit ($1/t_V$) gegen die reziproke absolute Temperatur ($1/T$) ergeben sich Geraden (s. Formel 8 mit den geometrischen Konstanten A und B nach BE68), aus deren Anstiegen Rückschlüsse auf die Aktivierungsenergien der jeweiligen Formmassen getroffen werden können [BD67, ED67, GP67, BE68, Ehr68, Dah69, MD69, Wal69, Bau73, BW73, THK 80, NFP83, Wei87, SRR89; Sch93m PGL95].

$$\ln(1/t_V) = A - \frac{B}{T} \quad (8)$$

In Abbildung 15 sind die Reziproken der Verweilzeit gegen die reziproke absolute Temperatur von vier verschiedenen Formmassen aufgetragen.

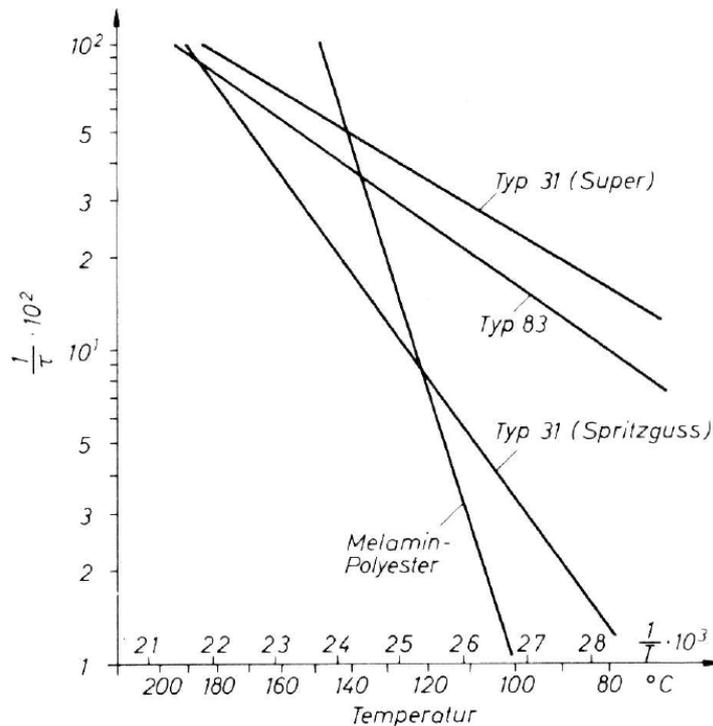


Abbildung 15: Reziproke Verarbeitungszeit von Duroplastformmassen [BW73]

Es sind die reziproken Verarbeitungszeiten von zwei Phenolharzpressmassen (Typ 31 (Super), Typ 83), einer Phenolharzspritzgussmasse (Typ 31 (Spritzguss)) und einer Melamin-Polyesterspritzgussmasse dargestellt. Die meisten derartigen Versuche wurden durchgeführt, um eine Eignung der Formmassentypen für den Spritzguss zu charakterisieren. Je steiler die Geraden abfallen, desto höher ist die jeweilige Aktivierungsenergie und desto besser ist die Eignung für den Spritzguss. In der Plastifizierung sind längere Verweilzeiten möglich und im Werkzeug kann auch bei hohen Temperaturen eine gute Füllbarkeit realisiert werden [ED67, BE68, Dah69, MD69, BW73, WB89, Som08]. Allerdings hat ein zu steiler Abfall der Geraden eine Verringerung des Prozessfensters für die jeweilige Formmasse zur Folge. Dies war für die Verarbeitung der Melamin-Polyesterspritzgussmasse (s. Abbildung 15) der Fall [Bau73]. Teilweise kann in den Geraden noch eine Steigungsänderung detektiert werden, die durch Inhibitoren hervorgerufen wird, welche die Reaktion bei tiefen Temperaturen verzögern [MD69]. Die Aktivierungsenergien können nur bei konstanten Geometrien, konstanten Volumina und vollständig bekannten chemischen Reaktionen als wahre Aktivierungsenergien angesehen werden. Aufgrund der sich ändernden Volumina (Makromoleküländerung) im Messkneter bzw. durch Aushärtung und Zerstörung des Netzwerkes durch die rotierenden Schaufeln kann nur eine scheinbare Aktivierungsenergie ermittelt werden [MD69, Dah69].

Die scheinbaren Aktivierungsenergien wurden nach Formel 9 berechnet und können als ein Maß an Wärme definiert werden, welches den Formmassen im Werkzeug zugesetzt werden muss, um die Härtungsreaktionen zu starten [SRR89].

$$E_A = \ln \frac{t_1}{t_2} * R \left(\frac{T_1 * T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (9)$$

Untersuchungen zum Einfluss des Wassergehaltes auf die scheinbaren Aktivierungsenergien sind nicht bekannt. Eine bessere Schmierwirkung, ein geringeres Drehmoment, daraus folgend eine geringere Schererwärmung und infolge dessen eine höhere Verweilzeit der Formmasse PF31 werden ausschließlich beschrieben, ohne detailliert darauf einzugehen [Dah69]. Des Weiteren werden der große Einfluss der Mischungshomogenität und der Korngrößenverteilung auf den Drehmomentverlauf hervorgehoben [DB83]. In [KH86] wird ebenfalls beschrieben, dass zu hohe Vorkondensationsgrade detektiert werden können. Zudem wird festgestellt, dass diese ebenfalls im Platte-Platte-Rheometer in der Oszillationsrheologie anhand der minimalen komplexen Viskosität, des minimalen Speichermoduls und des maximalen Verlustmoduls ermittelt werden können.

2.5.2. Rotations- und Oszillationsrheologie

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Fließwiderstandes bzw. der Viskosität von duroplastischen Formmassen in Abhängigkeit von Temperatur, Frequenz und Scherrate ist die Rotationsrheometrie. Rotationsrheometer sind durch zwei rotationssymmetrische Bauteile (auf einer gemeinsamen Achse) gekennzeichnet, zwischen denen sich die Proben befinden. In Abbildung 16 sind die Platte-Platte-Geometrie und die daraus folgende Verteilung der Schergeschwindigkeit dargestellt.

Es können verschiedene Antriebssysteme (SEARLE und COUETTE) und Vorgabeparameter (Controlled Stress o. Controlled Rate) gewählt werden. In den Untersuchungen wurde stets der SEARLE-Modus mit einer feststehenden und einer rotierenden Platte genutzt. Des Weiteren wurden die Versuche immer im Controlled-Rate-Modus (CRM) mit einer vorgegebenen Winkelgeschwindigkeit durchgeführt. Mit dieser Winkelgeschwindigkeit kann eine Schergeschwindigkeit bzw. kann aus dem Drehmoment die Schubspannung errechnet werden

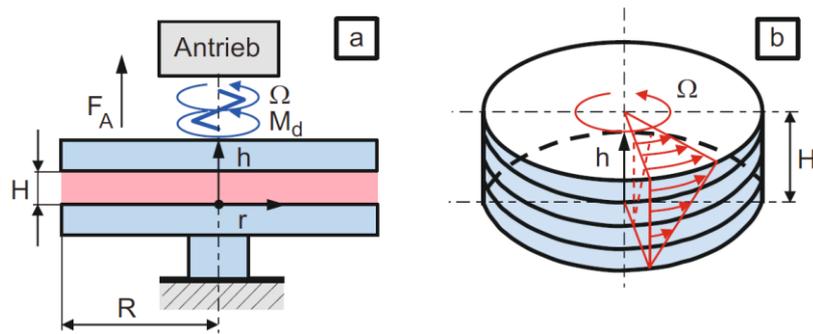


Abbildung 16: a) Aufbau und b) Geschwindigkeitsverteilung im Platte-Platte-Messprinzip [PGL95]

Für die hochgefüllten duroplastischen Spritzgussformmassen, welche einen sehr großen Viskositätsbereich durchlaufen können, eignet sich ausschließlich die Platte-Platte-Geometrie (Messspalt mindestens das 5- bis 10-Fache der höchsten Partikelgröße). Dabei muss die Messung im Oszillationsmodus mit geringen Auslenkungen durchgeführt werden. Die Auslenkung zur Messung des Strukturaufbaus muss bei unter 0,1 % liegen, da es sonst zur Zerstörung der gebildeten Vernetzungspunkte kommt. Ein weiterer Vorteil des Oszillationsrheometers liegt darin, dass aus den Messsignalen nicht nur Informationen zur Viskosität, sondern ebenfalls zum viskoelastischen Verhalten (Speichermodul G' , Verlustmodul G'' , Verlustwinkel $\tan\delta$) der Probe generiert werden können. Des Weiteren kann aus den Oszillationsexperimenten eine komplexe Viskosität ermittelt werden. [PGL95, Sch95, CC98, NNO08, ZK09, Mez10, GS11, HA11]

In Abbildung 17 sind die Vorgaben- und die Antwortsignale eines solchen Oszillationsexperimentes im CRM exemplarisch dargestellt.

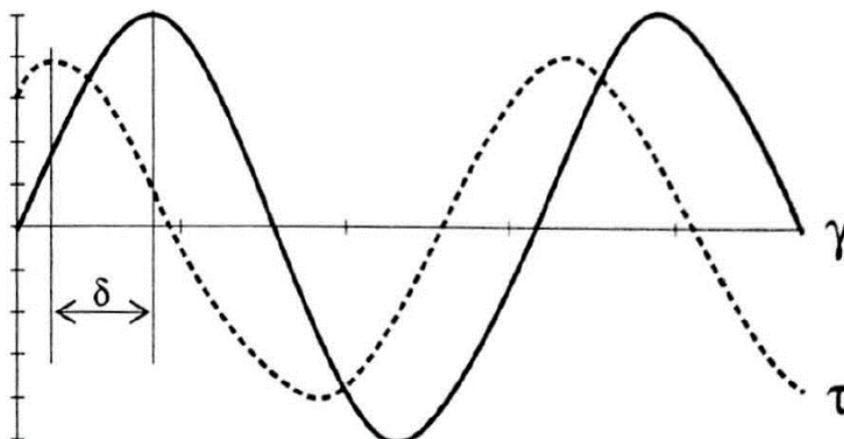


Abbildung 17: Vorgegebene Funktion der Scherdeformation und resultierende Schubspannungsfunktion um einen bestimmten Phasenwinkel verschoben [Mez10]

Die Schubspannung kann aus den geometrischen Parametern und der Höhe des notwendigen Oszillationsdrehmoments ermittelt werden. Aus der Phasenverschiebung (δ) können Erkenntnisse hinsichtlich der Verteilung von viskosen (Verlustmodul – E'') und elastischen (Speichermodul – E') Werkstoffanteilen gewonnen werden [PGL95, Fra04, Mez10, HA11].

In der Literatur sind einige Untersuchungen an duroplastischen und hochgefüllten Polymeren vorhanden. Ein Beispiel ist in Abschnitt 2.1.6 in Abbildung 5 dargestellt. Dabei wurde an einem PP auch bei höchsten Füllstoffgehalten der Nachweis der Messbarkeit durchgeführt [ZK09]. Weitere Untersuchungen sind u. a. in [Dru04] zu finden, wobei magnetische Füllstoffanteile in einer PA6-Matrix untersucht wurden und auch bei einem Verstärkungsstoffanteil von 65 % kein Wandgleiten auftrat. Neben Magnetpartikeln werden Naturfasern in sogenannten WPC-Systemen zu ähnlich hohen Füllgraden verwendet. Hierbei wurden ebenfalls rotationsrheologische Versuche durchgeführt, welche allerdings als kritisch eingestuft wurden, da es zu Fließanomalien, turbulenten Strömungen und Probenaustritt aus dem Spalt kam. Die oszillatorischen Versuche zeigten unter Verwendung von profilierten Platten, die zur Vermeidung des Wandgleitens dienen, zuverlässige Ergebnisse [KSS12]. Die Notwendigkeit der Profilierung ist ebenfalls in [MBK88] beschrieben. Zum Vergleich der rheologischen Parameter aus dem Oszillationsversuch mit den kontinuierlich ermittelten Parametern kann über die Cox-Merz-Regel eine dynamische Viskosität ermittelt werden. Eine Vielzahl von Autoren hält dies jedoch gerade in Bezug auf hochgefüllte Systeme für nicht sinnvoll [KSS12, Mez10, Sch93, Dru04] und ausschließlich [ZK09] wendet dies in seinen Untersuchungen erfolgreich an. Hierbei wurden allerdings globuläre Mikropartikel verwendet, welche als isotrop zu betrachten sind. Bei Verwendung von anisotropen Verstärkungsfasern wird davon ausgegangen, dass Orientierungseffekte einen hohen Einfluss auf das Messergebnis haben [Woe87, Hun92, Som08]. Des Weiteren verwendet [ZK09] als Trägermatrix PP. Eine Übertragbarkeit der Cox-Merz-Regel auf hochgefüllte PF-Formmassen scheint daher nicht sinnvoll. Erfolgreiche Untersuchungen eines unverstärkten Polyurethansystems für den Spritzguss unter Überdruck an einer Kegel-Platte-Geometrie sind in [SHM80] dargestellt. Das Ausgangsharz eines Sheet Molding Compound (SMC) untersuchten [Hun92, Sch96]. Ein erster Versuch an einem langglasfaserverstärkten PF-System wird in [FGJ10] durchgeführt. Die Versuchsmethodik (s. Abschnitt 4.1.1) wurde aufgegriffen, angepasst und verbessert, um reproduzierbare Messungen an PF-KGF-Formmassen zu ermöglichen.

2.6. Abgeleitete Fragestellungen

Aus dem Stand der Technik kann eine Vielzahl von Fragestellungen abgeleitet werden. Die grundlegende Fragestellung lautet, ob die i. d. R. an der organisch

gefüllten Formmasse PF31 ermittelten Zusammenhänge auf die anorganisch höchstgefüllten, duroplastischen Formmassen übertragbar sind. Hinsichtlich des Fließverhaltens wurde dies bereits widerlegt, wobei auch hierzu unterschiedliche Annahmen in der Literatur vorhanden sind.

Eine grundlegende Forschungsfrage ergibt sich hinsichtlich des Feuchteinflusses auf das Fließ-Härtungsverhalten der duroplastischen Formmassen. Hierzu wurden verschiedene Untersuchungen zu den Auswirkungen einer erhöhten Materialfeuchte auf die Viskosität und die Reaktivität vorgenommen, in welchen teilweise unterschiedliche Angaben getroffen wurden. Die Auswirkungen sollen anhand von laboranalytischen Untersuchungen der Ausgangsformmassen, von prozessanalytischen Untersuchungen an der Spritzgussmaschine und von bauteilanalytischen Untersuchungen des Aushärtegrads beschrieben werden.

Die darauf aufbauende Fragestellung beschäftigt sich mit der Beurteilung der Eignung verschiedener Prüfverfahren bzw. -methoden zur Detektion von Formmassenunterschieden und deren Auswirkungen auf das Fließ-Härtungsverhalten. Die Analyse der bisherigen Ergebnisse zeigte, dass mit den standardanalytischen Methoden zwar eine Beurteilung von Formmassenunterschieden, aber keine ausreichende Beurteilung des prozessnahen Fließhärtungsverhaltens möglich ist. In den folgenden Untersuchungen sollen sowohl rheologische als auch thermische Analyseverfahren genutzt und deren Aussagefähigkeit beurteilt werden. Spezielle thermoanalytische Messmethoden wie die High Pressure DSC (HPDSC) werden dabei genutzt, um den systematischen Einfluss des Drucks auf die chemische Reaktion zu untersuchen. Durch Erhöhung des Drucks sollte eine prozessnähere Aushärtungsermittlung möglich sein. Die Fragestellung zielt darauf ab, zu ermitteln, wie sich der größere Umgebungsdruck auf die Reaktionsenthalpie, den Reaktionsbeginn und die Umsatzraten auswirkt.

Auch eine eventuell höhere Nachweisbarkeit von Chargenunterschieden durch die prozessnähere Prüfung soll untersucht werden. Daraus ergibt sich die Frage, ob der Nachweis von Chargenschwankungen und deren Auswirkungen oder Veränderungen im Formmassenzustand Einfluss auf den Spritzgussprozess haben. In diesem Zusammenhang soll untersucht werden, ob Veränderungen im Verhalten der Formmasse in Abhängigkeit der vorgegebenen Prozessparameter über Prozessdaten erfasst, qualifiziert und quantifiziert werden können. Hierbei soll eine hochinstrumentierte Spritzgussmaschine mit einem Fließspiralenwerkzeug inklusive implementierter Sensorik genutzt und somit der Verarbeitungsprozess als Messmethode an sich angesehen werden.

Des Weiteren ergeben sich Fragestellungen bezüglich des Formfüllverhaltens und auf den Spritzgussprozess wirkender Einflussgrößen. Hierbei sind mehrere Ansatzpunkte hinsichtlich der verschiedenen Einflüsse und deren Nachweisbarkeit

vorhanden. Zum einen soll untersucht werden, ob es, insbesondere unter ungünstigen Bedingungen (langsames Einspritzen und/oder hohe Werkzeugtemperatur), zu einer Vernetzung der Formmassen während der Formfüllung kommt. Dies soll mittels Druckdifferenzbestimmung und einer daraus abgeleiteten Viskositätsbestimmung über den Fließweg im Fließspiralenwerkzeug untersucht werden. Des Weiteren sollen die Auswirkungen der Prozessparameter, des Formmassenzustands und der Fließweglänge auf die Fließfähigkeit während der Formfüllung untersucht werden. Hierbei ergibt sich die Frage, ob es während des Einspritzens zu einer Veränderung der Formmassentemperatur und der Scherrate über den Fließweg kommt. Es soll dabei untersucht werden, ob die Schererwärmung hoch genug ausfallen kann, um einen Wärmestrom in das Werkzeug zu generieren. Abschließend soll untersucht werden, ob über den hydraulischen Einspritzdruckverlauf eine Beurteilung des Fließverhaltens (Block-Scherströmung oder Quellströmung) und die Detektion einer Fließgrenze möglich sind.

Die Bauteilqualität soll anhand der mechanischen Eigenschaften, der Tg und der chemischen Aushärtegrade ermittelt werden. Insbesondere ergibt sich die Frage der Vergleichbarkeit der Ergebnisse von DSC, TMA und DSC. Zudem soll untersucht werden, inwieweit der Tg mit den chemischen Aushärtegraden korreliert.

3. Experimentelles

3.1. Ausgewählte Werkstoffsysteme

3.1.1. Werkstoffdarstellung

Die Untersuchungen wurden an drei novolakbasierten Phenol-Formaldehydharzformmassen durchgeführt. Deren Bezeichnung, die Probekörperherstellung und die Probenpräparation wurden gemäß DIN EN ISO 14526-1/2/3 und der DIN EN ISO 10724-1 gewählt bzw. durchgeführt. Es handelt sich bei allen Materialien um mit Glasfasern (GF) und Glaskugeln (GB) verstärkte Formmassen, welche sich ausschließlich hinsichtlich des Glasfaseranteils und der Harz-Härter-Zusammensetzung unterscheiden. Von diesen Materialien wurden diverse Chargen bei der Firma Hexion GmbH beschafft. Es wurden drei Chargen des Materials Bakelite® PF6510 (GF35GB20), sechs Chargen des Materials Bakelite® PF6680 (GF40GB20) und sechs Chargen des Materials Bakelite® PF1110 (GF35GB45) untersucht. Die Ergebnisse der Warenausgangskontrolle sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Warenausgangswerte der untersuchten Materialien (Prüfzeugnis – DIN53764, ISO 60)

Material	Charge	Nr.	OFT - 4 MPa	M _{min} im Plast. bei 140°C [Nm]	T _R im Plast. nach [s]
PF6510 [GF35GB20]	FG5K510602	1	-	6,7	44
	FG5K510603	2	-	7,0	42
	FG5K510604	3	-	6,8	44
PF6680 [GF40GB20]	FG5B510001	1	72	3,3	120
	FG5M510106	2	64	4,7	118
	FG5M510107	3	62	4,5	116
	FG5M510108	4	66	4,6	120
	FG5M510109	5	64	4,7	118
	FG5M510110	6	62	4,6	116
PF1110 [GF35GB45]	FG5K571203	1	-	4,0	62
	FG5L571102	2	-	3,4	75
	FG5L571103	3	-	3,6	77
	FG5L571104	4	-	3,4	74
	FG5L571105	5	-	3,4	76
	FG5L571106	6	-	3,5	76

Tabelle 1 zeigt, dass sich die Materialien sowohl in der Fließfähigkeit als auch in der Reaktivität unterscheiden. Bei 140°C zeigt die Formmasse PF1110 den geringsten und die Formmasse PF6510 den höchsten Fließwiderstand. Des Weiteren zeigen die Formmasse PF6510 die höchste und die Formmasse PF6680 die geringste Reaktivität. In den durchgeführten Untersuchungen soll insbesondere die Abhängigkeit dieser Parameter von der Temperatur, den Umgebungsbedingungen (Belastung, Druck) und des Werkstoffzustands ermittelt werden.

3.1.2. Werkstoffkonditionierung und Wassergehaltsbestimmung

Zur Ermittlung der Abhängigkeit des Fließ-Härtungsverhaltens vom Werkstoffzustand wurden jeweils drei Chargen des Materials PF6510 und des Materials PF1110 und eine Charge des Materials PF6680 einer gezielten Konditionierung unterzogen. Das Ziel war die Herstellung von Proben mit gezielt unterschiedlichen Feuchtegraden. Die Materialien wurden im Klimaschrank der Firma Binder MKFT 115 konditioniert. Hierfür wurden die Ausgangsgranulate großflächig im Ofen verteilt und ein Klima von 30°C bzw. 98 % Luftfeuchte eingestellt. Die Proben wurden nach 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h, 96 h und 168 h entnommen.

Tabelle 2: Werkstoffkonditionierungsparameter im Binder MKFT 115

Parameter	Wert
Temperatur [°C]	30
Rel. Luftfeuchte [%]	98
Einlagerungsdauer [h]	1, 2, 4, 8, 24, 48, 96, 168

Die Entnahmezeitpunkte resultieren aus eigenen Voruntersuchungen und sind äquivalent zu [Hoe14], welcher bei diesen Lagerungsbedingungen ab 168 h eine Sättigung der Wasseraufnahme ermittelte. Zudem wurde in diesen Untersuchungen eine Abhängigkeit der Wasseraufnahme von der verwendeten Materialcharge deutlich, welche mit unterschiedlichen Harzzusammensetzungen begründet wurde [HOE14]. Der Wassergehalt im Material wurde bei 130°C mittels der Karl-Fischer-Titration gemessen [s. Abschnitt 4.3.1].

3.2. Maschinen und Geräte

3.2.1. Spritzgussmaschine und Messdatenerfassung

Für die Spritzgussversuche wurde eine vollhydraulische Spritzgussmaschine mit einer horizontalen Zweiplatten-Schließenheit (Typ KM 160-750 CX, Steuerung MC-6, Fa. Krauss Maffei) und einem Plastifizierzylinder für Duroplaste (Zylinderdurchmesser D= 45 mm, Düsendurchmesser 4 mm) genutzt. Die Plastifizierung ist wassertemperiert und besteht aus drei unterschiedlichen Temperierzonen.

Letztere wurden jeweils mit separaten Temperiergeräten (Typ STN 150/1-4-20-Sk5/KM-CD, Firma Single) gesteuert. Die Plastifizierparameter wurden während der gesamten Versuche konstant bei einem Staudruck von 25 bar, einer Schneckendrehzahl von 30 min^{-1} und einer von der Düse degressiven Zylindertemperatur von $90^\circ\text{C} - 75^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ gehalten. Die Schnecke ist mit einer leichten Kompression von 1,2 ausgeführt und besitzt eine wirksame Schneckenlänge von ca. 17 D. Die Versuche werden alle dem Stand der Technik bei der Verarbeitung von rieselfähigen Phenolharzformmassen entsprechend ohne Rückstromsperre durchgeführt. Die Variationsparameter werden in Abschnitt 3.3.1 beschrieben. Um die Auswirkungen der Material- oder Prozessveränderungen zu detektieren, wurde mit Unterstützung der FH Rosenheim die Spritzgussmaschine mit einem Datenerfassungssystem ausgestattet, das aus einem IPC mit der Steuerungssoftware TwinCat der Firma Beckhoff besteht. Somit konnten Echtzeitdaten aus dem Maschinenspeicher mit den Sensorsignalen vom Spritzgusswerkzeug visualisiert bzw. gespeichert werden. Die Aufstellung der Sensorsignale und die Beschreibung ihrer Nutzbarkeit erfolgt in Abschnitt 3.3.2.

3.2.2. Spritzgusswerkzeug

Als Spritzgusswerkzeug wurde ein Fließspiralenwerkzeug, welches von der Firma Precupa produziert wurde, genutzt. Das Werkzeug besitzt die Gesamtabmessungen von $446 \times 346 \times 350 \text{ mm}$. Hierbei wurde eine Fließspiralenkavität mit einer maximalen Fließweglänge von 1385 mm genutzt. Die Kavitätshöhe liegt bei 4 mm und die Kavitätsbreite bei 10 mm. Auf der ebenen Werkzeugdüsenseite sind zusätzliche Fließweglängenmarkierungen zur schnelleren Detektion der Werkzeugfüllung eingebracht. Das Versuchswerkzeug ist als Stammformwerkzeug ausgeführt und die Kavitätseinsätze auf der Auswerferseite aus einem gehärteten 1.2767 Stahl gefertigt. In beiden Werkzeughälften wird die elektrische Temperierung über jeweils zwei Rohrheizkörper mit angelöteter Litze zu je 2050 W bzw. 1900 W ermöglicht. Die Regelung erfolgt über vier Thermoelemente Typ J, welche jeweils einem Rohrheizkörper zugeordnet sind. Zur Minimierung der Wärmeverluste sind an allen freien Seiten sowie zwischen der auswerferseitigen Formplatte und den Distanzleisten Isolierplatten mit einer Stärke von 10 mm angebracht. In Abbildung 18 wird die Bauteilgeometrie inklusive der implementierten Sensoren gezeigt.

In die plane Düsenseite wurden sechs Drucksensoren über den Fließweg integriert und diese auf drei Messlängen (jeweils bestehend aus zwei Drucksensoren) verteilt. Dabei ergaben sich die Messlänge 1 von 15 bis 115 mm, die Messlänge 2 von 215 bis 315 mm und die Messlänge 3 von 1170 bis 1270 mm.

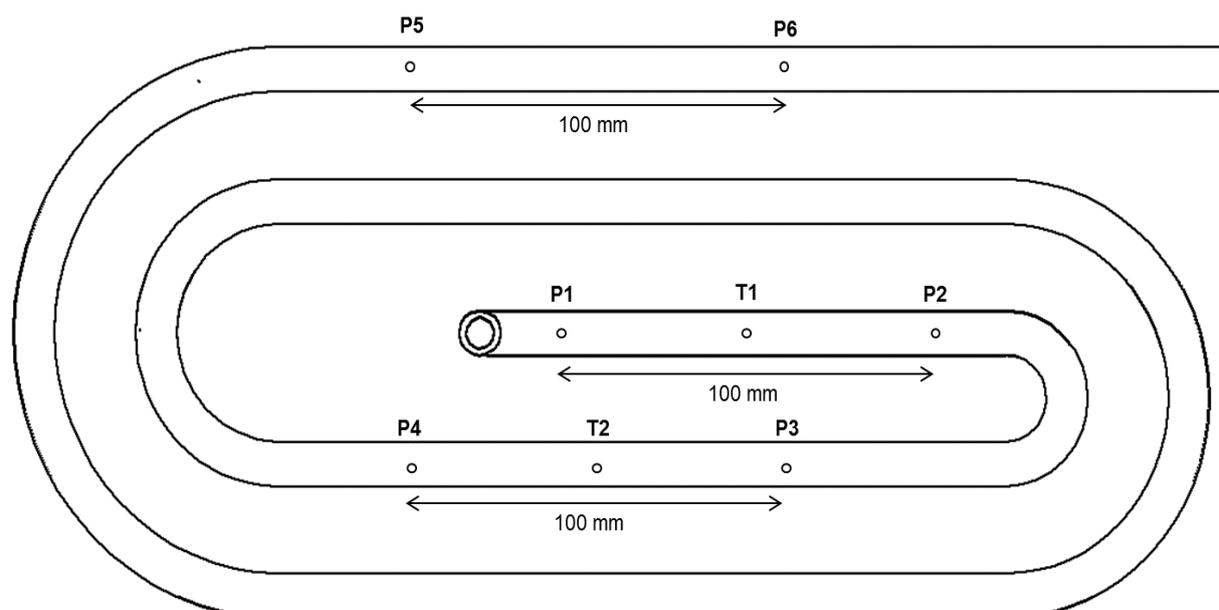


Abbildung 18: Fließspiralengeometrie und Darstellung der Sensorpositionen auf der Kavität

Auf den beschriebenen Messlängen 1 und 2 wurde mittig jeweils ein Temperaturgradientensensor angebracht. Dieser misst die Temperatur über drei verschiedene Thermoelemente des Typs J an der Sensorfront, in 2 mm Tiefe und in 4 mm Tiefe. Somit kann über diesen Sensor ein Wärmestrom in Richtung des Formteils oder in Richtung des Werkzeugs detektiert werden. Aus den Forminnendrucksignalen kann die Schubspannung aus dem Druckunterschied auf der jeweiligen Messlänge ermittelt werden. Das zeitliche Signal zur Ermittlung des Druckunterschiedes resultiert aus dem Zeitunterschied beim erstmaligen Ansteigen der beiden Forminnendrucksensoren. Über die zeitliche Differenz kann die vorhandene Scherrate errechnet werden. Die scheinbare Viskosität wurde entsprechend der Formel 6 über den Druckverlust und den Volumenstrom in der jeweiligen Messlänge bestimmt.

3.3. Versuchsplanung und -durchführung

3.3.1. Prozessvariationen

Abweichend zur standardmäßigen Verwendung der Fließspirale [ASTM D3123] bei konstantem Einspritzdruck zur Detektion der Fließweglänge wurden die Versuche am Fließspiralenwerkzeug mit weggesteuerter Nachdruckumschaltung durchgeführt. Somit kann durch den Vergleich des eingespritzten Volumens und des Volumens im Fließspiralenwerkzeug unter Vernachlässigung der Dichte ein Rückfluss errechnet und dessen Abhängigkeiten von den Variationsgrößen bestimmt werden. Der maximale Einspritzdruck ist durch die Spritzgussmaschine gegeben und liegt bei 2300 bar.

Im Spritzgussprozess kann eine Vielzahl von Parametern variiert werden. Die Einflussgrößen der Plastifizierung wurden bereits in eigenen Vorarbeiten und in den Arbeiten von [Hoe14] untersucht. Dabei konnte detektiert werden, dass bei den gewählten Materialien ab einem definierten Punkt der ausreichenden Energieeinbringung das Material homogen, aufgeschmolzen und ausreichend verdichtet vor der Schnecke vorliegt. Anschließend ist kein signifikanter Einfluss bei weiterer Erhöhung des Staudrucks, der Schneckendrehzahl und der Zylindertemperatur vorhanden. Aufgrund dessen wurden diese Parameter nicht variiert. In Tabelle 3 sind die Spritzguss- und Variationsparameter dargestellt.

Tabelle 3: Spritzguss- und Variationsparameter

Spritzgussparameter	Wert
Zylindertemperatur	90°C – 75°C – 60°C
Staudruck	25 bar
Schneckendrehzahl	30 min ⁻¹
Einspritzgeschwindigkeit	12 ccm/s; 24 ccm/s; 48 ccm/s
Werkzeugwandtempera-	155°C; 170°C; 185°C
Nachdruckparameter	400 bar über 10 s bei 2 cm ³
Resthärtezeit	80 s (155°C); 40 s (170°C); 20 s (185°C)

Die Variationsparameter sind die Einspritzgeschwindigkeit und die Werkzeugtemperatur. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die Parameter entsprechend einigen Untersuchungen aus der Literatur gewählt [Hoe14, Eng15]. Dabei wurde ein dreistufiger Versuchsplan aufgestellt, um die Gefahr der zufälligen Parametersymmetrie (zweistufiger Plan) auszuschließen. Der Zentralpunkt wurde bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 24 ccm/s und einer Werkzeugtemperatur von 170°C gesetzt. Er bildet die Standardeinstellung der weiteren Experimente zur Analyse der Auswirkungen des Formmassenzustands auf den Spritzgussprozess.

Zur Detektion des Formfüllverhaltens und der Interpretation des Einflusses der Ausnutzung des Dosierhubes wurden Fließstudien bei unterschiedlichen Füllgraden (100/90/80/70/60 %) bezogen auf das gefüllte Bauteil durchgeführt. Die Ausnutzung des Schneckenhubes lag dabei zwischen 1,04 D und 0,63 D. Bei geringen Füllvolumina war keine Entformung der Teile möglich. In Abbildung 19 sind exemplarisch die Ergebnisse der Fließstudien anhand des Zentralpunktes der Formmasse PF6680 dargestellt.

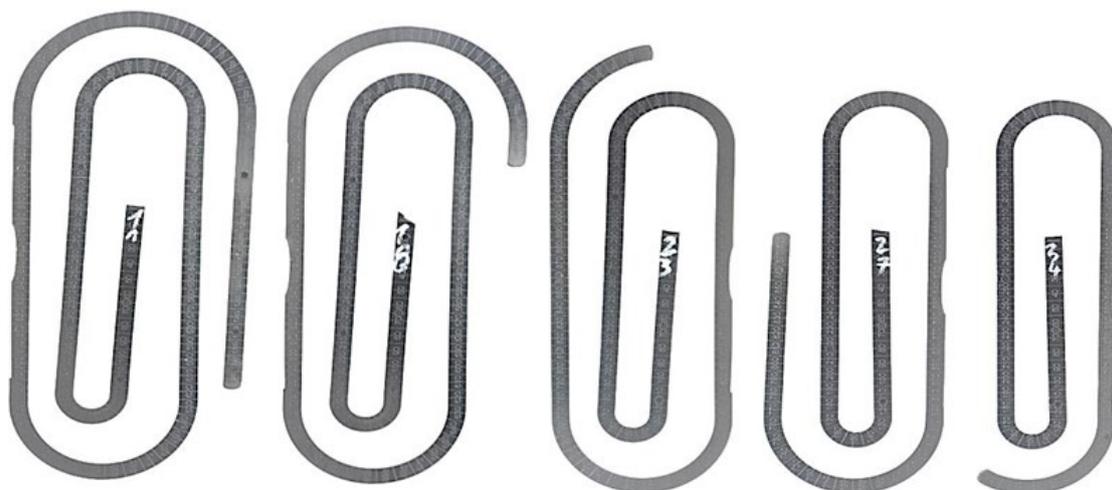


Abbildung 19: Exemplarische Füllstudie des PF6680, gespritzt mit der Standardeinstellung

Bei der Durchführung der Fließstudien wurde deutlich, dass alle Formmassen einen nur gering ausgeprägten unverdichteten Bereich (ca. 2 mm) aufweisen und dieser nicht weiter beachtet werden muss, da diese Ausprägung unabhängig von den Variationsparametern ist.

3.3.2. Prozessdatenerfassung

Wie dargelegt, werden die Prozessdaten über einen IPC und mit der Steuerungssoftware TwinCat der Firma Beckhoff erfasst. Hierbei werden einige Daten direkt über die entsprechenden Messkarten und etwaige Signalverstärker in die Software eingelesen. Weitere Daten werden über die Spritzgussmaschine erfasst und über die Maschinenschnittstelle durch die TwinCat-Software verarbeitet. Die Temperaturregelung erfolgt über einen PID-Regler in der Spritzgussmaschine und den vier verbauten Temperatursensoren des Typs J. Zusätzlich werden von der Spritzgussmaschine die Informationen zu den Schneckenparametern (Position, Kraft, Drehzahl, Drehmoment) aufgezeichnet. Die Datenaufnahme der Forminnendruckensensoren wird dabei gesplittet, da zwei Forminnendruckensensoren über den internen Messverstärker der Spritzgussmaschine (Typ: 5155A) abgegriffen werden können und die anderen vier jeweils separat über zwei externe Messverstärker (Typ: 5155A) abgegriffen werden. Die Temperaturdifferenzsensoren werden ebenfalls direkt mit einem Spannungssignal über die Messkarten in die Software TwinCat eingelesen. Das Drehmoment am Hydraulikmotor errechnet sich aus den Differenzdrücken durch den Hydraulikmotor (ΔP_H), dem geometrischen Verdrängungsvolumen (V_g) und dem hydromechanischer Wirkungsgrad (η_{hm}).

$$M = \frac{V_g * \Delta P_H * \eta_{hm}}{20 * \pi} \quad (10)$$

Das berechnete Drehmoment des Hydraulikmotors korreliert nach Angaben des Spritzgussmaschinenherstellers und nach Untersuchungen der FH Rosenheim mit dem direkt an der Schnecke über Dehnungsmessstreifen (DMS) aufgenommenen Drehmoment. Allerdings können die Werte nur relativ zueinander und nicht als Absolutwerte betrachtet werden.

In den durchgeführten Untersuchungen wurde eine Vielzahl an Daten aufgenommen. Im weiteren Verlauf dieser Ausarbeitung wird nicht auf alle Messdaten eingegangen, da diese keine Wechselwirkungen mit anderen, nicht maschinenseitig eingestellten Parametern haben (z. B. längere Einspritzzeit bei langsamerer Einspritzgeschwindigkeit). So können mit dem gewählten Versuchsdesign keine Abhängigkeiten der Einspritzzeit, der Plastifizierzeit oder der zurückgelegten Schneckenwege in der Einspritz- oder Plastifizierphase detektiert werden. Des Weiteren werden die vier Temperatursensoren, welche zur Werkzeugtemperaturregelung genutzt werden, nicht weiter betrachtet, da diese durch die Entfernung zur Kavität nur bedingt Prozessveränderungen aufzeigen können. Die jeweiligen Plastifizierdrehzahlen, das Massepolster und die Dosierhöhe sind Vorgabegrößen und können im Rahmen der Positionsgenauigkeit der Maschine als konstant angesehen werden. Die Übersicht der Aufnahmeparameter sowie deren Datenverarbeitung und die Genauigkeitsklassifizierungen sind in Anhang A dargestellt.

Zusammengefasst werden folgende Daten aus dem Spritzgussprozess ermittelt und interpretiert:

- Temperatur (6 x) in Abhängigkeit der Messtiefe
- Forminnendruck (6 x)
- spezifischer Massedruck
- Schneckendrehmoment

Die Aufnahme der Zyklusnummer und der Triggersignale (u. a. Einspritzzeit, Nachdruckzeit, Härtingszeit) ermöglichen eine schnellere Interpretation der Daten. Diese wurden anschließend mit einem eigenen LabVIEW-Programm, welches mit Unterstützung von Herrn Holger Saalbach programmiert wurde, ausgewertet und zusammengefasst. In Abbildung 20 ist ein Reiter des Programms dargestellt, in welchem zwei Forminnendrucke und vier Trigger-Signale über den Prozess dargestellt sind. Mit dem Programm können bis zu sechs Signale gleichzeitig visualisiert werden. Zudem können die Messdaten auch pro Zyklus miteinander verglichen und somit die Reproduzierbarkeit untersucht werden.

Mit dem Programm ist zudem eine Berechnung der scheinbaren Viskositäten und des Temperaturgradienten möglich. Für die Berechnung der scheinbaren Viskositäten muss der Benutzer einen Flankenanstieg angeben, ab welchem das Programm den Druckanstieg registriert. Dies kann für jedes Signal separat durchgeführt werden und eine Berechnung ist somit jederzeit möglich. Nach der Berechnung der scheinbaren Viskosität kann diese in einer numerischen Auswertesoftware analysiert, interpretiert und verglichen werden. Die Auswertesoftware visualisiert ebenfalls die zyklusbezogenen Scherraten und Schubspannungen.

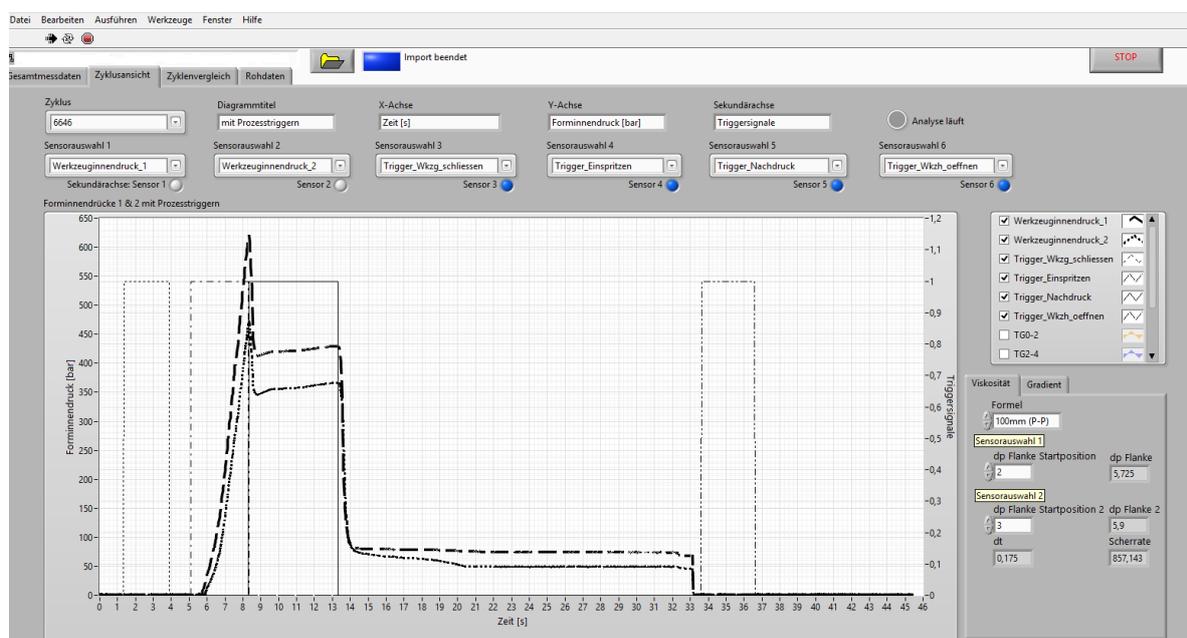


Abbildung 20: Messdatenauswertung mit einem eigenen LabVIEW-Programm und integrierte Viskositätsrechnung

3.4. Probekörperpräparation

Für die Datenaufnahme und die Fertigung der Probekörper wurden jeweils zehn vollständig gefüllte Fließspiralen in dem geschlossenen Fließspiralenwerkzeug gefertigt. Fließspirale Nr. 5 wurde dabei stets als Analysespirale entnommen und aus dieser wurden die Proben für die thermoanalytischen Untersuchungen gemäß DIN EN ISO 2818 präpariert. In Abbildung 21 sind die Probenentnahmestellen über die Fließspirale dargestellt.

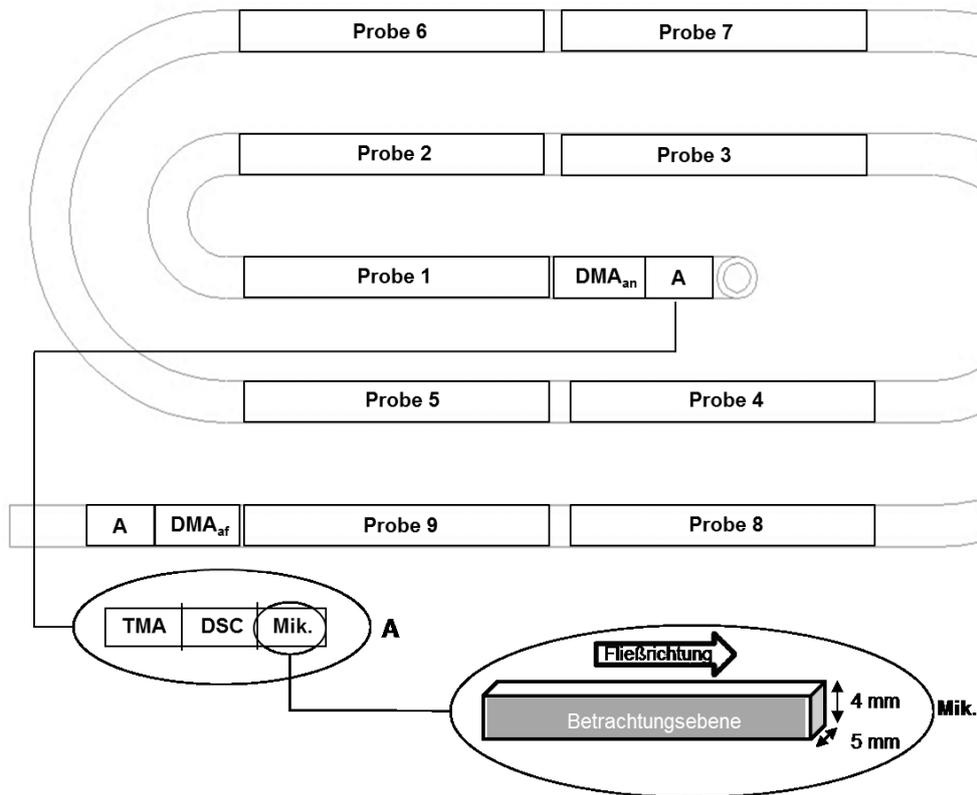


Abbildung 21: Probenpräparation aus den Fließspiralen für die laboranalytischen Untersuchungen

Aus den zehn vollständig gefüllten Probekörpern wurden jeweils neun Proben über den Fließweg entnommen und dabei fünf Fließspiralen für die quasistatischen Versuche sowie fünf Fließspiralen für die ‚dynamischen‘ Versuche genutzt. Aus der Analysespirale wurden jeweils angussnah (an) und angussfern (af) Probekörper für DSC, DMA, TMA und Mikroskopie entnommen. Zur Nutzung der beidseitig planen Probekörper wurden die Proben über die Breite entnommen und für die Mikroskopie quer angeschliffen, um die Bildaufnahme quer zur Fließrichtung zu ermöglichen.

4. Laboranalytische Untersuchungen

4.1. Rheologische Untersuchungsmethoden

4.1.1. Rotationsrheometer

Aufgrund des hohen Füllgrades und der breiten Korngrößenverteilung müssen die Ausgangsgranulate für eine Prüfung am Rotationsrheometer vorgeformt werden. Die Verwendung der grobkörnigen Formmassen oder eventueller Pulver resultiert in einer fehlenden Wandhaftung und in Kompressionseffekten insbesondere in der Aufschmelzphase. Aufgrund dessen wurden Vorformlinge für das Rheometer produziert und zwischen die planparallelen Prüfplatten aufgebracht sowie für eine optimale Wandhaftung leicht aufgeschmolzen. Die Probenpräparation beinhaltet:

- Plastifizierung des Granulates bei ca. 80°C im Messknetzer
- Kaltpressen eines Zylinders bei ca. 85°C ($\varnothing > 25$ mm)
- Plandrehen des Zylinders auf $\varnothing 25$ mm \pm 0,5 mm
- Präzisionsschneiden von Scheiben mit einem Diamantsägeblatt mit einer Dicke von 1 mm \pm 0,1 mm

Zusätzlich wurden in die standardmäßigen Einwegaluminiumplatten Rillen mit einem Abstand von 0,4 mm rechtwinklig zueinander eingebracht, um die Wandhaftung zu verbessern. Die Versuche wurden am Rotationsrheometer AR2000 (TA Instruments) gemäß DIN 53019-1/2/3/4 durchgeführt. Für die Messung der härtbaren Formmassen wurde der Oszillationsmodus des Rheometers mit geringen Auslenkungen genutzt. Das Ziel bestand in der Messung der Auswirkungen des härtungsbedingten Strukturaufbaus auf die viskoelastischen Eigenschaften. Außerdem wurde der Temperaturrampentest genutzt und zur Definition von reaktionskinetischen Parametern wurden verschiedene Heizraten verwendet, wobei die Heizraten auf max. 5 K/min begrenzt wurden, da es sonst zu einem Temperaturdelta über die Probendicke gekommen wäre [Fra04]. Die max. prozentuale Deformation wurde aus einem vorherigen Amplitudentest bei Messfrequenz (1 Hz) und der Anfangstemperatur des Temperaturrampentests (90°C) ermittelt. Das Ziel bestand dabei in der Generierung eines möglichst großen Messbereichs, in welchem noch linear-viskoelastisches Verhalten vorliegt. Die Anfangstemperatur wurde so gewählt, dass das Material zu schmelzen beginnt und somit eine Wandhaftung möglich ist. Die Endtemperatur wurde durch das max. Drehmoment (200 000 μ N/m) des Rheometers bestimmt, da ab diesem Punkt die vorgegebene

Deformation aufgrund der hohen Steifigkeit (hoher Vernetzungsgrad) nicht mehr erreicht werden kann.

Es ergaben sich folgende Versuchsparameter:

- Temperaturgrenzen: 90°C–160°C
- Heizraten: 2 K/min, 3 K/min, 5 K/min
- Deformation: 0,05 %
- Messfrequenz: 1 Hz
- Normalkraft: 1 N ± 0,2 N
- Spalt: 1 mm ± 0,5 mm

Aufgrund der Polykondensation kommt es in Übereinstimmung mit [Som08] zu einem Auftrieb der Messscheibe ab Härtingsbeginn. Dies kann durch Erhöhung der Normalkraft vermieden werden; allerdings kommt es dann zu einem Austrieb aus dem Messspalt und zu einer Beeinflussung des zu messenden Drehmoments. Aus diesem Grund wurde die Spalttoleranz auf 0,5 mm erhöht und die Normalkraft konstant gehalten. Als Folge kann ab Härtingsbeginn keine reine, komplexe Viskosität des Materials mehr gemessen werden, sondern diese wird durch die entstehenden Poren und deren Widerstand gegen die Verformung beeinflusst. Zudem ist die Deformation nicht mehr konstant, da sie sich prozentual auf den Ausgangsspalt bezieht.

In Abbildung 22 sind die beschriebenen Phänomene dargestellt. Die Aufweitung des Messspaltes (rote Kurve) beginnt ab ca. 110°C exponentiell zu steigen. Sodann wird diese Aufweitung durch den Härtingsschrumpf überlagert und die Normalkraft (grüne Kurve) erfährt eine kurzzeitige Zugbelastung. Anschließend regelt das Messsystem die Normalkraft auf das Ausgangsniveau und es kommt zu einer kurzzeitigen Spaltverringerng. Ab ca. 130°C erfährt die Formmasse keine weitere geometrische Veränderung und härtet weiter aus. Bei ca. 150°C beginnt die Probe zu rutschen, das Messsystem kommt an sein Drehmomentmaximum und die Messung muss beendet werden.

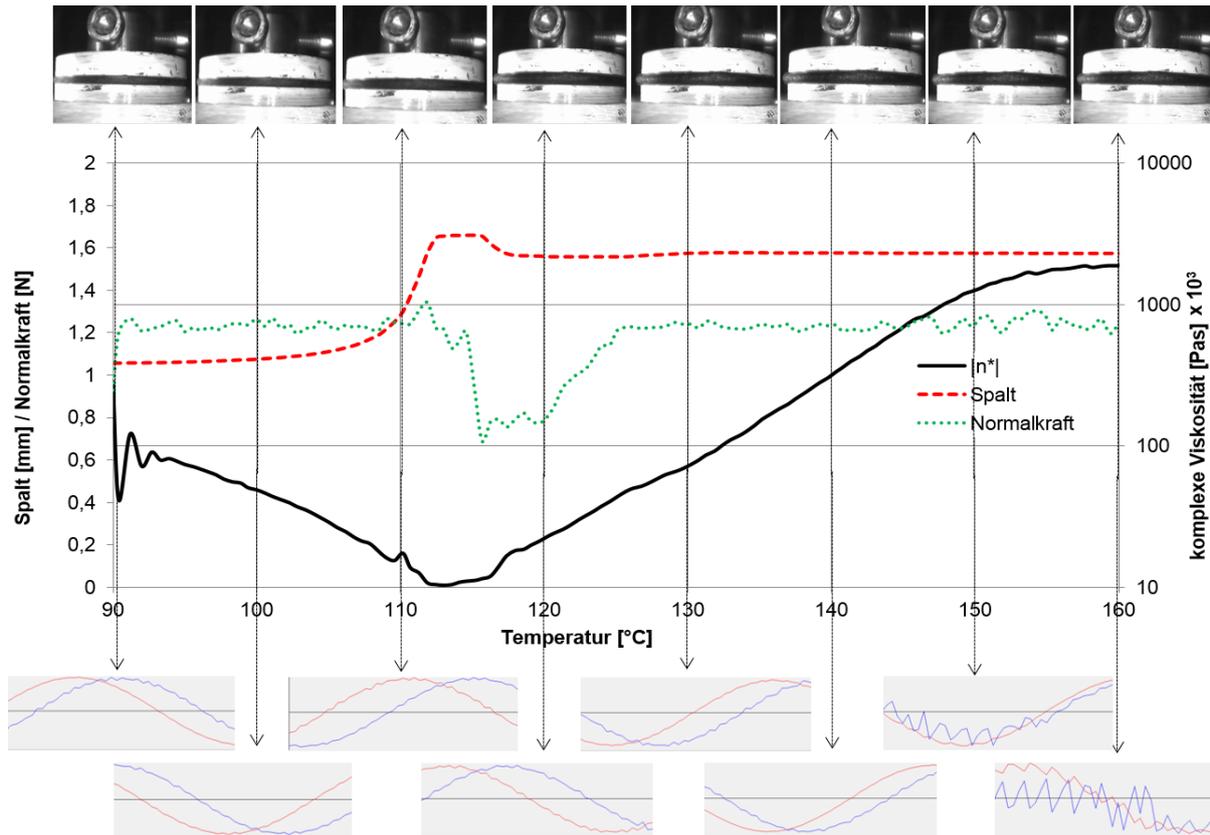


Abbildung 22: Temperaturrampentest PF6510 – Charge 1 – 5 K/min mit Abbildungen zum Probenverhalten und Darstellung der Phasenverläufe (im Diagramm: komplexe Viskosität, Messspalt, Normalkraft)

Zum Vergleich der verschiedenen Formmassen in Abhängigkeit der Versuchssparameter wurden vier Erfassungspunkte definiert, an welchen die Zeit, die Temperatur und die Ausprägung der zu messenden Größe (komplexe Viskosität, TanDelta) ausgewertet wurden. In Abbildung 23 sind diese Punkte in Abhängigkeit der Heizrate dargestellt.

Zwei Messpunkte sind durch den TanDelta von 1 gegeben. Nach dem ersten Messpunkt schmilzt die Formmasse auf und der viskose Anteil überwiegt. Nach dem zweiten Messpunkt überwiegt der elastische Anteil durch die fortschreitende Aushärtung. Die beiden weiteren Punkte sind definiert als Maximum des TanDelta und als Minimum der komplexen Viskosität ($|\eta^*|$). Das Maximum des TanDelta zeigt den Wert, bei welchem das Speichermodul (E') und das Verlustmodul (E'') die größte Differenz zueinander aufweisen. Da beide Module bis zum Minimum der komplexen Viskosität fallen, zeigt der Umkehrpunkt im TanDelta das größere Absinken des E'' oder das geringere Absinken des E' .

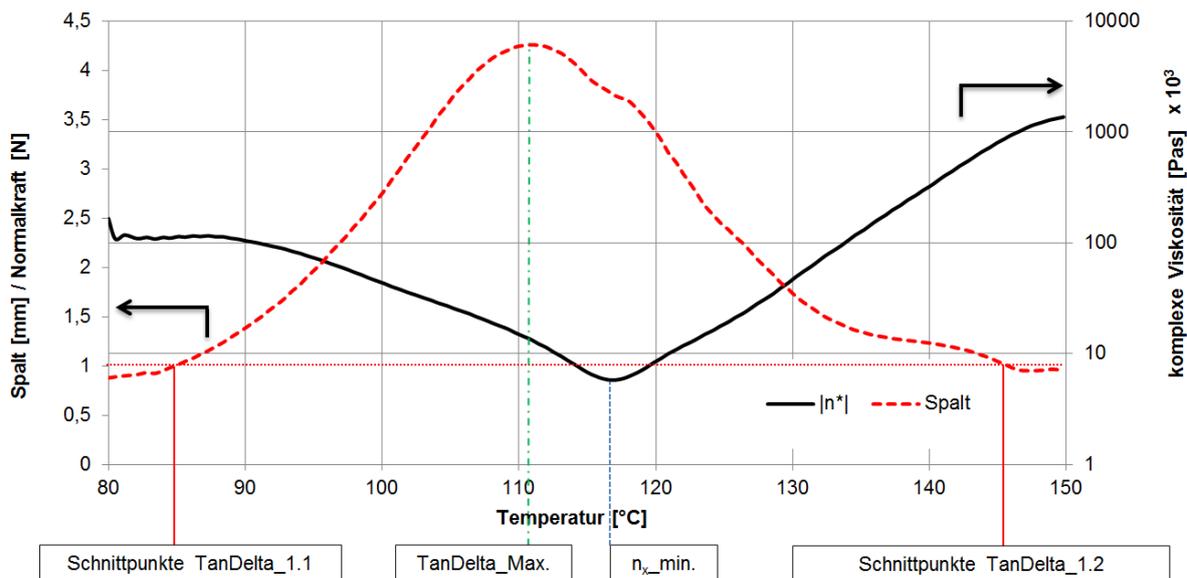


Abbildung 23: Auswerteparameter für die Rheometerversuche anhand des PF6680 – Charge 1 (2K/min, 3 K/min, 5 K/min); Auftragung der komplexen Viskosität und des TanDelta

Die Ergebnisbetrachtung zeigt, dass der Umkehrpunkt im TanDelta das spontan größere Absinken des E'' bedeutet sowie mit dem Spaltanstieg korreliert und somit der Beginn der Polykondensation detektiert werden kann. Unter der Annahme einer homogenen, vollständigen Probendurchwärmung können über die Verschiebung des Reaktionsbeginns und des Minimums der komplexen Viskosität Aussagen zur Reaktionskinetik und zum Fließverhalten getroffen werden. Es wurden jeweils drei Versuche durchgeführt, welche max. 2 % voneinander abweichen durften [DIN EN ISO 3219]. Daraus wurden anschließend die Mittelwertkurven gebildet.

4.1.2. Messkneten

Für die Untersuchungen wurde an der PLASTI-CORDER[®] Lab-Station der Firma Brabender mittels einer universellen Andock-Station eine Knetkammer mit einem Volumen von 30 cm³ angeschlossen. Es wurden Delta-Schaufeln (Ø 32,5 mm) genutzt, welche einen mittleren Abstand von 1,5 mm zur Werkzeugwand und von 4,5 mm untereinander haben. Die Versuche wurden mit einer Drehzahl von 30 U/min durchgeführt und die Knetkammer in Abhängigkeit der Formmassendichte vollständig gefüllt.

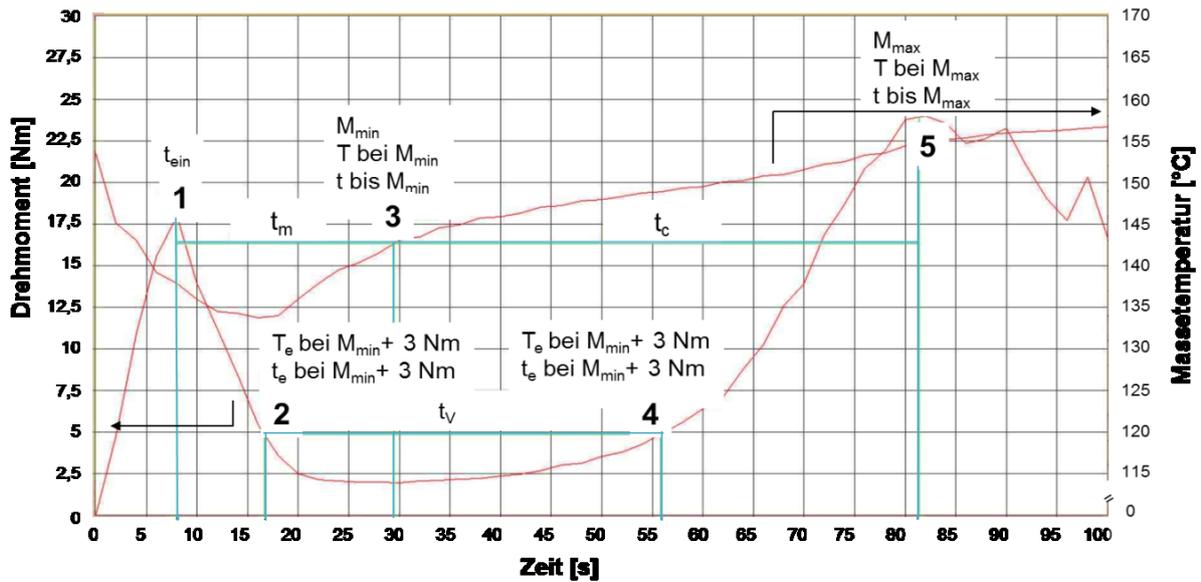


Abbildung 24: Auswertung einer Messkneteterkurve anhand der fünf Punkte und Zeitberechnungen

Eine Variation der Drehzahl am Messkneteter erwies sich als nicht sinnvoll, da diese zu einem verschlechterten Signal-Rausch-Verhältnis der Drehmomentkurve führte und somit keine konstanten Messergebnisse erzielt werden konnten. Die Messungen wurden entsprechend der DIN 53764 durchgeführt und ausgewertet. Hierbei wurden an der Kurve das Einfüllmaximum (Punkt A), das minimale Drehmoment (Punkt B), der Beginn bzw. das Ende der Verweilzeit (V1, V2) und das maximale Drehmoment (X) definiert. Es wurden entsprechend die Massetemperatur, das Drehmoment und die Versuchszeit ermittelt.

Die Ausgangsmaterialien wurden bei Knetkammertemperaturen von 90°C bis 160°C jeweils in 10-K-Schritten untersucht. Die konditionierten Proben wurden bei 90°C, 110°C, 140°C und 160°C untersucht. Bei Kammertemperaturen von 90°C und 100°C ist eine Auswertung der Verweilzeiten und der maximalen Drehmomente schwierig. Durch die geringen Temperaturen kommt es kaum zu einem homogenen Schmelzzustand, da entweder noch nicht aufgeschmolzenes oder bereits angehärtetes Material vorliegt. Hierdurch ergeben sich schwankende Drehmomentverläufe. Bei der höchsten Kammertemperatur von 160°C kommt es ferner zur Besonderheit, dass aufgrund des schnell ablaufenden Aufschmelzens und Aushärtens nur wenige Aufnahmepunkte (Aufnahmefrequenz 0,5 Hz) auswertbar sind. In der Ergebnisinterpretation wird ausschließlich auf die Verweilzeit eingegangen, da diese äquivalent zur Härtezeit verläuft [MED67]. Die Massetemperatur kann aufgrund der Beeinflussung der Temperatursensoren durch die Wärmekapazität der Messkammer, der wirkenden Kontaktfläche am Sensor und des vorhandenen Wärmeüberganges nicht als absolut angesehen werden. Sie wird nur für die Vergleiche genutzt.

4.2. Thermische Analysen

4.2.1. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

4.2.1.1. Grundlagen zur Messung definierter Umgebungsbedingungen

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK, engl.: Differential Scanning Calorimetry – DSC) kann die Wärmemenge erfasst werden, die bei chemischen oder physikalischen Prozessen eines bestimmten Stoffes entsteht oder aufgebracht werden muss und somit zu einer Änderung der inneren Energie führt [ERT04]. Für die Untersuchung duroplastischer Formmassen bedeutet dies, dass insbesondere die endotherme Verdampfungsenthalpie von niedermolekularen, flüchtigen Bestandteilen (u. a. chemisch ungebundenes Phenol und Formaldehyd) oder Reaktionsabspaltungsprodukte bzw. die exotherme Reaktionsenthalpie durch chemische Aus- oder Nachhärtung der Proben gemessen werden. Des Weiteren kann die T_g zu einer Verschiebung der Wärmekapazität führen und somit einen Sprung in der Basislinie der DSC-Messung hervorrufen.

Bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie für die polykondensierenden PF-Formmassen wird eine Reduktion der wahren exothermen Reaktionsenthalpie durch die gleichzeitig ablaufende, endotherme Verdampfungsenthalpie gemessen. Die Versuche wurden nach DIN EN ISO 11357-1 am dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimeter Q2000 der Firma TA Instruments durchgeführt und gemäß DIN EN ISO 11357-5 und DIN EN ISO 11409 ausgewertet. Sowohl für die Bestimmung der Gesamtreaktionsenthalpien als auch für die Bestimmung der Nachreaktionsenthalpien wurden offene Aluminiumtiegel mit Einwaagen von ca. 10 mg genutzt. Die Heizrate wurde mit 10 K/min festgelegt und als Spülgas wurde Stickstoff gewählt. Die Verwendung druckdichter Tiegel würde aufgrund der hohen Tiegelmasse die Notwendigkeit geringerer Heizraten zur Folge haben [SHE76]. Allerdings kommt es bei geringeren Heizraten zu einer Verringerung der auswertbaren Enthalpie und somit zu einer Verschlechterung der Auslösung der DSC [SN77]. Eine Variation der Heizrate wurde deshalb aufgrund der geringen Aussagefähigkeit nicht durchgeführt.

Für die Proben zur Bestimmung der Gesamtreaktionsenthalpie wurden ca. 10 g der Formmasse feinstvermahlen und anschließend mit einem Stempel an den Tiegelboden angedrückt, um eine reproduzierbare Probenaufgabe zu ermöglichen. Außerdem wurden die Ausgangsformmassen zur Trennung der endothermen Verdampfungsreaktion und der exothermen Härtungsreaktion in einer Hochdruck-DSC untersucht (s. 4.2.1.2) wobei die Einwaage, die Heizrate und das Spülgas identisch gewählt wurden.

Für die Analyse der ausgehärteten Proben wurden beidseitig plane Probekörper (ca. 15 mg) aus den Fließspiralen präpariert. Bei den Untersuchungen mit linearer

Heizrate (10 K/min) konnte kein Glasübergang ermittelt werden, da dieser zeitgleich mit dem Beginn der Nachreaktion stattfindet und somit nicht aus der Kurve aufgelöst werden kann. Um dies zu ermöglichen, wurden modulierte DSC-Versuche (MDSC) (s. 4.2.1.3) mit variablen Heizraten ebenfalls unter Stickstoff durchgeführt.

Alle untersuchten DSC-Proben wurden nachträglich in einem Hochtemperaturofen bei 525°C verascht und es blieben ausschließlich die Rückstände der Verstärkungsstoffe zurück. Somit konnten die jeweiligen Enthalpien, auf den Harzgehalt (inkl. weiterer Zuschlagstoffe) bezogen, errechnet werden. Fehler aufgrund unterschiedlicher Verstärkungsanteile wurden folglich ausgeschlossen und die Formmassen können trotz verschiedener Verstärkungsanteile miteinander verglichen werden [ERT04].

4.2.1.2. Hochdruck-DSC (High Pressure DSC – HPDSC)

Die Versuche an der HPDSC beinhalteten Messungen bei einem Überdruck von 1 bar, 10 bar und 30 bar zur Detektion der druckabhängigen Verschiebung. Messungen mit höheren Drücken konnten aufgrund einer eingeschränkten Basislinienstabilität nicht durchgeführt werden. Die Versuche wurden an einer Q2000 der Firma TA Instruments mit einer Tzero®-DSC-Druckzelle durchgeführt. Bei den Versuchen konnte eine systematische Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsgeschwindigkeit vom Umgebungsdruck detektiert werden. Dabei zeigten die Ergebnisse der Standardmesszelle ein anderes Verhalten als die Ergebnisse der HPDSC. Die Unterschiede liegen in der Basislinienkalibrierung und dem Spülgasstrom. In der HPDSC wird die Basislinie unabhängig von den Tiegelgewichten und den entstehenden Wärmekapazitätsunterschiede kalibriert (T1-Kalibrierung). In der Standardmesszelle wird die Basislinienkrümmung herauskalibriert (T4-Kalibrierung). Zusätzlich werden in den standardmäßigen Versuchen konstante Spülgasströme von 50 ml/min eingestellt und geregelt. In der HPDSC wird ausschließlich eine Durchflussrate bestimmt, welche in Abhängigkeit des gewünschten Drucks zu wählen ist und aus Vorversuchen ermittelt wurde. Dies bedeutet, dass zwar ebenfalls unter Stickstoff gemessen wird, dessen Konzentration und der Abtransport eventueller flüchtiger Bestandteile sind aber nicht konstant. Dies führt dazu, dass die HPDSC-Kurven eine Basislinienkrümmung aufweisen, welche bei ca. 180°C zunimmt und somit die Aushärtereaktion überlagert. Dadurch werden scheinbar geringere Reaktionsenthalpien gemessen. Deutlich wird dies in Abbildung 25 beim Vergleich der Enthalpien von UD-DSC und UD-HPDSC. Beide Messungen wurden unter Umgebungsdruck und mit einem offenen Tiegel durchgeführt. Die Differenz zwischen den beiden Ergebnissen beträgt ca. 30 J/g. Diese Unterschiede zwischen den Messgeräten können

nicht werkstofftechnisch interpretiert werden. Da die vorhandene Krümmung nahezu unabhängig vom Umgebungsdruck ist, können die Enthalpieunterschiede zwischen den verschiedenen Überdrücken dennoch ausgewertet und interpretiert werden. Die Kurven wurden zur besseren Lesbarkeit verschoben. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 5.1.2 detailliert dargestellt.

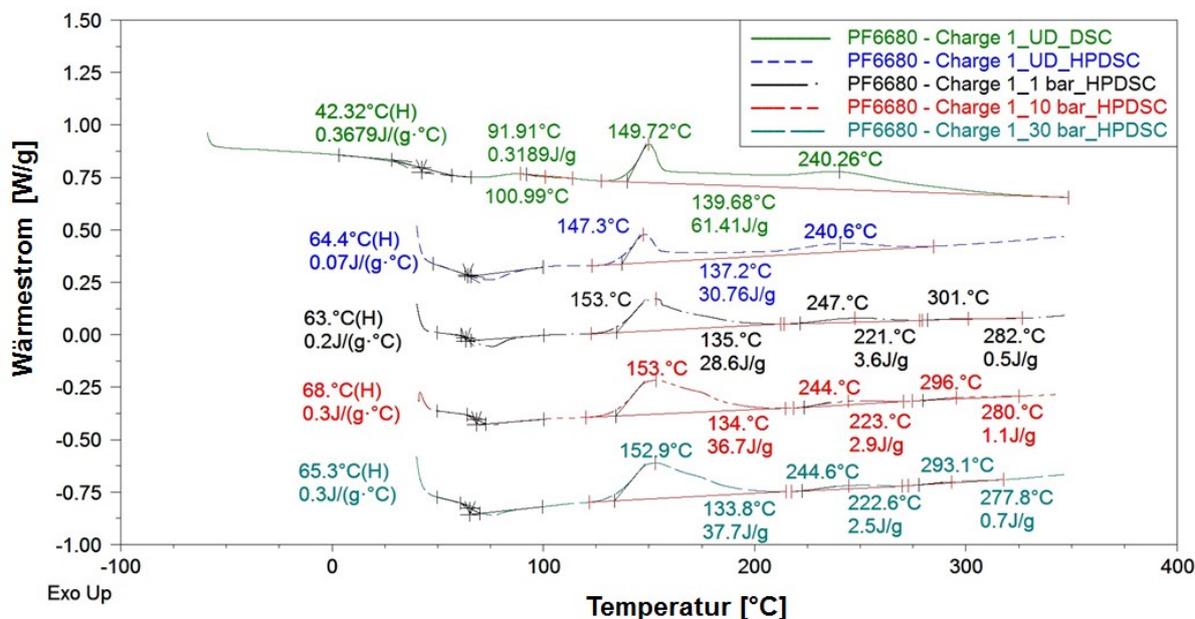


Abbildung 25: DSC-Versuche der Formmasse PF6680 (Charge 1) in der Standard DSC und der HPDSC unter Umgebungsdruck, 1 bar, 10 bar und 30 bar Überdruck (10 K/min)

Aussagen zur Druckabhängigkeit der Reaktion sind in der Literatur nur spärlich vorhanden. Bei Messungen mit einem Drucktiegel an einem polykondensierenden Phenolresolharz wird die Abnahme der Gesamtreaktionsenthalpie unter Druck beschrieben [EB97, ERT04]. Allerdings sind hierbei in Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts keine konstanten Druckverhältnisse vorhanden. Dies ermöglicht einzig die HP-DSC, wobei nur wenige Untersuchungen zur Messung der Reaktionskinetik mit diesem Messsystem vorhanden sind. Bei quasi isothermen Messungen unter 35 bar Überdruck an einem Epoxidharzsystem wurden mit höherem Druck eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und eine höhere Reaktionsenthalpie detektiert [Cru08, GTL11]. Untersuchungen an einem Phenolformaldehydharzsystem wurden bis zu einem Überdruck von 10 bar bis 350°C mit einer Heizrate von 10 K/min und unter Stickstoff (N₂) durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten eine vierfache, komplexe chemische Parallelreaktion; es wurden jedoch keine Aussagen zu Reaktionsenthalpie getroffen oder ein Vergleich zur klassischen DSC gezogen [KSG06]. In [KMB09] werden Messungen an einem Phenolformaldehydharzsystem bis zu einem Überdruck von 80 bar bis 300°C mit einer Heizrate von 10 K/min und unter Argon (Ar) durchgeführt. In den Untersuchungen wurde der Hexa-Gehalt erhöht; es konnten ein früherer Reaktionsstart, eine höhere Reaktionsenthalpie und eine dominanter zweite Vernetzungsstufe ermittelt werden.

In der HPDSC ist dabei ebenfalls ein exothermes, unkontrolliertes Abdriften der Basislinie vorhanden, welches mit einem nicht zu vermeidenden Sauerstoffkontakt in der HPDSC und somit auftretenden Oxidationseffekten begründet wird. [KMB09]

4.2.1.3. Modulierte-DSC (MDSC)

Die Besonderheit der MDSC liegt in der Überlagerung der ersten, linearen Heizrate durch eine zweite, sinusförmige Heizrate. Mittels Fouriertransformation kann das eigentliche Summensignal in kinetische und thermodynamische, heizratenabhängige Anteile aufgeteilt werden. Die kinetischen Effekte treten unabhängig von der Heizrate in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf und definieren die Änderung der inneren Energiezustände. In Bezug auf die duroplastischen Formmassen kann eine Nachhärtung oder ein Abdampfen von niedermolekularen Bestandteilen diesen Nonreversing-Anteilen zugeordnet werden. Die thermodynamischen Effekte werden als wärmekapazitätsbeeinflussende Effekte (Reversing-Anteile) definiert. Hierzu zählt insbesondere der Tg [GSR93, EB97, Mon00, ERT04, Hue08, Hae09, FGJ10, SK11, Kno16].

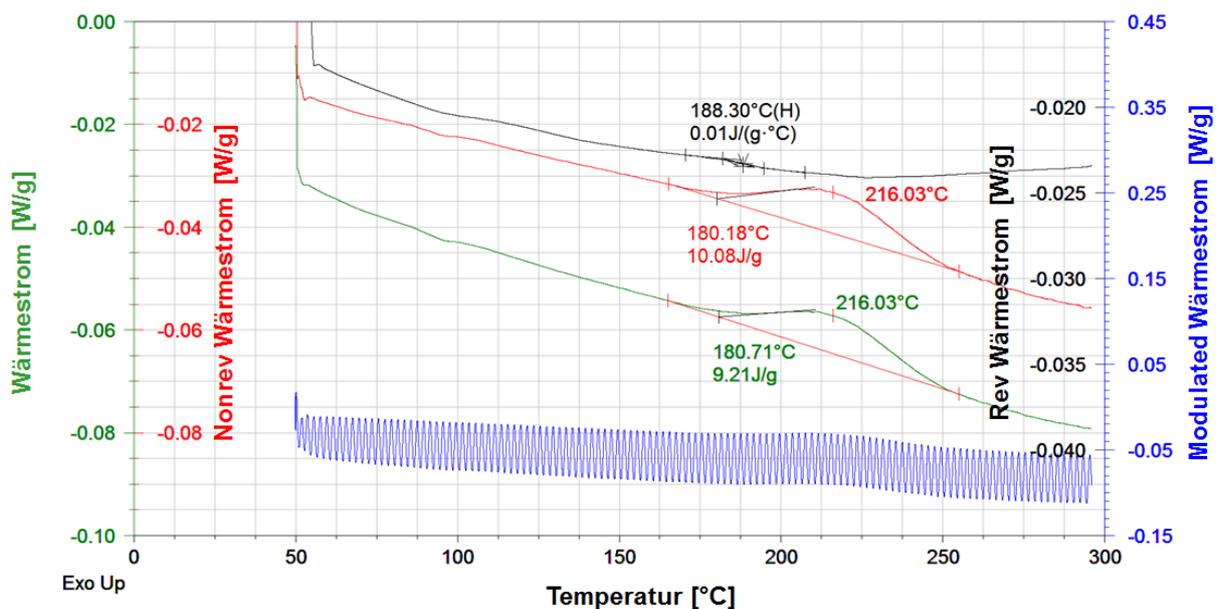


Abbildung 26: MDSC der Formmasse PF6680 – Charge 6 (175°C, 24 ccm/s) angussnah entnommen, (Heizrata 2 K/min, Periodendauer 60 s, Amplitude $\pm 0,32^{\circ}\text{C}$)

In Abbildung 26 ist eine Messung der Formmasse PF6680, welche bei 175°C und mit 24 ccm/s verarbeitet wurde, dargestellt. Die Kurven wurden zur besseren Lesbarkeit verschoben. Die Probe wurde angussnah entnommen. In Vorversuchen

wurden die geeignetsten Parameter hinsichtlich der Auflösung des Tg, der Nachreaktion und der Messzeit für die hochgefüllten PF-Systeme ermittelt. Es wurde eine Heizrate von 2 K/min, eine Modulationsperiode von 60 s und eine Modulationsamplitude von $\pm 0,32^\circ\text{C}$ gewählt.

Dargestellt ist der totale Wärmestrom (grün), der Nonreversing-Wärmestrom (rot), der Reversing-Wärmestrom (schwarz) und der modulierte Wärmestrom (blau). Es wird deutlich, dass der Tg im Reversing-Signal bei ca. 189°C detektiert und von der Nachhärtung getrennt werden kann. Des Weiteren wurden im Nonreversing-Wärmestrom und im totalen Wärmestrom jeweils zwei Nachreaktionspeaks bei ca. 180°C bis ca. 250°C festgestellt. Die exotherme Nachreaktionsenthalpie, welche im totalen Wärmestrom ausgewertet wird, ist durch den fehlenden Basisliniensprung infolge des Tg stets geringer als die Reaktionsenthalpie im Nonreversing-Wärmestrom. In den Ergebnissen wird ausschließlich auf die thermischen Glasübergangstemperaturen und die Reaktionsenthalpien im Nonreversing-Wärmestrom eingegangen.

4.2.2. Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Trotz der modulierten Temperaturführung in der DSC konnten, insbesondere bei dem höchsten Füllstoffgehalt der Formmasse PF1110, nicht alle Glasübergänge sauber aufgelöst werden. Die breiten und schwachen Glasübergänge aus der DSC lassen sich i. d. R. wesentlich einfacher mit der DMA nachweisen, da sich bei Reaktionen mit einer kleineren Reaktionsenthalpie (z. B. Restreaktivität) die mechanischen Kenngrößen wesentlich stärker ändern als die thermischen. Der Tg kann dabei entweder im Abfall des Speichermoduls oder im Maximum des Verlustmoduls detektiert werden [BK81, OWR95, EB97, ERT04, Ehr06, SHK06, Hoe08, Hae09, Sta10, Ehr11, GS11, SK11].

Bei der Untersuchung duroplastischer Formmassen wird teilweise ein Anstieg des Speichermoduls nach dem Minimum (s. Abbildung 28) detektiert. Dieser wird der Nachhärtung in der thermischen Analyse zugeschrieben [ERT04, EB97, SKH06, Hae09, STA10]. Im Vergleich zu den Messungen in der TMA (-4 K) und der DSC (-8 K) liegen die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen, der Aufheizrate und der Probengeometrie etwas höher [EB97, OWR95]. Die Unterschiede können dabei bis zu 15 K betragen [ERT04]. Die Versuche in dieser Arbeit wurden gemäß DIN EN ISO 6721-1/2 an der DMA Q800 (Fa. TA Instruments) durchgeführt. Für die Messungen wurden ein Temperaturbereich von -60°C bis 350°C und eine Heizrate von 3 K/min gewählt. Die Messfrequenz betrug 1 Hz und die Amplitude $20\ \mu\text{m}$. Die Versuche wurden in der einseitig eingespannten Biegung durchgeführt ($16 \times 10 \times 4\ \text{mm}$). Mittels dieser Einspannung können entstehende versteifende Längskräfte infolge einer Probenverlängerung durch thermische Dehnungen oder einer Probenverkürzung durch Nachhärtung vermieden werden. Zusammengefasst können mittels der

DMA Rückschlüsse auf die elastischen Eigenschaften (Speichermodul), die viskosen Eigenschaften (Verlustmodul) und die Werkstoffdämpfung (TanDelta) gezogen werden.

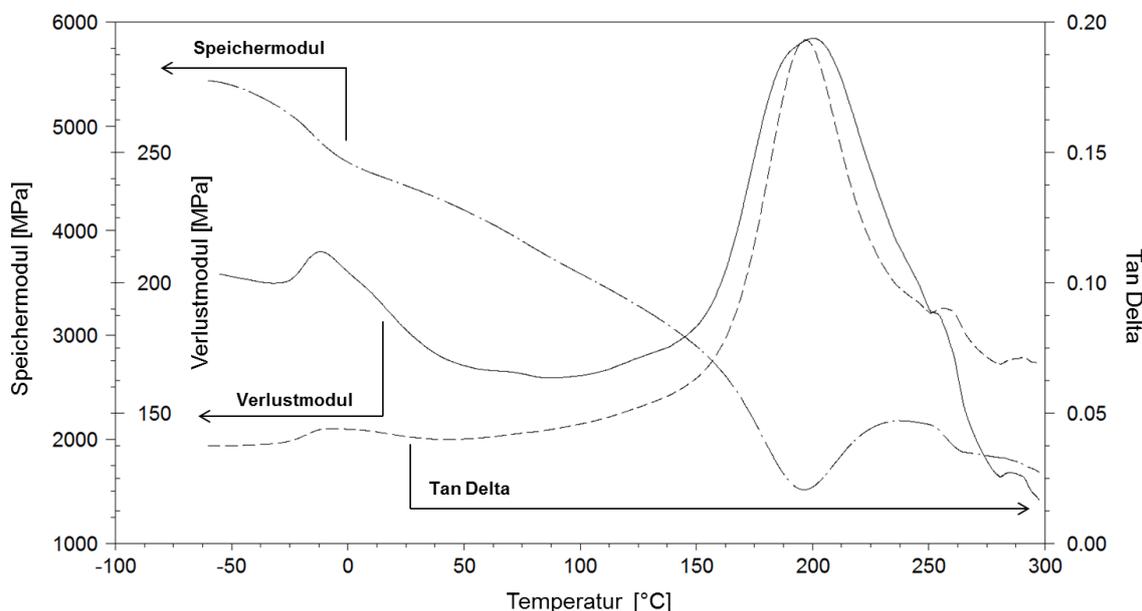


Abbildung 27: Exemplarische DMA – Messung mit der Darstellung des Speicher- und Verlustmoduls bzw. des TanDelta (Bsp: PF6510 – Charge 1 – unkonditioniert – 175°C – 24 ccm/s)

Alle Proben zeigen einen Effekt bei ca. -10°C, welcher sich im Speichermodul durch einen Stufensprung und im Verlustmodul durch einen Peak auswirkt. In den späteren Ergebnissen konnte keine Abhängigkeit des Peaks von den Formmassen oder den Variationsparametern detektiert werden.

Für die Auswertung der DMA und die Interpretation der jeweiligen Werkstoffeffekte in Abhängigkeit der Variationsparameter wurden die thermischen Glasübergänge anhand der Peak-Temperaturen von Verlustmodul und TanDelta bzw. anhand der halben Höhe eines Stufensprungs des Speichermoduls ausgewertet. Für den Vergleich der mechanischen Eigenschaften wurden die Speichermodule bei 100°C miteinander verglichen. Ein höherer Speichermodul ist dabei mit einer höheren Vernetzungsdichte zu korrelieren [GS11].

4.2.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse dient zur Messung der Masse bzw. der Masseänderung in Abhängigkeit der Temperatur und/oder der Zeit. Dabei können Masseänderungen u. a. infolge von Verdampfung, Zersetzung und chemischen Reaktionen auftreten. Es können verschiedenste Werkstoffeigenschaften (u. a. Werkstoffzusammensetzung, Feuchtegehalt, Füllstoffgehalt, Zersetzungsverhalten) ermittelt und mögliche Verarbeitungsfehler detektiert werden [ERT04]. Typische Umwandlungen sind die Verdampfung von ungebundenem und gebundenem Wasser oder der Kreidezerfall. Die Verdampfung von Wasser wurde über eine gekoppelte Massenspektroskopie im Bereich von 70°C bis 120°C nachgewiesen [SHK05].

4.2.3.1. Thermogravimetrie mit High-Res-Methode (High-Res-TGA)

Die TGA wurde nach DIN EN ISO 11358-1 und der DIN EN ISO 51006 mit dem Q5000IR (Fa. TA Instruments) durchgeführt. Es werden ca. 20 mg in einem Platintiegel untersucht. Zur Analyse der thermischen Zersetzung wurde unter N₂ von 23°C bis 850°C gemessen und anschließend eine spontane Oxidation durch Umschaltung auf Sauerstoff (O₂) erzwungen. Die Temperatur wurde nach einer 30-minütigen Haltephase weiter bis auf 1000°C erhöht. Hinsichtlich der Analyse der thermisch induzierten Probenzersetzung ergeben sich bei einem solchen Vorgehen häufig Überlagerungen der Masseabbaustufen. Zur Trennung der Abbaustufen ist eine Vielzahl an Möglichkeiten vorhanden [GSR93; Loe99]. Die Firma TA Instruments hat eine eigene Methode mit einem speziellen Heizratenalgorithmus entwickelt. Dieser passt die Aufheizrate (0,001 K/min bis 50 K/min), mit deren Verringerung sich die Auflösung erhöht, an die Zersetzungsgeschwindigkeit der Probe an [TAI15]. Mit der High-Res-TGA kann dabei über den ‚Resolution‘-Parameter (Auflösungsfaktor – Res) der Schwellenwert der Zersetzungsgeschwindigkeit und über den ‚Sensitivity‘-Parameter (Empfindlichkeitsfaktor – Sen) die jeweilige Heizratenverringerung angepasst werden. In Abbildung 28 sind der Gewichtsverlust und die dessen Ableitung über die Temperatur der unkonditionierten Formmasse PF6680 bei linearer Heizrate (10 K/min) und bei dynamischer Heizrate (HighRes) über die Zeit dargestellt.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden ein ‚Resolution‘-Parameter von 6 und ein ‚Sensitivity‘-Parameter von 1 gewählt, da hiermit das beste Verhältnis von Auflösung zu Versuchszeit erreicht werden konnte. Die numerischen Werte 6 und 1 stehen dabei ausschließlich für Regelungsfaktoren, wobei 1 den niedrigsten und 8 den höchsten Faktor darstellt. Wie in Abbildung 28 aufgezeigt, kann mit den gewählten Parametern eine wesentlich bessere Auflösung der Zusammensetzung der Vielkomponentensysteme im Vergleich zur linearen Heizrate vorgenommen werden.

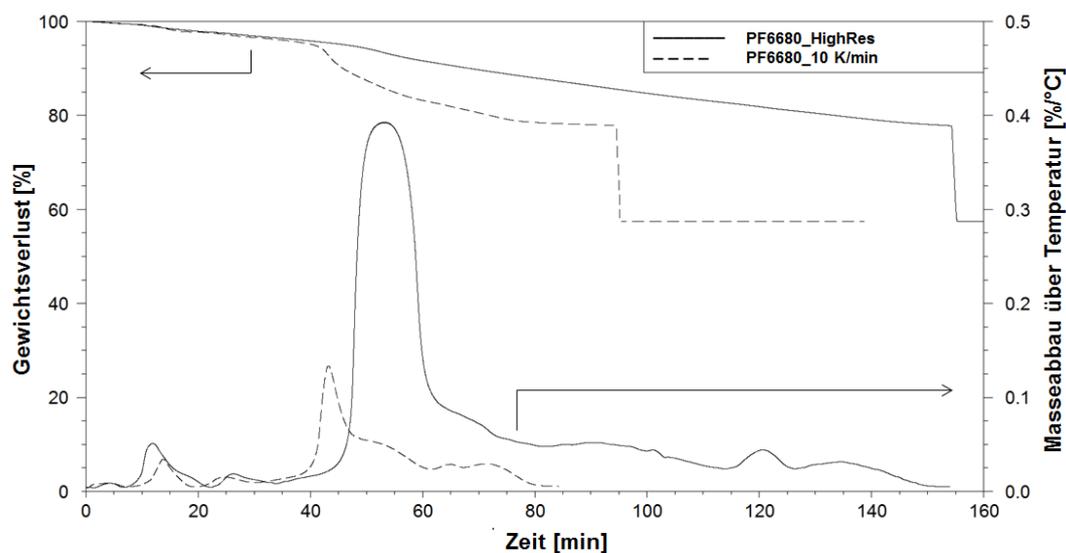


Abbildung 28: TGA-HighRes vs. TGA mit linearer Heizrate (10K/min) an der unconditionierten Charge 1 des PF6680

Die gestrichelte Linie zeigt den prozentualen Masseabbau und dessen Ableitung nach der Temperatur bei Nutzung einer linearen Heizrate. Die durchgezogene Linie stellt die Nutzung der HighRes-Methode dar. Aufgrund der variablen Heizrate können die Abbaupunkte und die dazugehörigen Temperaturen nicht direkt miteinander verglichen werden. Es werden allerdings schärfere Peak-Grenzen und teilweise neue Peaks bis zur ersten großen Abbaustufe sichtbar. Diese Abbaustufe erstreckt sich über einen weiten Bereich. Anschließend kann der Masseabbau über Temperatur bis zur Umschaltung (gekennzeichnet durch den spontanen Masseabbau) auf O_2 wesentlich besser detektiert werden. Da jede Komponente der Formmasse ein unterschiedliches Abbauverhalten besitzt, bildet diese Methode eine sehr gute Variante, um eventuelle Unterschiede in der Zusammensetzung zu detektieren.

4.2.4. Thermomechanische Analyse (TMA)

Das thermische Ausdehnungsverhalten der ausgehärteten Proben wurde in der TMA Q400EM (Fa. TA Instruments) mit einem flachen Quarzglasstempel, der sog. Expansionsklemme, nach ISO 11359-1/2 bestimmt. Als Spülgas wurde N_2 durch den Ofen geleitet und die Messrichtung erfolgte über die Plattendicke (z-Richtung). Die Messung wurde von -60°C bis 350°C durchgeführt. In Vorversuchen konnte ermittelt werden, dass im Vergleich zu einer empfohlenen Heizrate von 3 K/min bei der gewählten Heizrate von 10 K/min keine Verschiebung der Glasübergangstemperatur durch unzureichende Probendurchwärmung erkennbar ist. Des Weiteren wurden die Auflösung der Onset-Temperatur der Dimensionsänderung und die Maximaltemperatur der Ableitung dieser Dimensionsänderung nach der Temperatur verbessert. Beide Punkte wurden zur Interpretation des Tg

herangezogen und ausgewertet [ERT04, SHK06, Hoe14, Eng15]. Hauptsächlich wird jedoch die Onset-Temperatur angegeben. Ein höherer Aushärtegrad wird i. d. R. mit einem höheren Tg begründet [EB97, Rat00, BKZ11, Ehr11, Eng15].

4.3. Weitere Analyseverfahren

4.3.1. Karl-Fischer-Titration

Für die Feuchtebestimmung wurde die coulometrische Karl-Fischer-Titration (KFT) gemäß DIN EN ISO 15512 angewandt. Die Versuche wurden dabei an einem KF-Coulometer 831 der Firma Metrohm mit und ohne 874 ‚Oven Sample Processor‘ und bei einer Temperatur von 130°C durchgeführt. Die Einwaage wurde zwischen 0,09 und 0,11 g gewählt und es wurde auf eine einheitliche Größe der Granulatkörner geachtet, um vergleichbare freie Oberflächen und somit vergleichbare Wasserabgaben zu ermöglichen. Die Proben wurden sowohl direkt nach der Entnahme aus dem Konditionierungs-ofen als auch am Versuchstag hinsichtlich einer eventuellen Rücktrocknung untersucht. Letztere konnte nicht detektiert werden; die Standardabweichungen der Messwerte fielen jedoch geringer aus, wodurch auf eine homogenere Feuchteverteilung geschlossen werden kann.

4.3.2. Korngrößenverteilung

Während der Siebanalyse findet i. d. R. eine Trennung der Körner in Abhängigkeit von der Korngröße statt. Diese Körner sind einzelnen Kornklassen zugeordnet, welche durch die Maschenweite der verwendeten Siebe begrenzt werden [Sch92]. Nach dem Siebvorgang werden die Siebrückstände ausgewogen und deren Anteile an der Gesamtmasse errechnet. In Anlehnung an die DIN 53477 wurden sieben Siebsätze mit den Maschenweiten 2,5 mm, 1,6 mm, 0,8 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,16 mm und 0,06 mm genutzt; die Formmasse wurde somit in acht Korngrößenfraktionen unterteilt. Die Siebzeit betrug 10 min; es wurden jeweils 100 g des Materials vermessen und fünf Wiederholungsmessungen durchgeführt.

4.4. Mechanische Untersuchungen

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden die aus der Fließspirale gemäß DIN EN ISO 2818 und DIN EN ISO 3167 entnommenen Proben einer quasistatischen 3-Punkt-Biegeprüfung und einem ‚dynamischen‘ Charpy-Schlagbiegeversuch unterzogen. Für die 3-Punkt-Biegeprüfung wurde eine Universalprüfmaschine Zmart.Pro 50kN der Firma Zwick/Roell und zur Aufnahme der Werkstoffdehnung ein Kontakt-Extensometer (BZ1-EXZW 023 Zwick/Roell) verwendet. Die Prüfung wurde gemäß DIN EN ISO 178 durchgeführt und eine Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min gewählt. Für die Charpy-Schlagbiegeversuche wurden ein Pendelschlagwerk HIT25 mit instrumentierten Pendeln der Firma

Zwick/Roell und einem 2-Joule-Hammer genutzt. Die Versuche wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 179-2 durchgeführt und ein schmalseitiger Schlag auf die ungekerbte Probe ausgeführt.

4.5. Mikroskopie

Die mikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Olympus BX51 mit Kamera DP71 durchgeführt. Die Proben wurden aus den Fließspiralen entnommen, in einem Gießharz eingebettet, geschliffen und poliert. Zur Detektion der Struktur wurde der Differenzial-Interferenzkontrast für die auflichtmikroskopischen Untersuchungen mit einer 50-fachen-Vergrößerung genutzt. Dadurch konnten die Füllstoffstruktur und die Füllstofforientierung quer zur Fließrichtung identifiziert werden. Eine Faserschichtung konnte nicht zuverlässig detektiert werden, da auch in der Bauteilmitte einige Fasern in Fließrichtung orientiert sind, so dass die Definition der Schichtgrenzen nicht seriös möglich war. In Abbildung 29 ist exemplarisch eine mikroskopische Aufnahme quer zur Fließrichtung dargestellt. Die Aufnahme wurde an einem Probekörper der Formmasse PF6680-Charge 1 durchgeführt, welcher bei einer Werkzeugtemperatur von 175°C und mit einer Einspritzgeschwindigkeit von 24 ccm/s gespritzt wurde

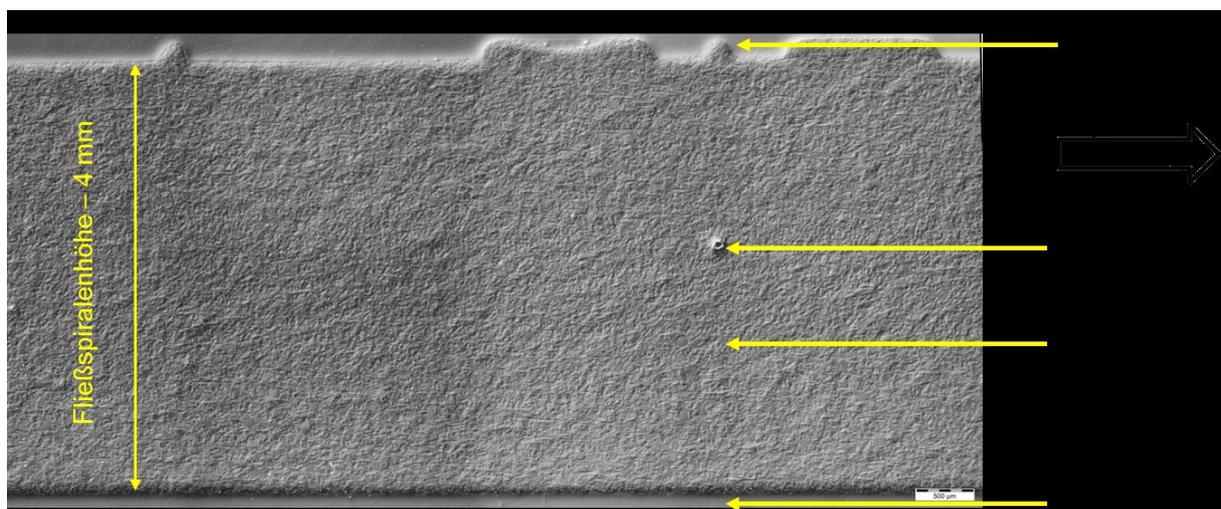


Abbildung 29: Mikroskopische Aufnahme des PF6680 – Charge 1, 175°C, 24 ccm/s (50 x Vergrößerung, quer zur Fließrichtung)

Bei einer Auswertung der Faserschichtung zeigte sich ein deutlicher Bedienerinfluss. Die zur Verfügung stehenden automatischen, bildanalytischen Verfahren ermöglichen keine Trennung der Füllstoffbestandteile von der Matrix und somit keine zuverlässigen Aussagen zur Schichtung.

5. Darstellung der Versuchsergebnisse – PF 1110

5.1. Thermische und rheologischen Untersuchungen

5.1.1. Vorbetrachtung

5.1.1.1. Untersuchung der Korngrößenverteilung

Die Ergebnisse der Korngrößenverteilung der verschiedenen Chargen der Formmasse PF1110 sind in Abbildung 30 dargestellt. Die Mittelwertkurven resultieren aus fünf Einzelmessungen. Dennoch wird deutlich, dass sehr hohe Standardabweichungen (bis zu 5 %) vorhanden und somit kaum Unterschiede zwischen den Chargen auswertbar sind.

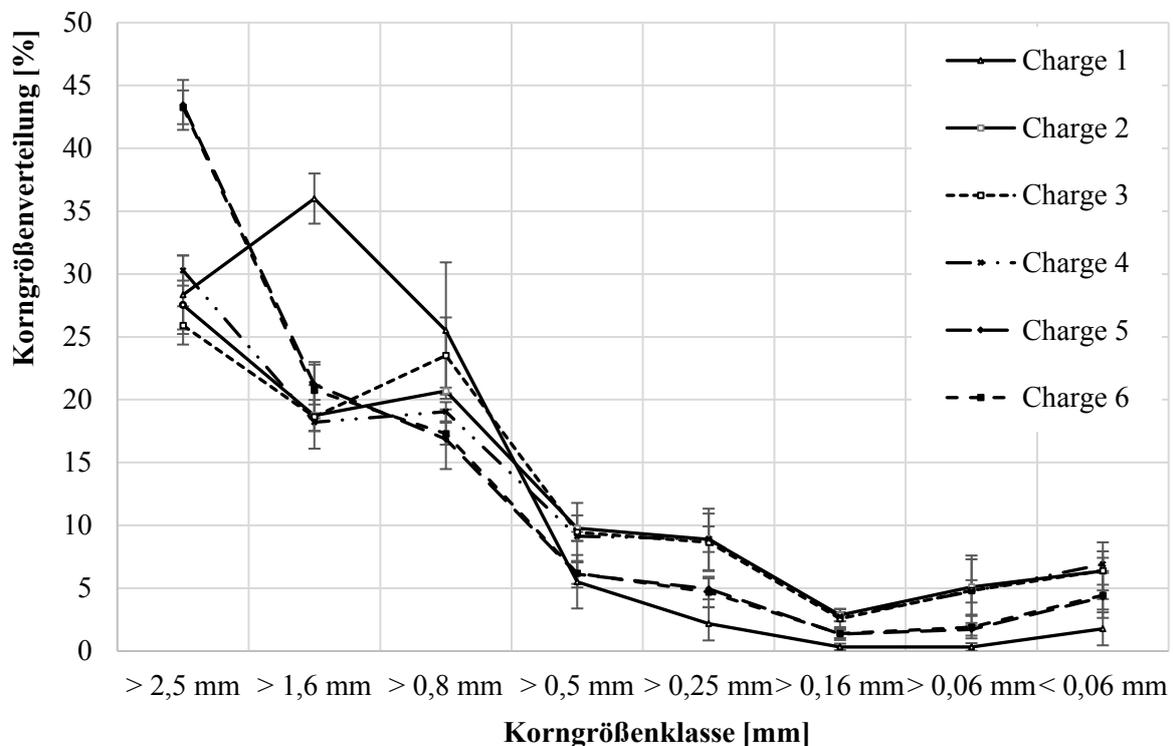


Abbildung 30: Korngrößenverteilung in Abhängigkeit der Chargen der Formmasse PF1110

Die Korngrößenverteilungen der Chargen 2–4 und die Korngrößenverteilungen der Chargen 5–6 sind nahezu identisch. Die Korngrößenverteilung der Charge 1 hingegen besitzt den prozentual größten Anteil der Korngrößenklasse von 1,6 mm bis 2,5 mm. Ferner weisen die Chargen 5 und 6 eine Verschiebung zu größeren Korngrößen und, ebenfalls äquivalent zu Charge 1, einen geringen Staubanteil (< 0,06 mm) auf. In rheologischen Experimenten wurde deutlich, dass dieser

Chargenunterschied in der Korngrößenverteilung keinen messbaren Einfluss auf das Aufschmelzverhalten besitzt.

5.1.1.2. Werkstoffkonditionierung und Wassergehalte

In Abbildung 31 ist die Wasseraufnahme der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der Konditionierungszeit dargestellt.

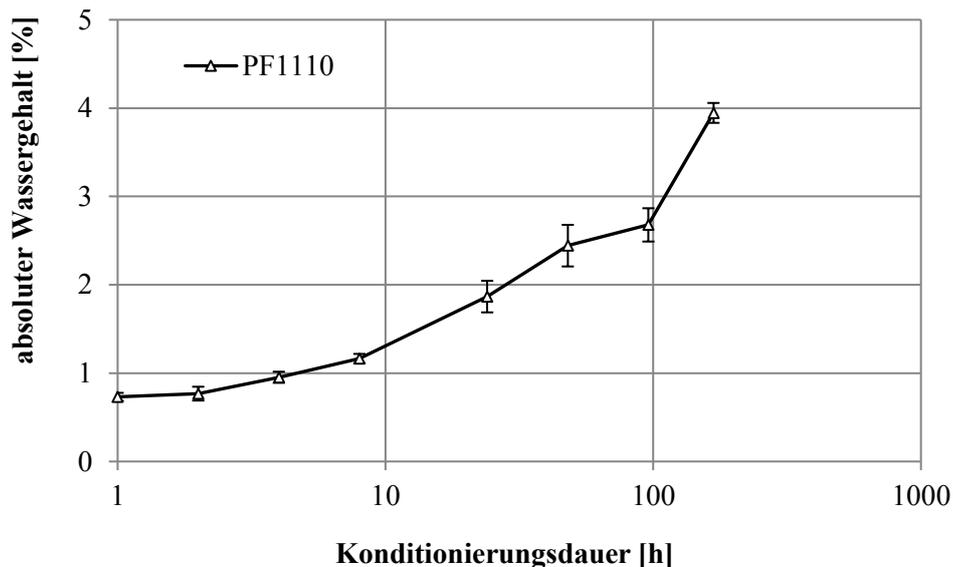


Abbildung 31: Wasseraufnahme PF1110 – Charge 2 durch die Konditionierung

Ausgehend von einer Materialfeuchte, welche bei 0,63 % lag, konnte in den ersten 8 h ein geringer Anstieg der Materialfeuchte bis zu 1,19 % detektiert werden. Anschließend kommt es bis zu 168 h zu einem signifikanten Anstieg des Wassergehaltes bis auf ca. 4 %. Es wird deutlich, dass – abweichend von den Untersuchungen in der Literatur – keine Sättigung der Wasseraufnahme eintritt. Eine Spritzgussverarbeitung ist ausschließlich bis zu einem Wassergehalt von ca. 2,5 % (ca. 48 h Konditionierungszeit) möglich, da es anschließend zu Prozessschwankungen kommt. Die Materialchargen zeigen hinsichtlich der Ausgangsfeuchte nur kleine Schwankungen im Bereich der Reproduzierbarkeitsgenauigkeit der Feuchtebestimmungen (ca. 0,03 %). Zur Untersuchung des Einflusses der Materialfeuchte wurden die Materialchargen 2, 4 und 6 genutzt. Die Chargen zeigten keine Unterschiede in der Wasseraufnahme.

5.1.1.3. Thermogravimetrische Untersuchungen

Weiterhin wurden die Materialchargen in der TGA untersucht. Bei der Formmasse PF 1110 ergaben sich sieben Masseabbaustufen, wobei die siebte Abbaustufe durch den Spülgaswechsel von N_2 auf O_2 infolge der spontan einsetzenden Pyrolyse am größten ausfällt. In Abbildung 32 sind die Abbaustufen für die sechs

Materialchargen dargestellt. Die jeweiligen Temperaturen zu den Abbaustufen (Peaks) sind zum Ende des Masseabbaus ausgewertet worden.

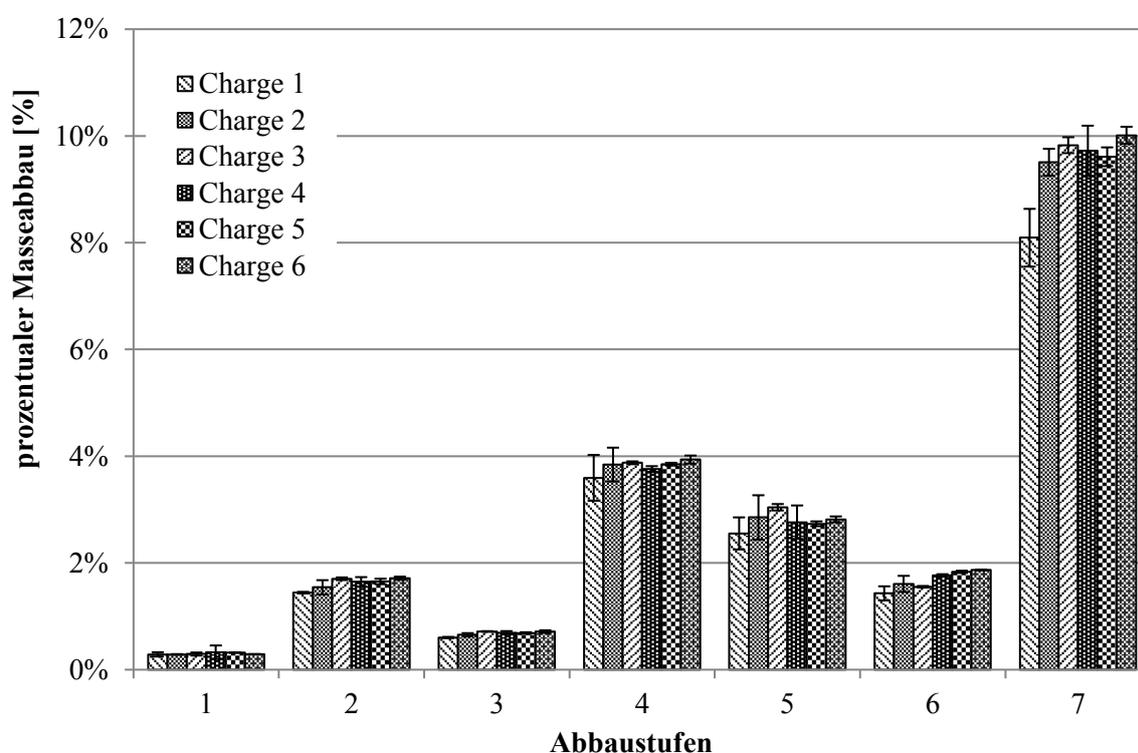


Abbildung 32: Prozentualer Masseabbau für die Chargen der Formmasse PF1110

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die prozentualen Masseabbaustufen der verschiedenen Materialchargen kaum unterscheiden. Bis zu einer Temperatur von 92°C (Peak 1) erfolgt ein reines Abdampfen von niedermolekularen Bestandteilen wie freiem Phenol oder freiem Formaldehyd. Anschließend kann die Verdampfung der Abspaltungsprodukte (u. a. Ammoniak) während der zweistufigen chemischen Aushärtungsreaktion gemessen werden, wobei insbesondere in Peak 2 auch die Verdampfung von Wasser gemessen wird. Bei höheren Temperaturen folgt die Zersetzung der verschiedenen Bestandteile des Vielstoffgemisches. Eine endgültige Pyrolyse erfolgt durch den beschriebenen Spülgaswechsel. Danach verbleiben ausschließlich die Glasverstärkungskomponenten. Hierbei wird deutlich, dass die Charge 1 einen ca. 2 % geringeren Masseabbau und somit einen leicht erhöhten Füllstoffanteil besitzt.

5.1.2. Thermische Untersuchungen in der DSC

5.1.2.1. Einfluss des Umgebungsdrucks und des Messsystems

In Abbildung 33 sind die Reaktionsenthalpien ausgewählter Chargen der Formmasse PF1110, die auf den Harzgehalt errechnet wurden, in Abhängigkeit des Messgeräts, des Umgebungsdrucks und der Werkstoffcharge dargestellt.

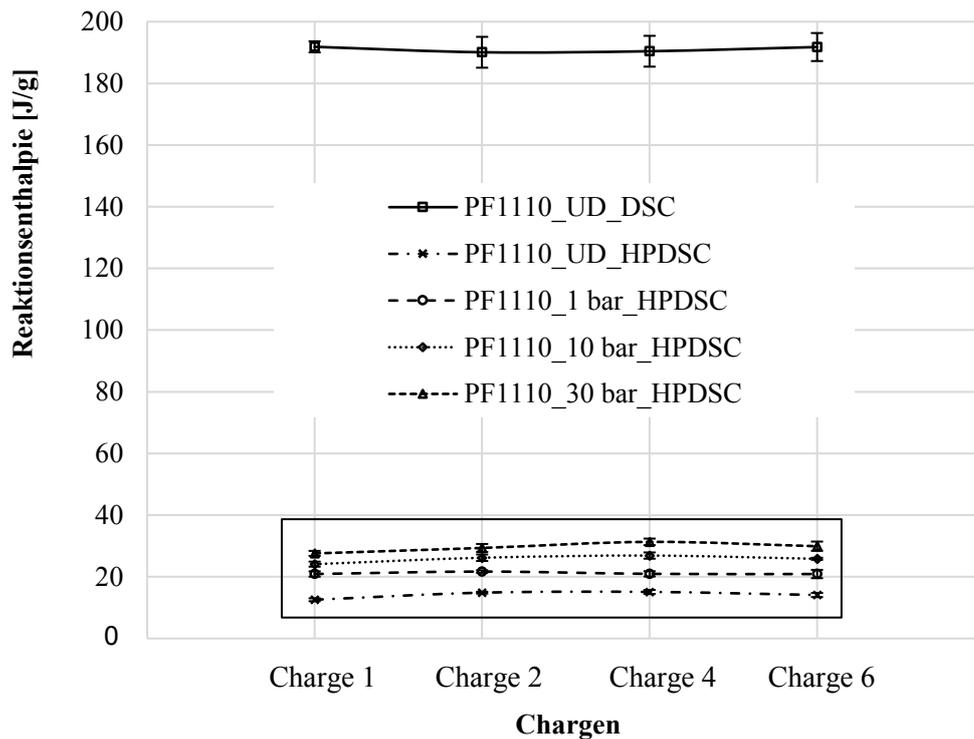


Abbildung 33: Reaktionsenthalpien der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit des Messgeräts, des Umgebungsdrucks und der Werkstoffcharge

Im Diagramm wird deutlich, dass die Reaktionsenthalpien, gemessen in der Standardmesszelle (UD_DSC), aufgrund des vorhandenen Basislinien-Drifts in der HPDSC höher ausfallen. Die in der Standardmesszelle gemessenen Enthalpien liegen um den Faktor 10 höher (500 % – 1200 %) als die in der HPDSC gemessenen. Dies ist u. a. in der Berechnung der Enthalpie auf den Harzgehalt begründet, da bereits kleinere Unterschiede in der gemessenen Reaktionsenthalpie mit dem Faktor 5 in die Rechnung eingehen. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Materialchargen kann dennoch nicht detektiert werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Aushärtekinetik der Formmasse PF1110 von den untersuchten Materialchargen unabhängig ist. Aufgrund der großen Unterschiede in der Reaktionsenthalpie zwischen der Messung unter Umgebungsdruck und den Messungen unter Überdruck werden Letztere (umrandete Ergebnisse in Abbildung 33) in Abbildung 34 noch einmal vergrößert dargestellt.

Der Anstieg der Reaktionsenthalpie mit zunehmendem Überdruck ist in der HPDSC zu erkennen. Ein Anstieg ergibt sich von 0 bar auf 1 bar (ca. 50 %), von 1 bar auf 10 bar (ca. 22 %) und von 10 bar auf 30 bar (ca. 14 %). Die Verschiebung in Abhängigkeit des Drucks ist in der Überlagerung der exothermen Aushärtung durch die endotherme Verdampfung (u. a. Wasser, ungebundenes Phenol oder Formaldehyd) begründet. Mit einem erhöhten Umgebungsdruck verschiebt sich die endotherme Verdampfung aus dem Temperaturbereich der Aushärtungsreaktion; somit können höhere exotherme Reaktionsenthalpien gemessen werden. Die Begründung dafür, dass sich der Enthalpieanstieg mit wachsendem Überdruck verringert, kann ebenfalls mit der Verschiebung des endothermen Peaks begründet werden. Der Siedepunkt von Wasser verschiebt sich bei einem Überdruck von 1 bar auf 120°C, bei 10 bar auf 184°C und bei 30 bar auf 234°C. Bereits bei 10 bar ist somit nur noch eine geringere Überlagerung mit der Aushärtung vorhanden. Bei 30 bar liegt die endotherme Wasserverdampfung nahezu vollständig außerhalb der Aushärtungstemperatur. Des Weiteren zeigt die Werkstoffcharge 1 eine geringfügig geringere Reaktionsenthalpie.

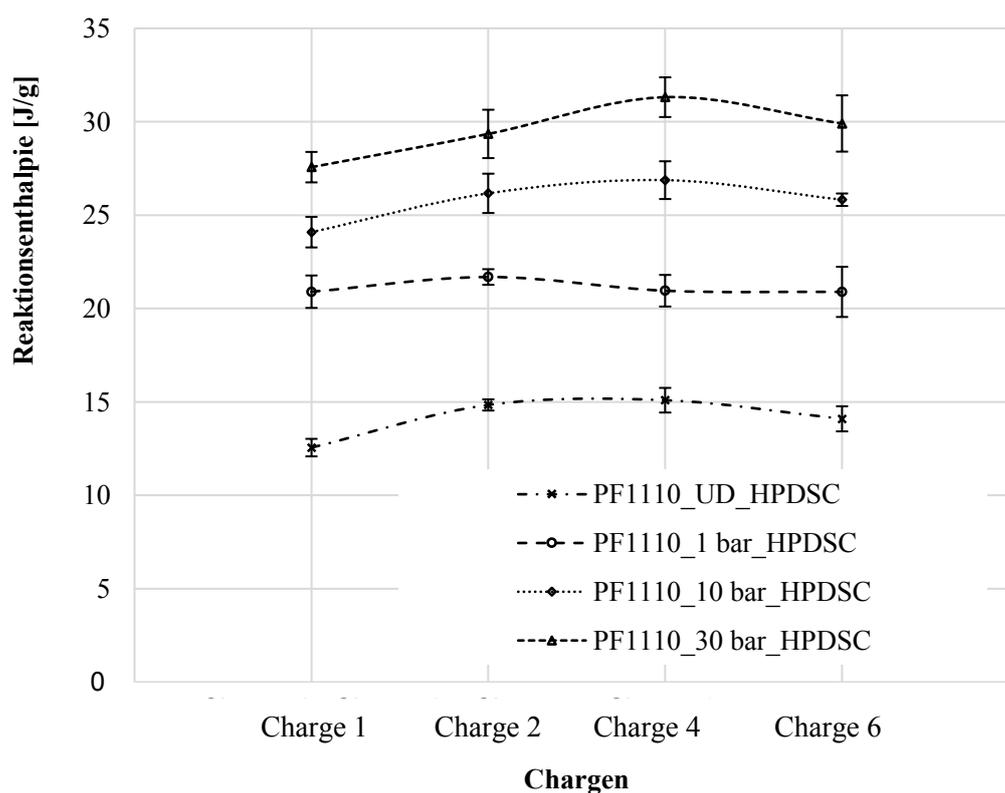


Abbildung 34: Reaktionsenthalpien der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks und der Werkstoffcharge (höhere Auflösung)

Zusätzlich zur Reaktionsenthalpie kann aus der DSC noch eine Vielzahl an weiteren Größen abgeleitet werden. An dieser Stelle soll auf die Reaktionsstarttem-

peratur und die Reaktionszeit, errechnet aus dem Reaktionsstart und dem Reaktionsmaximum, eingegangen werden. In Abbildung 35 sind diese Kenngrößen anhand der Charge 1 und der Charge 6 in Abhängigkeit des Messgerätes und des Umgebungsdrucks dargestellt.

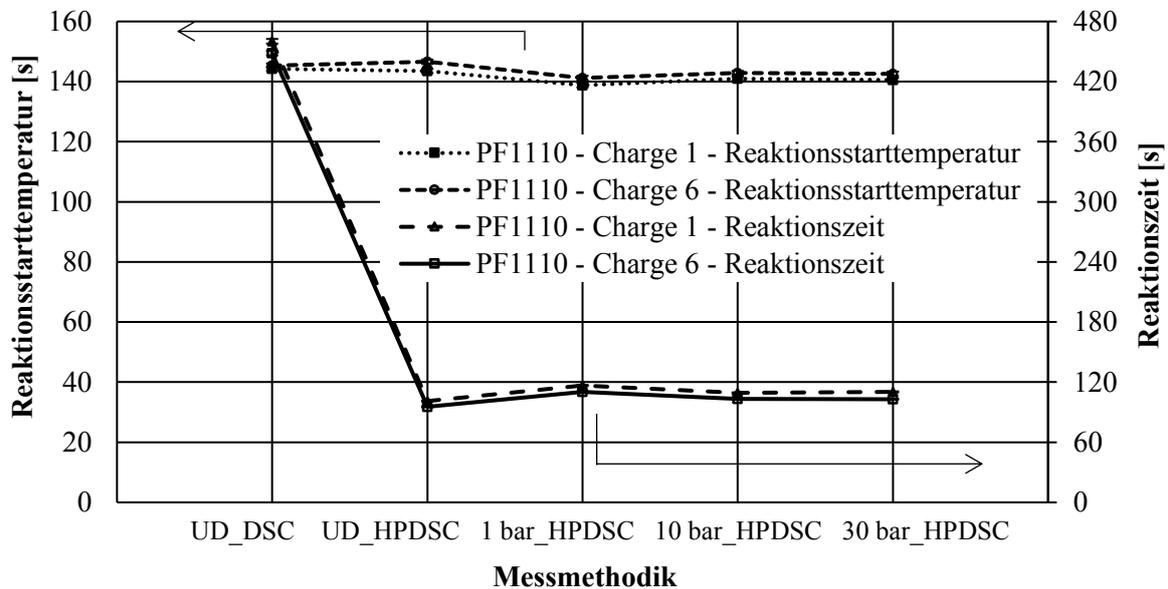


Abbildung 35: Reaktionsstarttemperatur und Reaktionszeit der Chargen 1 und 6 der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit des Messgerätes und des Umgebungsdrucks

In Abbildung 35 wird noch einmal der Effekt des Basislinien-Drifts an der HPDC deutlich, da sich die errechnete Reaktionszeit aufgrund der Auswertebedingungen deutlich verkürzt. Ein Bezug zum realen Werkstoffverhalten kann dabei nicht hergestellt werden. Aus der Reaktionszeit in der HPDC wird deutlich, dass kein signifikanter Einfluss des Umgebungsdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit messbar ist. Die Reaktionsstarttemperatur ist aufgrund der konstanten Basislinie beider Messgeräte in diesem Temperaturbereich vergleichbar. Es wird deutlich, dass unter Umgebungsdruck im Vergleich zur Beaufschlagung mit Überdruck die Reaktion bei beiden Messgeräten ca. 4 K später beginnt. Dabei hat die Höhe des Überdrucks keinen Einfluss. Des Weiteren weist die Charge 1 im Vergleich zur Charge 6 nur geringfügige Unterschiede auf.

5.1.2.2. Einfluss der Materialfeuchte

Wie beschrieben, zeigten die Chargen 2, 4 und 6 keine Unterschiede in der Feuchteaufnahme und in der Reaktionskinetik. Deshalb ist davon auszugehen, dass ebenfalls kein Einfluss der feuchteabhängigen Reaktionsenthalpie vorhanden ist. Dies bestätigt sich in den Ergebnissen. Aus diesem Grund wird nur auf die Reaktionsenthalpien der Charge 2, gemessen im HPDC, in Abhängigkeit der Materialfeuchte eingegangen.

In Abbildung 36 ist ebenfalls die höhere Reaktionsenthalpie bei höherem Überdruck zu detektieren. Bei 1 bar und 10 bar Überdruck sind die Reaktionsenthalpien der konditionierten Formmassen (ab Messpunkt 2) konstant und liegen ca. 14 % unter denen der unkonditionierten Probe. Allerdings ist insbesondere bei 10 bar und einer Materialfeuchte von 0,72 % eine hohe Standardabweichung vorhanden.

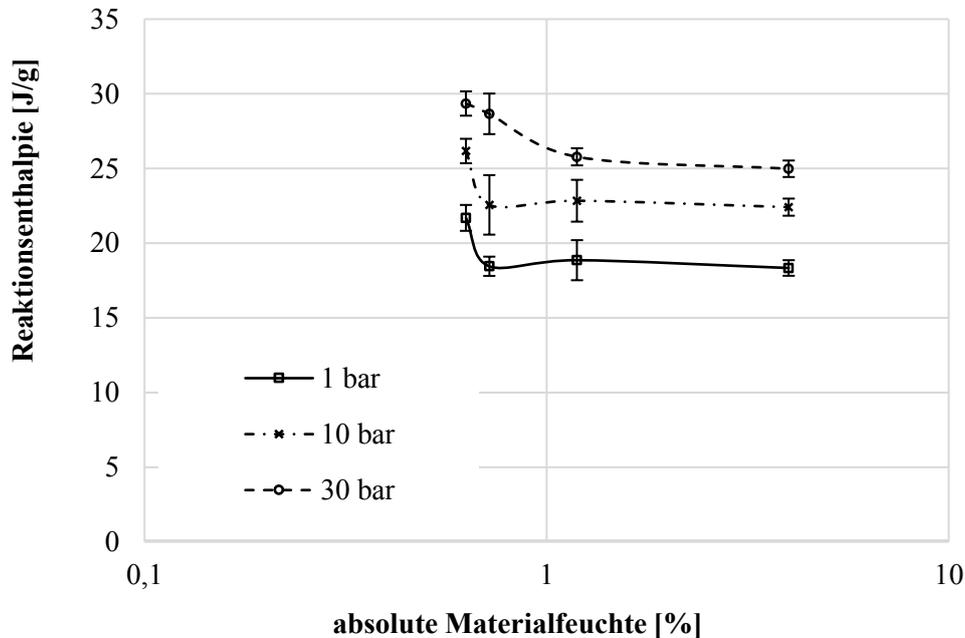


Abbildung 36: Reaktionsenthalpien der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte und des Überdrucks gemessen in der HPDSC

Bei einem Umgebungsdruck von 30 bar zeigt sich ein abweichendes Materialverhalten. Bei einer Materialfeuchte von ca. 4 % kann weiterhin eine ca. 14 % geringere Reaktionsenthalpie im Vergleich zur unkonditionierten Probe detektiert werden. Eine mögliche Begründung für die Unterschiede in der Abhängigkeit von Umgebungsdruck und Konditionierung (Wassergehalt) liegt wiederum in der Verschiebung der endothermen Abdampfung in Abhängigkeit des Druckes. Die konditionierten Proben haben einen erhöhten Wasseranteil und somit eine größere Überlagerung des exothermen Reaktionspeaks durch endotherme Abdampfung. Bei einer Erhöhung des Umgebungsdrucks in der HPDSC verschiebt sich die Verdampfung zu höheren Temperaturen, wodurch eine geringere Überlagerung des exothermen Peaks vorliegt. Neben dieser Erkenntnis kann aus dem Diagramm ein weiterer Aspekt abgeleitet werden: Die systematisch höheren Reaktionsenthalpien der unkonditionierten Formmasse im Vergleich zu den konditionierten Formmassen können mit einem Vorhärtungseffekt durch die Konditionierung oder einem Abdampfen von flüchtigem Hexa begründet werden. Zusammengefasst kann eine minimale Beeinflussung der chemischen Aushärtungsreaktion durch die Konditionierung nicht ausgeschlossen werden.

5.1.3. Rheologische Untersuchung am Messknetter

5.1.3.1. Einfluss der Materialcharge auf die Fließwiderstände

Die Materialchargen wurden am Messknetter hinsichtlich ihres Fließ-Härtungsverhaltens analysiert. Bei den nicht konditionierten Chargen der Formmasse PF1110 konnten hinsichtlich der Verweilzeiten und der minimalen Drehmomente unterhalb einer Knetkammertemperatur von 130°C keine Unterschiede detektiert werden. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle ausschließlich auf die Ergebnisse der Materialchargen 1 bis 6 ab einer Kammertemperatur von 130°C eingegangen. In Abbildung 37 sind die minimalen Drehmomente in Abhängigkeit der Masse-temperaturen dargestellt.

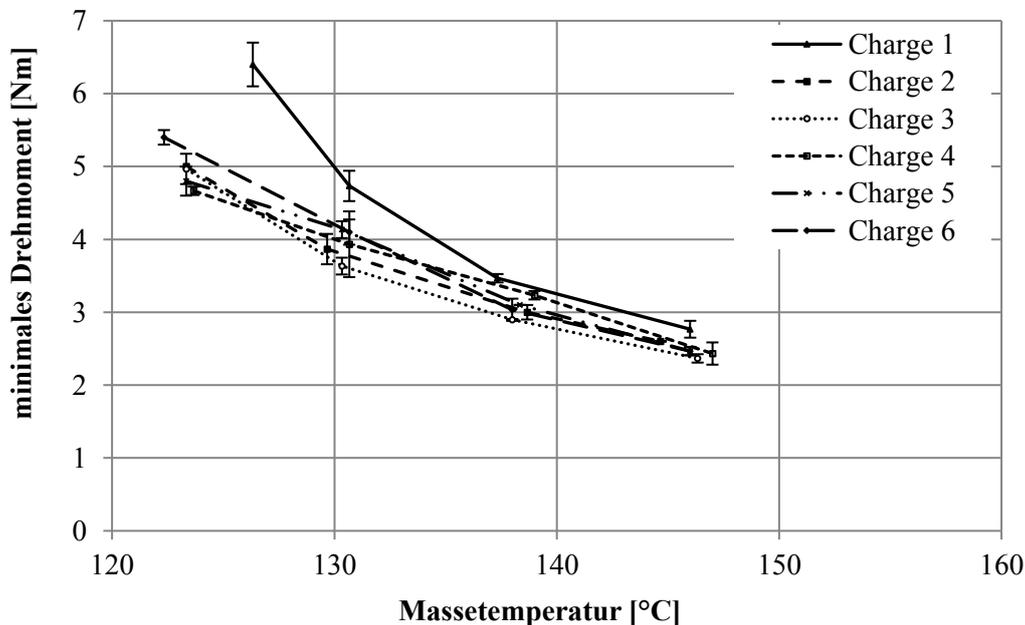


Abbildung 37: Minimale Drehmomente der Chargen der Formmasse PF1110 ab 130°C

Ab einer Knetkammertemperatur von 130°C weist die Charge 1 konstant das höchste Drehmoment auf. Bei dieser Knetkammertemperatur liegt auch die größte Differenz zwischen den minimalen Drehmomenten vor (28 %). Diese verringert sich bis auf 12 % bei einer Knetkammertemperatur von 160°C. Bezüglich der gemessenen Masse-temperaturen können keine signifikanten Unterschiede im minimalen Drehmoment detektiert werden. Ausschließlich bei einer Knetkammertemperatur von 130°C kann ein Unterschied in der Masse-temperatur der Charge 1 von ca. 4 K detektiert werden. Im Vergleich zur Knetkammertemperatur sind die Masse-temperaturen im minimalen Drehmoment geringer (122°C bis 147°C), wobei der Abstand mit höheren Knetkammertemperaturen aufgrund der schlechten Wärmeleitung und des höheren Temperaturunterschiedes zwischen der Formmasse

und der Knetkammertemperatur steigt (-8 K, -10 K, -12 K, -13). Die Materialfeuchten der Chargen lagen alle im Bereich von 0,62 % ($\pm 0,03$ %). Zusätzlich zur Untersuchung des Fließverhaltens über das minimale Drehmoment wurde das Aushärteverhalten der Materialchargen über die Verweilzeiten ermittelt. Die Ergebnisse ab einer Knetkammertemperatur von 130°C sind in Abbildung 38 dargestellt.

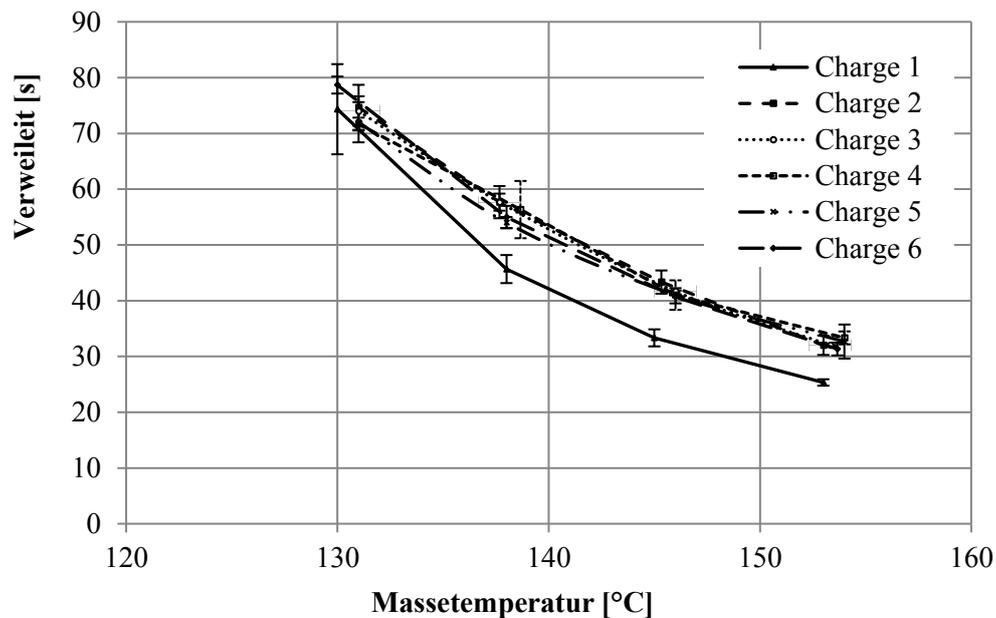


Abbildung 38: Verweilzeiten der Chargen der Formmasse PF1110 ab 130°C

Ab einer Knetkammertemperatur von 140°C weist die Charge 1 um ca. 20 % geringere Verweilzeiten als die anderen Chargen auf. Des Weiteren liegen die Massetemperaturen ca. 2 K unter denen der Vergleichschargen. Ein Unterschied zwischen den Chargen 2–5 ist weder in der Verweilzeit noch in der Massetemperatur zu detektieren. Die Massetemperaturen (130°C bis 154°C) sind höher als im minimalen Drehmoment, da diese am Ende der Verweilzeit definiert wurden. Bei einer Knetkammertemperatur von 130°C ist die Massetemperatur identisch. Mit steigender Knetkammertemperatur erhöht sich der Unterschied wiederum bis auf 6 K bei 160°C.

Obwohl in diesen Untersuchungen die Ergebnisse der Charge 1 von denen der anderen Chargen abweichen, konnten in den anschließenden Spritzgussuntersuchungen keine Unterschiede detektiert werden. Eine mögliche Begründung hierfür könnte in den unterschiedlichen Entnahmesäcken der jeweiligen Proben liegen. Es besteht die Vermutung, dass der Materialsack für die rheologischen Untersuchungen nicht sachgemäß gelagert wurde und es somit zu einer Vorreaktion des Materials wie auch zu einer Trocknung kam. Referenzmessungen waren zum Untersuchungszeitpunkt nicht möglich. Dies weist auf die Empfindlichkeit

der Materialien bei der Lagerung hin; diese wird im Rahmen der Arbeit jedoch nicht weiter untersucht

5.1.3.2. Einfluss der Feuchte auf die vorhandenen Fließwiderstände

Zur Detektion des Einflusses der absoluten Materialfeuchte auf den gemessenen Fließwiderstand in Abhängigkeit der Knetkammertemperatur wurden die Chargen 2, 4 und 6 der Formmasse PF1110 gezielt konditioniert und im Messkneteter untersucht. Zwischen den konditionierten Chargen ergaben sich keine Unterschiede, deshalb wird im Folgenden ausschließlich auf die Ergebnisse der Charge 2 eingegangen. Das minimale Drehmoment bei Knetkammertemperaturen von 90°C und 110°C in Abhängigkeit der Feuchte ist in Abbildung 39 dargestellt.

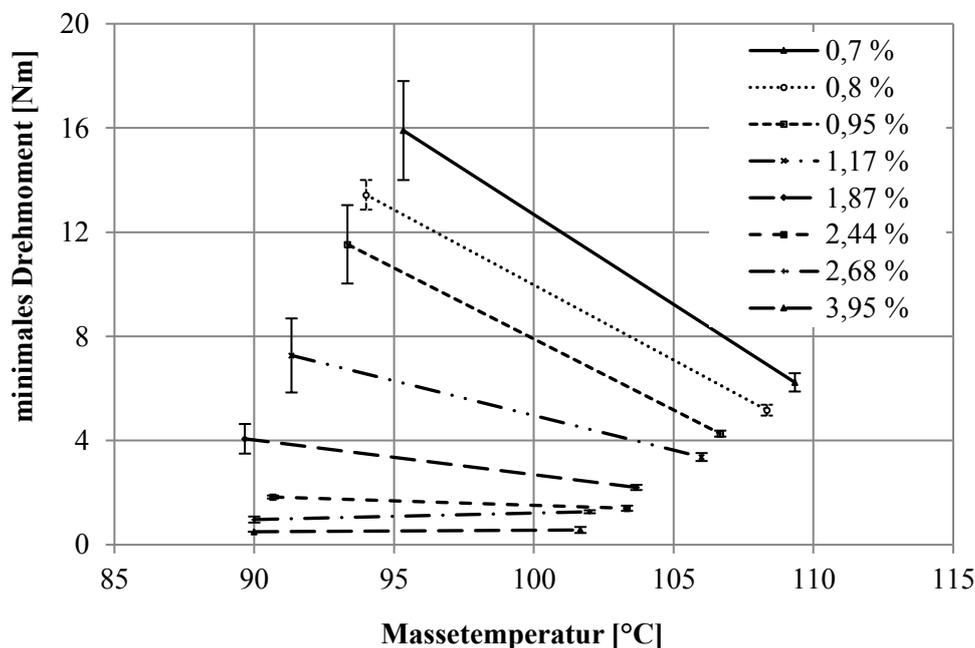


Abbildung 39: Minimale Drehmomente der Charge 2 der Formmasse PF1110 bis zu einer Knetkammertemperatur von 110°C in Abhängigkeit der Feuchte

Das minimale Drehmoment sinkt bei einer Kammertemperatur von 90°C mit zunehmendem Feuchtegehalt (0,7 % zu 2,44 %) um bis zu 90 % ab. Eine weitere Erhöhung des Feuchtegehaltes führt zu einem Abfall auf 0,5 Nm, bei dem das Polymer nur noch einen geringen bzw. keinen Anteil am Fließwiderstand mehr besitzt. Zusätzlich sinken die Massetemperaturen mit steigendem Wasseranteil um ca. 5 K. Dies ist mit der geringen Schererwärmung des Materials (infolge der geringeren Viskosität) und einem eventuellen Energieverbrauch (Endothermie) durch Verdampfen des Wassers zu begründen. Bei einer Kammertemperatur von 110°C sinkt das minimale Drehmoment mit zunehmendem Feuchtegehalt (von 0,7 % bis auf 2,44 %) um bis zu 80 % ab. Zusätzlich kann eine Abnahme der Massetemperatur um 7 K (zwischen trocken und extrem feucht) detektiert werden, womit eine größere Reduktion der Schererwärmung bzw. ein höherer Energieverbrauch durch Wasserverdampfung im Vergleich zu den drei anderen Kammertemperaturen (5 K bei 90°C, 4,6 K bei 140°C und 5,3 K bei 160°C)

einhergeht. Dies ist bei der Interpretation des Fließwiderstands in Abhängigkeit der Temperatur zu beachten. Ab einem Feuchtegehalt von 2,68 % kommt es durch eine Temperaturerhöhung zu keinem weiteren Abfall des minimalen Drehmoments (0,5 Nm). Ab diesem Punkt ist der minimale Fließwiderstand der Matrix erreicht und ausschließlich die Füllstoffanteile führen noch zu einem Widerstand gegen die Schaufelrotation. Das bestätigt die Annahme, dass die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen zu einem Fließwiderstand führen, der von der Viskosität der Matrix unabhängig ist. Davon ausgehend wird deutlich, dass die Messungen am Messkneteter insbesondere bei sehr hohen Wasseranteilen und somit geringsten Fließwiderständen nur noch bedingt aussagekräftig sind. Dies wird ebenfalls bei Knetkammertemperaturen von 140°C und 160°C deutlich. Die Ergebnisse sind in Abbildung 40 dargestellt.

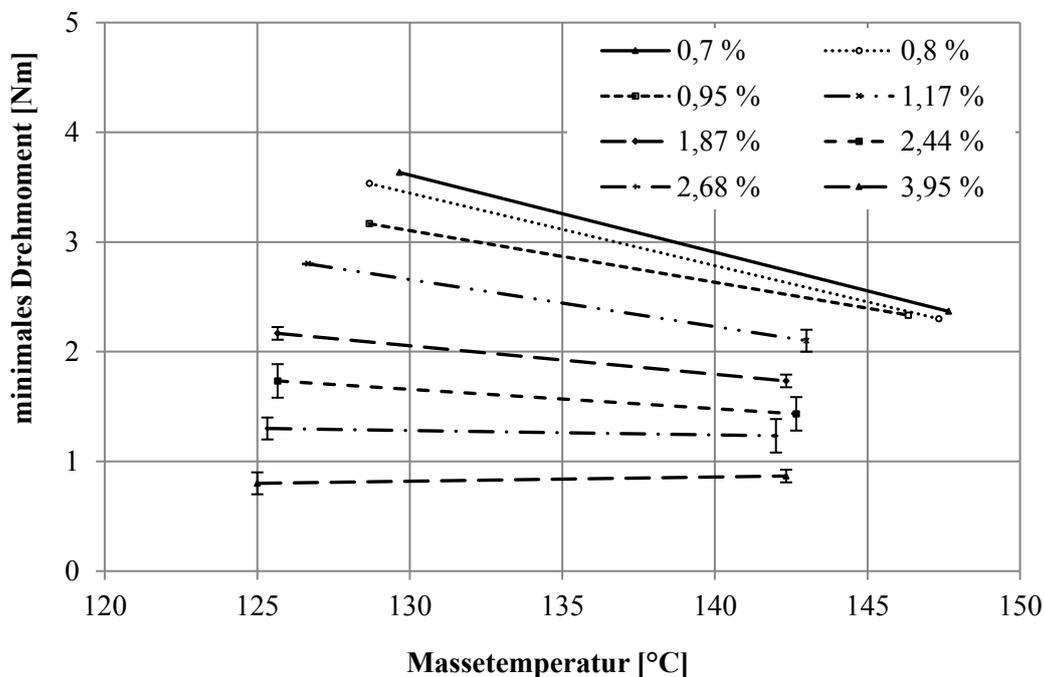


Abbildung 40: Minimale Drehmomente der Charge 2 der Formmasse PF1110 ab einer Knetkammertemperatur von 140°C in Abhängigkeit der Feuchte

Bei der Betrachtung des Einflusses des Feuchteanteils bei einer Kammertemperatur von 140°C ist ebenfalls eine Reduktion des Drehmoments um 80 % mit steigendem Feuchtegehalt zu detektieren. Des Weiteren sinkt das minimale Drehmoment bei der höchsten Materialfeuchte nur bis auf 0,8 Nm (s. 0,6 Nm bei 90°C und 110°C) ab, weshalb davon auszugehen ist, dass bereits anreagierte Teilchen vorliegen, welche die Aussagefähigkeit bzgl. der Fließfähigkeit begrenzen. Diese anreagierten Teilchen sind ebenfalls bei einer Kammertemperatur von 160°C zu detektieren. Zudem ist mit steigendem Feuchtegehalt nur noch eine Reduktion des Drehmoments auf 37 % des Ausgangswerts festzustellen. Dies ist durch die in-

folge der hohen Kammertemperatur vorhandene geringste Fließfähigkeit begründet, die auch bei unkonditionierten Material vorliegt. Dabei wird der fließwiderstandsreduzierende Einfluss der Feuchte überlagert und kann nicht mehr eindeutig interpretiert werden. Zusammengefasst können die Auswirkungen der Materialfeuchte auf die Fließfähigkeit der Formmasse PF1110 am besten bei geringen Knetkammertemperaturen detektiert werden.

In der Folge werden die Auswirkungen einer erhöhten absoluten Materialfeuchte auf die Verweilzeit dargestellt. In Abbildung 41 sind diese bei den Knetkammertemperaturen von 90°C und 110°C dargestellt.

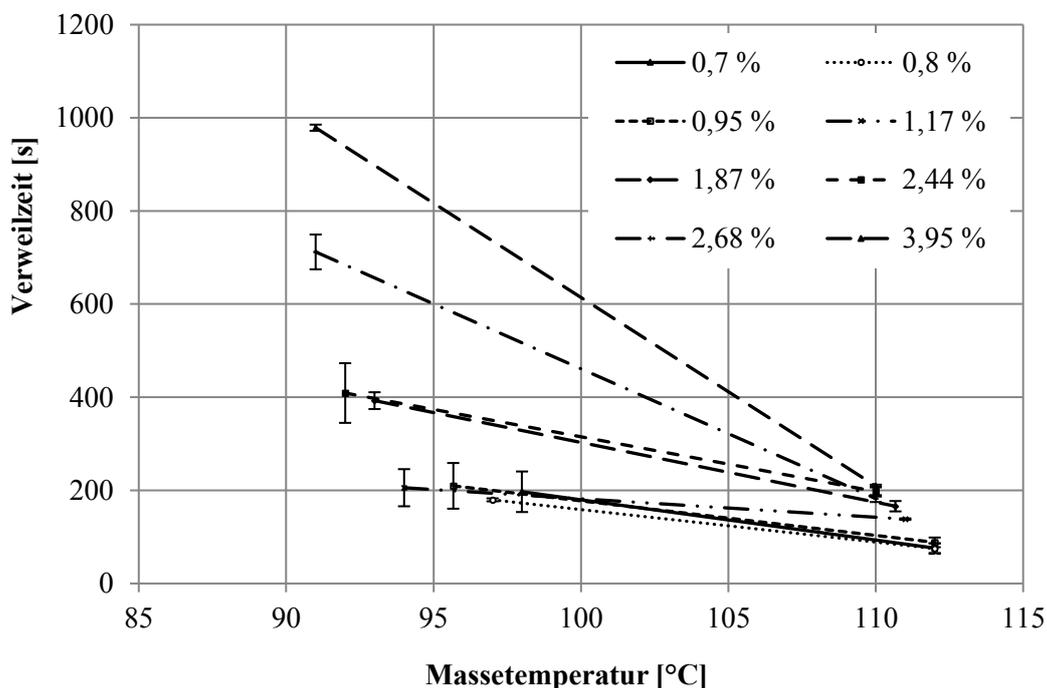


Abbildung 41: Verweilzeiten der Chargen 2 der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der Feuchte bis zu einer Knetkammertemperatur von 110°C

Bei einer Kammertemperatur von 90°C sinkt die Massetemperatur zum Ende der Verweilzeit mit steigendem Wassergehalt um 7 K (98°C auf 91°C) ab. Die Verweilzeit ist hingegen bis zu einem Wassergehalt von 1,17 % konstant bei ca. 200 s und steigt anschließend auf ca. 500 % an. Bei einer Kammertemperatur von 110°C sinkt die Massetemperatur zum Ende der Verweilzeit um nur noch ca. 2 K (112°C auf 110°C) ab. Dies kann damit begründet werden, dass die Reduktion der Massetemperatur durch den Energieverbrauch der Wasserverdampfung bereits zum Zeitpunkt des minimalen Drehmoments am größten war und sich gegen Ende der Verweilzeit nicht mehr auswirkt. Die Verweilzeit bei einer Kammertemperatur von 110°C ist bis zu einem Wassergehalt von 0,95 % konstant und steigt anschließend sprunghaft bis auf 280 % an. Es ist somit bei beiden Kammertemperaturen eine deutlich längere Verweilzeit infolge des steigenden Wassergehaltes

vorhanden; diese wird jedoch erst ab einem Wassergehalt von ca. 1 % systematisch. Eine Zuordnung der Unterschiede auf die Reaktivität ist aufgrund der geringeren Massetemperaturunterschiede erst bei einer Kammertemperatur $> 110^{\circ}\text{C}$ möglich. Weiterhin wurden die Verweilzeiten bei Knetkammertemperaturen von 140°C bzw. 160°C ermittelt und in Abbildung 42 dargestellt.

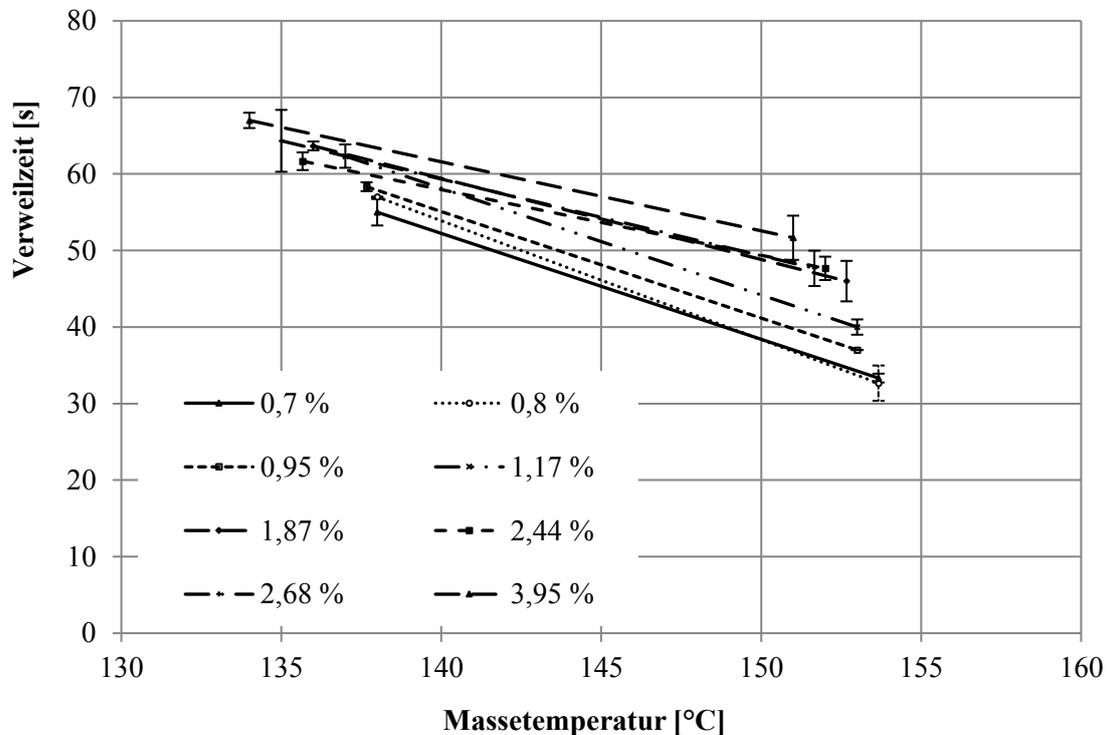


Abbildung 42: Verweilzeiten der Chargen 2 der Formmasse PF1110 ab einer Knetkammertemperatur von 140°C in Abhängigkeit der Feuchte

Die weitere Anhebung der Knetkammertemperatur auf 140°C hat mit steigendem Wassergehalt wiederum eine größere Massetemperaturreduktion um ca. 4 K (137°C auf 133°C) zur Folge. Diese sinkt jedoch mit einer weiteren Temperaturerhöhung auf 160°C wieder auf ca. 2,5 K ($153,5^{\circ}\text{C}$ auf 151°C) ab. Die unterschiedlichen Massetemperaturen liegen dabei allerdings innerhalb der Standardabweichung. Die Verweilzeiten sind bei Kammer-temperaturen von 140°C (ca. 57 s) und 160°C (ca. 35 s) bis zu einem Wassergehalt von 1,17 % nahezu konstant. Bei höheren Wassergehalten kommt es zu einer Steigerung der Verweilzeiten um 20 % (auf ca. 67 s) bzw. um 28 % (auf ca. 51 s).

Es wird deutlich, dass der vorhandene Einfluss der Materialfeuchte auf die Verweilzeiten bis zu hohen Knetkammertemperaturen nachweisbar ist. Allerdings kann tendenziell über alle Knetkammertemperaturen hinweg eine Reduzierung der Abhängigkeit der Verweilzeit vom Wasseranteil mit steigender Kammer-temperatur beobachtet werden.

peratur detektiert werden. Dies kann durch die schnellere Verdampfung des Wassers oder durch die geringere Schererwärmungen infolge minimaler Fließwiderstände begründet sein.

5.1.4. Rheologische Untersuchung am Rotationsrheometer

5.1.4.1. Einfluss der Feuchte auf die Fließwiderstände

Am Platte-Platte-Rheometer wurde aufgrund des hohen Präparationsaufwandes nur eine Materialcharge vermessen. Aus Charge 2 der Formmasse PF1110 wurden Probekörperscheiben für das Platte-Platte-Rheometer hergestellt und der beschriebenen Konditionierung unterzogen. Die Feuchteaufnahme unterscheidet sich dabei nicht von der des Ausgangsgranulates. Bei der Formmasse PF1110 wurden vier Materialfeuchten (0,7 % – 0,95 % – 1,87 % – 2,44 %) bei einer Heizrate von 3 K/min bzw. 5 K/min untersucht. In Abbildung 43 sind die minimale komplexe Viskosität und die Temperatur, bei welcher diese auftritt, in Abhängigkeit der Materialfeuchte und der beiden Heizraten dargestellt.

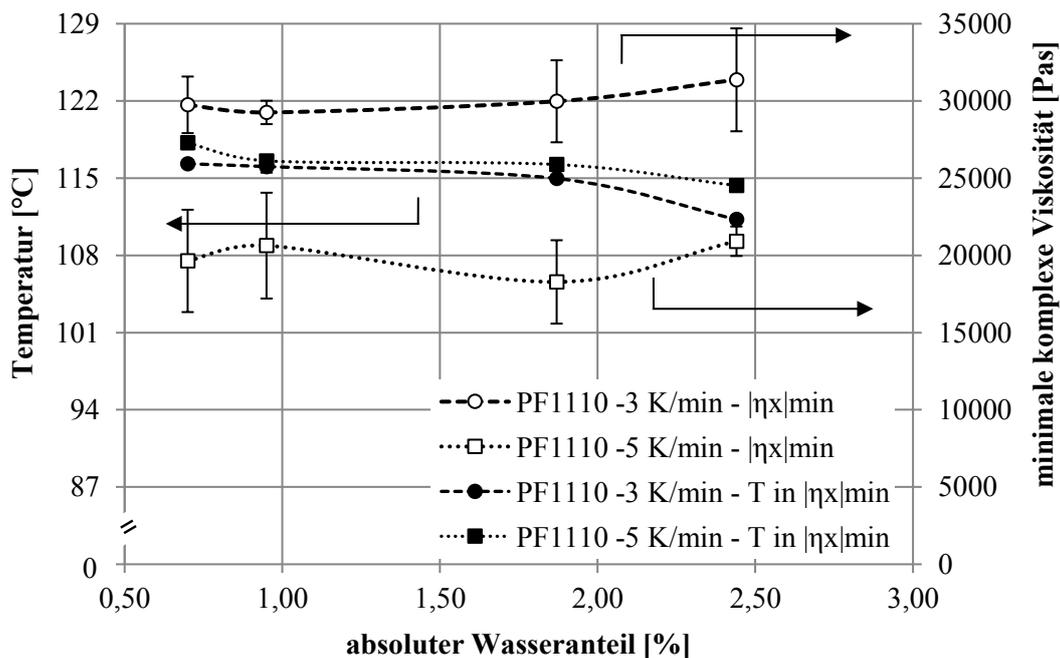


Abbildung 43: Minimale komplexe Viskosität der Formmasse PF1110 und die Temperatur, bei welcher diese auftritt, in Abhängigkeit der Materialfeuchte bei verschiedenen Heizraten

In dem Diagramm wird deutlich, dass sowohl die Höhe der minimalen komplexen Viskosität als auch die Temperatur, bei welcher diese auftritt, fast vollständig unabhängig von dem absoluten Wasseranteil im Material sind. Es ist ausschließlich ein Einfluss der Heizrate auf die Höhe der komplexen Viskosität zu detektieren. Proben, welche bei einer Heizrate von 5 K/min vermessen wurden, weisen eine

ca. 30 % geringere komplexe Viskosität auf. Bei der höheren Heizrate ist die Zeitspanne bis zum Erreichen der minimalen komplexen Viskosität kürzer. Somit hat die schnellere physikalische Viskositätsverringerung durch Erhöhung der Molekülbeweglichkeit einen größeren Einfluss als die träge chemische Aushärtungsreaktion, die durch Netzwerkbildung die Viskosität erhöht. Die hohen Standardabweichungen in der minimalen komplexen Viskosität können durch unterschiedliche Faserorientierungen in den präparierten Probenplättchen hervorgerufen werden. Die vorhandene Glasfaserverstärkung und die durch die Polykondensation auftretende Porenbildung können ebenfalls mögliche Begründungen für die Unabhängigkeit vom absoluten Wasseranteil sein. Die Unabhängigkeit der Temperatur, bei der die minimale komplexe Viskosität auftritt, von der Heizrate und dem absoluten Wasseranteil kann durch die Zunahmen der Reaktionsgeschwindigkeiten in diesem Temperaturbereich begründet werden. Die Abnahme um ca. 2 K beim höchsten Wasseranteil könnte durch den katalytischen Einfluss des vorhandenen Wassers oder die verbesserte Wärmeleitung erklärt werden.

Zusammengefasst sind keine systematischen Aussagen zum Einfluss des Wassergehalts auf die minimale komplexe Viskosität aus den Untersuchungen mit dem Platte-Platte-Rheometer zu generieren. Daher soll zusätzlich der Einfluss auf die Strukturbildung untersucht werden. Eine Möglichkeit hierfür ist der Vergleich der maximalen Werkstoffdämpfung über das maximale $\tan\Delta$ und somit der Vergleich des höchsten viskosen Anteils mit dem elastischen Anteil der Formmasse. Die Höhe des maximalen $\tan\Delta$ und die Temperatur, bei der es erreicht wird, sind in Abbildung 44 in Abhängigkeit des absoluten Wasseranteils und der Heizrate aufgetragen.

Es wird deutlich, dass das maximale $\tan\Delta$ nahezu unabhängig von Wassergehalt und Heizrate ist. Bei einer Heizrate von 3 K/min liegt es im Bereich von 1,74 bis 1,84 und bei einer Heizrate von 5 K/min im Bereich von 1,77 bis 1,99. Im Gegensatz dazu kann ein Einfluss des absoluten Wassergehalts auf die Temperatur des maximalen $\tan\Delta$ detektiert werden. Bei einem Wasseranteil von 2,44 % kann ein Abfall der Temperatur (ca. 4 %) detektiert werden, welcher äquivalent zum Temperaturabfall bei der minimalen komplexen Viskosität begründet werden kann (katalytischer Einfluss bzw. verbesserte Wärmeleitung).

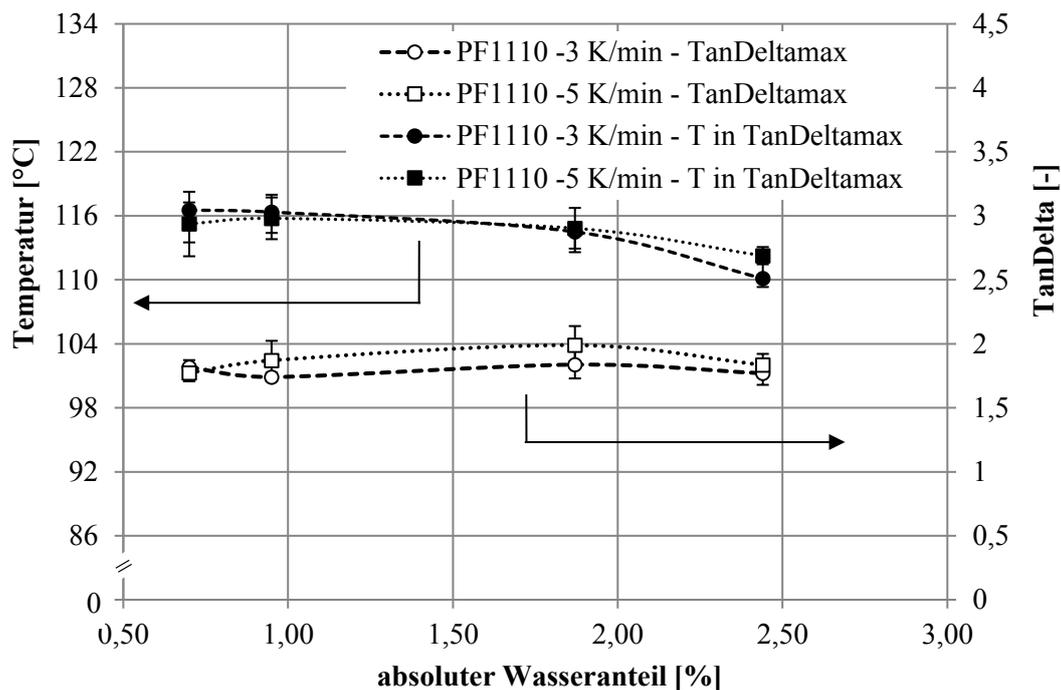


Abbildung 44: Maximales TanDelta der Formmasse PF1110 und die Temperatur, bei welcher dieses auftritt, in Abhängigkeit der Materialfeuchte bei verschiedenen Heizraten

Abschließend zu den Untersuchungen der Formmassen am Platte-Platte-Rheometer wird der Einfluss des absoluten Wassergehaltes und der Heizrate auf die Verweilzeiten untersucht. In Abbildung 45 sind die Verweilzeiten und die jeweiligen Temperaturen, bei welchen der elastische Anteil größer wird als der viskose Anteil, dargestellt.

Die Verweilzeiten sind maßgeblich vom zweiten Schnittpunkt des TanDelta, also dem Übergang in den elastischen Bereich, bestimmt. Der erste Schnittpunkt befindet sich nahezu immer im Bereich von 90°C bis 92°C. Es wird deutlich, dass die Aushärtung der Formmasse hauptsächlich von der Temperatur und nicht von der Zeit abhängt, da sich die Temperaturen in Abhängigkeit der Heizrate kaum unterscheiden. Daraus folgend kann ein systematischer Unterschied in den Verweilzeiten detektiert werden. Dieser ist nahezu unabhängig von der Materialfeuchte, außer bei dem höchsten absoluten Wasseranteil von 2,44 %. Bei diesem zeigt sich der bereits beschriebene, katalytische Effekt bzw. der Effekt der besseren Wärmeleitung mit höherem Wasseranteil.

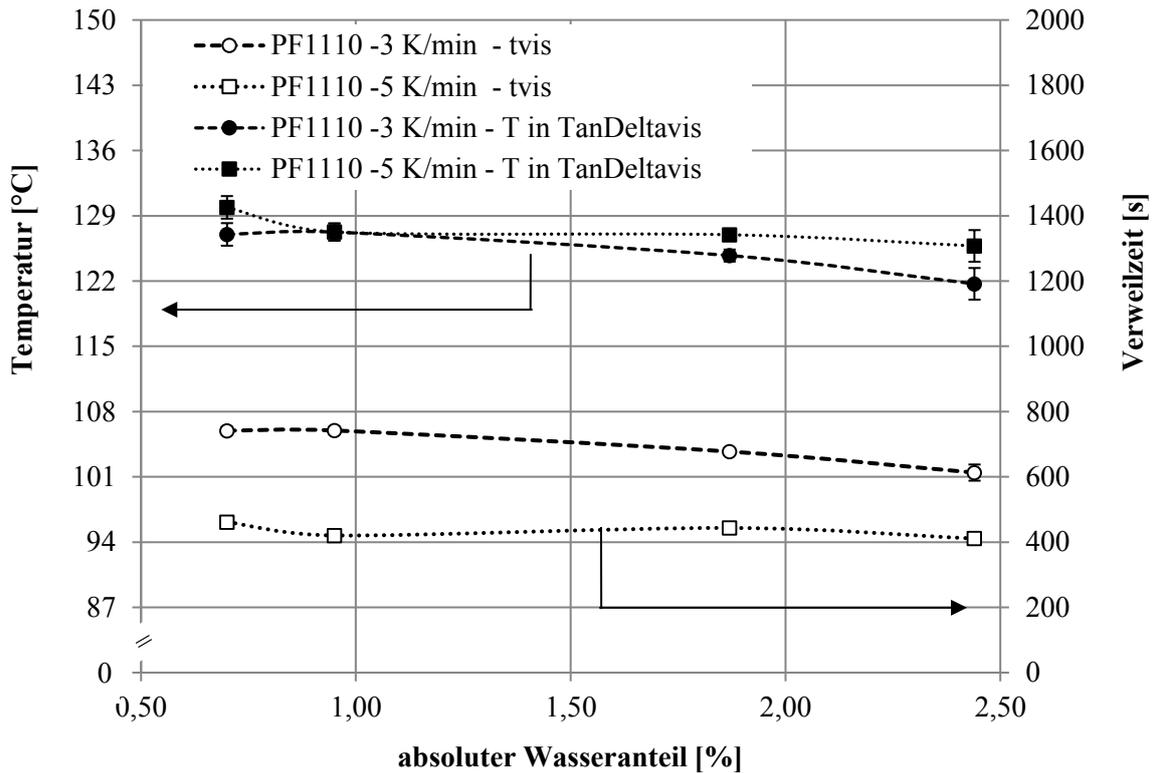


Abbildung 45: Zeit und Temperatur des TanDelta im erstmaligen Schnittpunkt mit 1 in Abhängigkeit der Materialfeuchte der Formmasse PF1110 bei verschiedenen Heizraten

Zusammengefasst ist das Platte-Platte-Rheometer nicht zur Detektion der Auswirkungen von kleinen Unterschieden im Wassergehalt auf das Fließ-Härtungsverhalten geeignet. Im folgenden Abschnitt wird die Eignung des Platte-Platte-Rheometers zum Nachweis unterschiedlicher Härteranteile untersucht. Um eine Beeinflussung durch die hohen Faseranteile zu vermeiden, wurde ein Phenolharz, welches als Ausgangsharz für die Formmasse PF1110 dient, genutzt und mit verschiedenen Härteranteilen vermischt. Die Probenpräparation erfolgt abweichend zu den Formmassen. Die gravimetrisch vermischt Gemische werden mit dem Mörser pulverisiert und mittels eines PTFE-Ringes auf die untere feste Platte des Rheometers aufgebracht.

5.1.5. Untersuchung des Hexa-Anteils auf die Fließwiderstände

Im Vergleich zu den Probenplättchen konnte durch die hohe Klebeneigung des Ausgangsharzes ein guter Kontakt zu den Messplatten generiert werden und diese wurden nicht vorher angeraut. Die Auswertung erfolgte äquivalent zu den Versuchen mit den Formmassen. In Abbildung 46 sind die minimale komplexe Viskosität und deren Auftrittstemperatur in Abhängigkeit des Härteranteils und der Heizrate dargestellt.

Es können systematische Unterschiede detektiert werden. Mit steigendem Härteranteil steigt die minimale komplexe Viskosität, da sich die Überlagerung der physikalischen Viskositätsverringern mit chemische Härtung vergrößert. Bei Härteranteilen von 2 % und 6 % wird anhand des Kurvenverlaufes deutlich, dass die Probe nicht vollständig aushärtet, die Härtungsgeschwindigkeit gering ausfällt und auch das max. Drehmoment des Rheometers nicht erreicht wird. Ab einem Härteranteil von 12 % können charakteristische Härtungskurven detektiert werden. Das minimale Drehmoment steigt ab diesem Härteranteil durchschnittlich um 25 % bis 30 % (gemittelt über die Heizraten) an.

Der absolute Unterschied zwischen den Heizraten nimmt dabei mit steigendem Härteranteil zu, allerdings liegt der prozentuale Unterschied immer bei ca. 30 %. Bei einer Heizrate von 2 K/min zeigt sich der zeitlich größte Einfluss der chemischen Reaktion im Vergleich zur physikalischen Viskositätsverringern. Ebenfalls interessant ist die Zunahme der Temperatur der minimalen komplexen Viskosität mit steigenden Härteranteil, welche wiederum ab einem Härteranteil von ca. 12 % systematisch ist. Dieser Anstieg (ca. 3 K) kann mit der größeren notwendigen Energiemenge zur Zersetzung der größeren Menge an Hexa begründet werden.

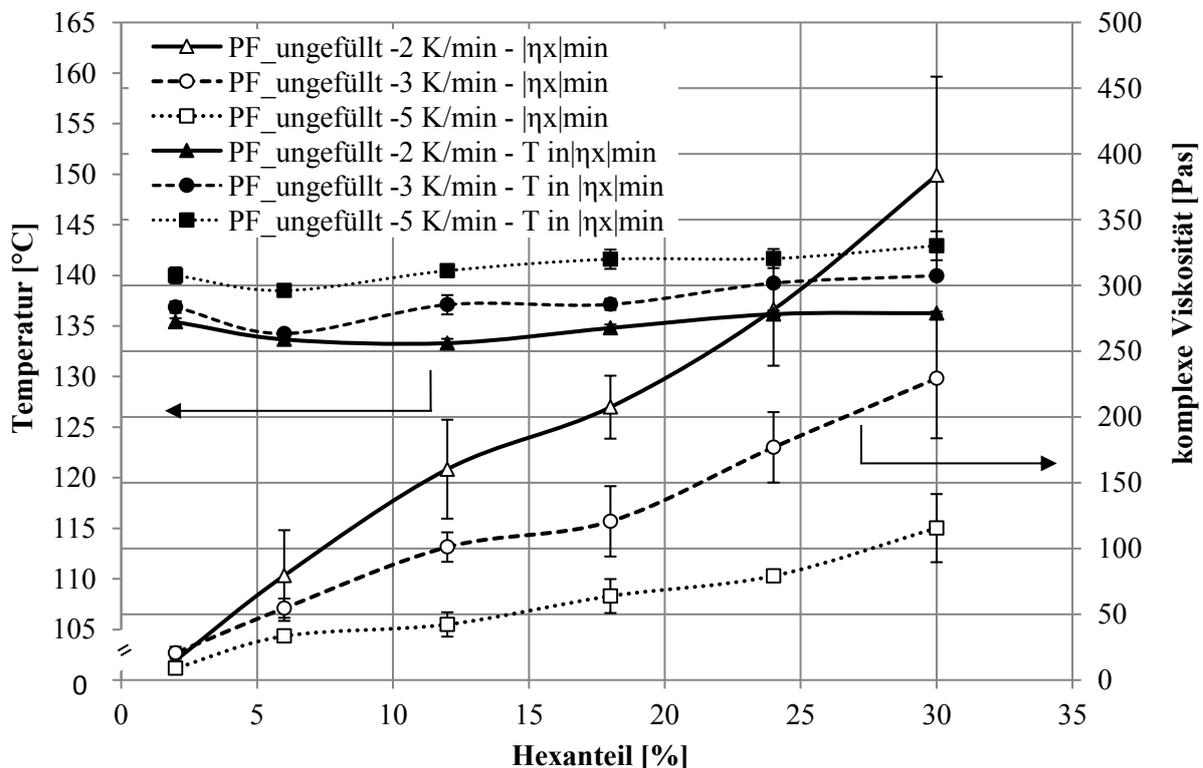


Abbildung 46: Höhe der komplexen Viskosität eines ungefüllten Phenol-Formaldehydsystems und deren Auftrittstemperatur in Abhängigkeit des Härteranteils

Der Temperaturanstieg ist unabhängig von der Heizrate, allerdings unterscheiden sich die maximalen absoluten Temperaturen, die erreicht werden. Dabei liegen die bei 2 K/min gemessenen Temperaturen ca. 3 K unter den mit 3 K/min und ca.

6 K unter den mit 5 K/min gemessenen. Zusammengefasst hat die Heizrate zwar einen reaktionsbedingten Einfluss auf den Viskositätsverlauf, aber keinen auf die Temperaturverschiebung zur vollständigen Zersetzung des Hexa. Die Einflüsse des Harz-Härter-Verhältnisses und der Heizrate auf die viskoelastischen Eigenschaften sind in Abbildung 47 anhand des maximalen TanDelta dargestellt.

Es wird deutlich, dass auch beim maximalen TanDelta ein systematischer Einfluss des Härteranteils vorliegt. Diese Zusammenhänge sind nahezu unabhängig von der Heizrate, zeigen sich aber direkt in der Temperatur und im Wert des maximalen TanDelta. Die Temperatur des maximalen TanDelta steigt dabei mit dem Härteranteil, wobei das maximale TanDelta im Gegensatz dazu nach einem kurzen Anstieg bei einer Steigerung des Härteranteils von 2 % auf 6 % bis zu 30 % abnimmt. Der Abfall des TanDelta kann entweder durch eine Abnahme des viskosen Anteils, einen Anstieg des elastischen Anteils oder eine Verschiebung der Verhältnisse begründet sein.

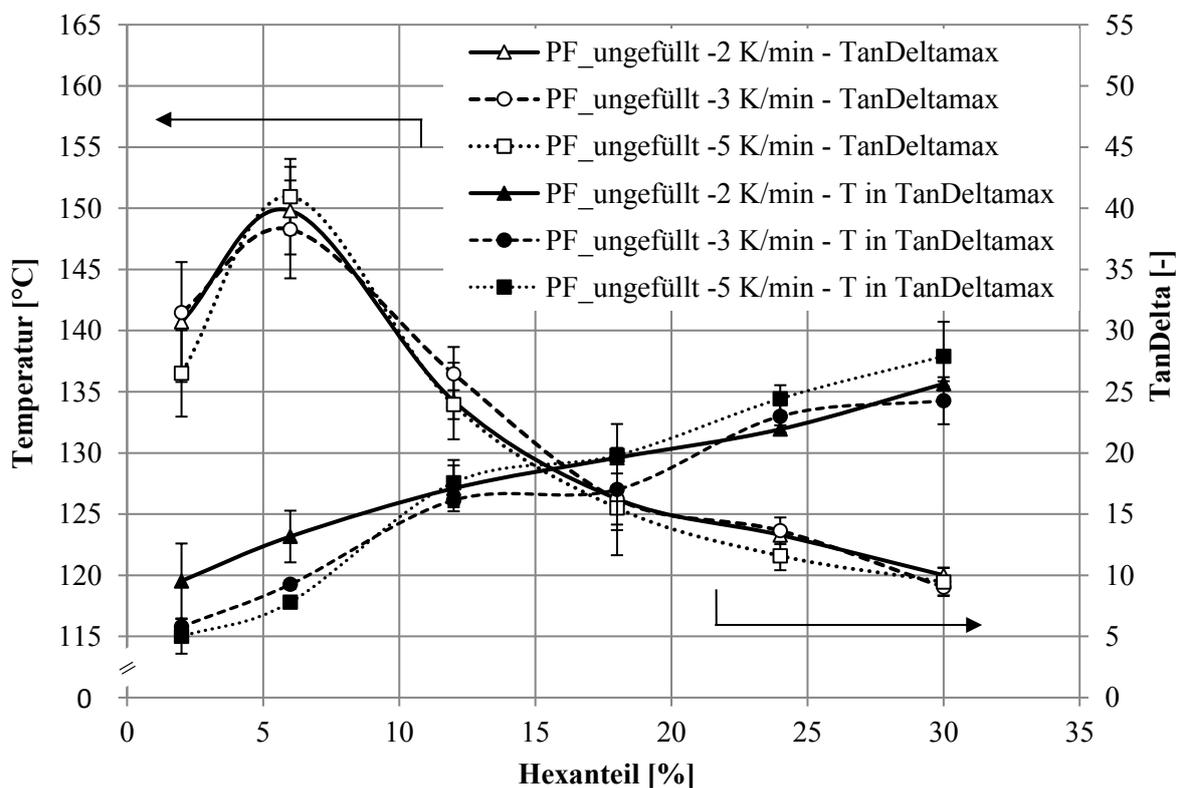


Abbildung 47: Höhe des maximalen TanDelta eines ungefüllten Phenol-Formaldehydsystems und Auftrittstemperatur in Abhängigkeit des Härteranteils

In der Kurveninterpretation wird deutlich, dass beide Anteile mit höherem Hexa-Gehalt ansteigen. Der elastische Anteil steigt bis zur Erreichung des maximalen TanDelta um das 90-Fache und der viskose Anteil um das 14-Fache an. Der viskose Anteil wächst dabei durch die Zunahme des niederviskoserer Hexa und der

elastische Anteil durch die Zunahme der Vernetzungsdichte bis zum maximalen $\tan\Delta$. Die höhere Temperatur ist mit der höheren notwendigen Energie zum Aufschmelzen des Härter und dem gleichzeitig ablaufenden Netzwerkaufbau begründet. Die Unabhängigkeit von der Heizrate verdeutlicht, dass die maßgebliche Größe für den Zerfall des Hexa die absolute Temperatur und nicht die Zeit ist. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der minimalen komplexen Viskosität werden damit bestätigt. Die Bestätigung der Temperatur als Haupteinflussgröße zeigt sich ebenfalls bei der Betrachtung der Zeiten, in welchen der viskose Anteil größer ist als der elastische. Dabei zeigt sich eine fast vollständige Unabhängigkeit dieser Zeit und der Temperatur vom Härteranteil. Ausschließlich die Heizraten zeigen einen deutlichen Einfluss aufgrund der unterschiedlichen Zeiten bis zum Erreichen der jeweiligen Temperaturen, bei welchen die Mischung aufschmilzt oder aushärtet. Eine Ausnahme stellt der geringste Hexa-Anteil von 2 % dar. Es können sich nur wenige Vernetzungsstellen aufbauen und somit steigt sowohl die Zeit als auch die benötigte Temperatur bis zum zweiten Schnittpunkt an.

5.2. Untersuchungen im Spritzgussprozess

5.2.1. Einfluss der Materialfeuchte

In diesem Kapitel werden die messtechnischen Ergebnisse und mögliche Erkenntnisse hinsichtlich der Formmassencharakterisierung im Spritzgussprozess beschrieben. Erste Erkenntnisse können aus den Verläufen der Einspritzdruckkurven generiert werden. Diese Kurven sind in Abbildung 48 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes der Formmasse PF1110 am Versuchsmittelpunkt (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s) dargestellt. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar. Alle folgenden Ergebnisse zur Detektion des Einflusses der Materialfeuchte wurden an diesem Versuchspunkt ermittelt.

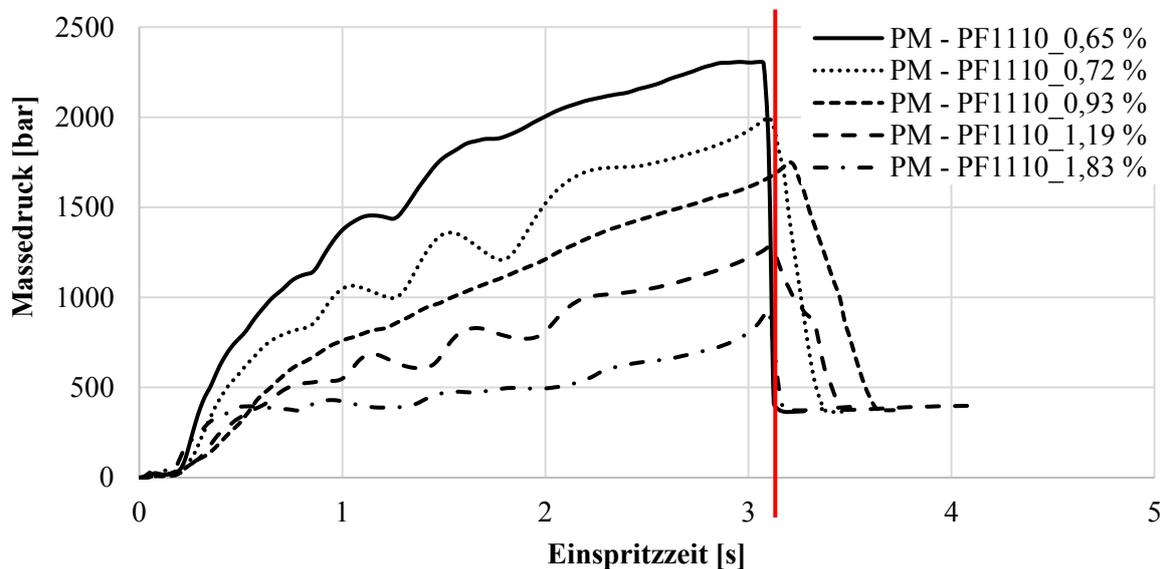


Abbildung 48: Einspritzdruckverlauf in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Das Diagramm zeigt einen signifikanten Abfall des Umschaltdrucks mit steigendem absoluten Wasseranteil und somit einen Abfall des rheologischen Widerstandes. Bei der unkonditionierten Formmasse ergeben sich notwendige Einspritzdrücke bis an die Maschinenbegrenzung von 2300 bar. Bei dem unkonditionierten Material erreicht die Maschine die Druckbegrenzung, fällt 0,25 s vor Fließwegende aus der Regelung und füllt den Rest der Kavität mit einer konstanten Kraft. Die Steigerung der Feuchte auf 0,72 % und 0,93 % führt jeweils zu einem Abfall des Einspritzdrucks um ca. 13 %. Eine weitere Erhöhung des absoluten Wasseranteils führt jeweils zu einer Reduktion des Einspritzdrucks um ca. 28 %. Der verringerte rheologische Widerstand ist mit einer höheren Fließfähigkeit des gesamten Werkstoffsystems begründet, welche gleichzeitig zu einer Erhöhung des

Rückflusses über die Schneckenstege führen kann. Aufgrund dessen sind in Abbildung 49 jeweils die Fließweglängen und die maximalen Umschaltdrücke in Abhängigkeit der Materialfeuchte bei 60 ccm aufdosierter Masse (ca. 80 % Füllung der Fließspirale) dargestellt.

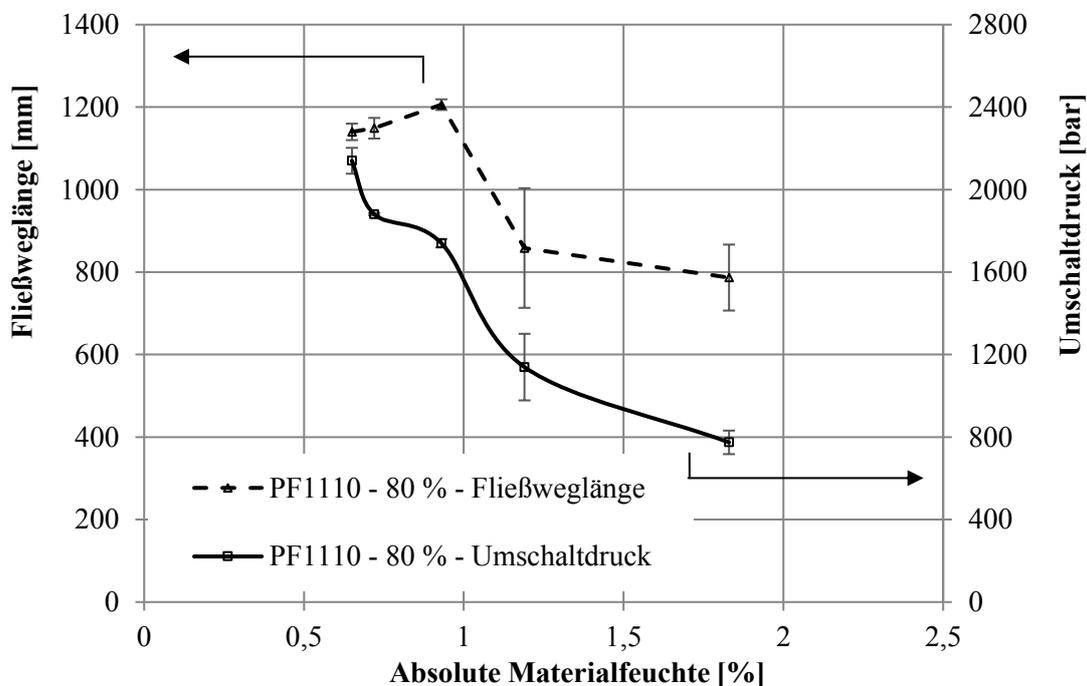


Abbildung 49: Max. Umschaltdrücke und Fließweglängen in Abhängigkeit des absoluten Wassergehalts (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Die Fließweglänge steigt bis zu einem Wassergehalt von 0,93 % leicht an und sinkt mit weiter steigendem Wassergehalt um 35 % ab. Eine mögliche Begründung für den leichten Anstieg der Fließweglänge mit zunehmender Feuchte ist die höhere Kompressibilität der Formmasse in der Plastifizierung, wodurch mehr Masse bei gleichem Dosiervolumen plastifiziert und eingespritzt wird. Der anschließende Abfall der Fließweglänge ist mit einem erhöhten Rückfluss über die Schneckengänge zu begründen. Zusammengefasst führt eine leichte Steigerung des Wassergehaltes zu einer Verbesserung der Fließfähigkeit und der Formfüllung, bis die Viskosität aufgrund der zu hohen Materialfeuchte so abnimmt, dass durch den erhöhten Rückfluss eine schlechtere Formfüllung eintritt und daraus eine höhere Prozessschwankung resultiert. Die Auswirkungen des höheren Rückflusses bzw. der höheren Kompressibilität sind ebenfalls in den Plastifizierdrehmomenten zu detektieren. Aufgrund dessen sind in Abbildung 50 die Plastifizierdrehmomente in Abhängigkeit des absoluten Wasseranteils dargestellt.

Nach einem starken Drehmomentanstieg zu Beginn der Plastifizierphase, welche an dieser Stelle als Anfahrtdrehmoment definiert wird, fallen die Drehmomente signifikant ab.

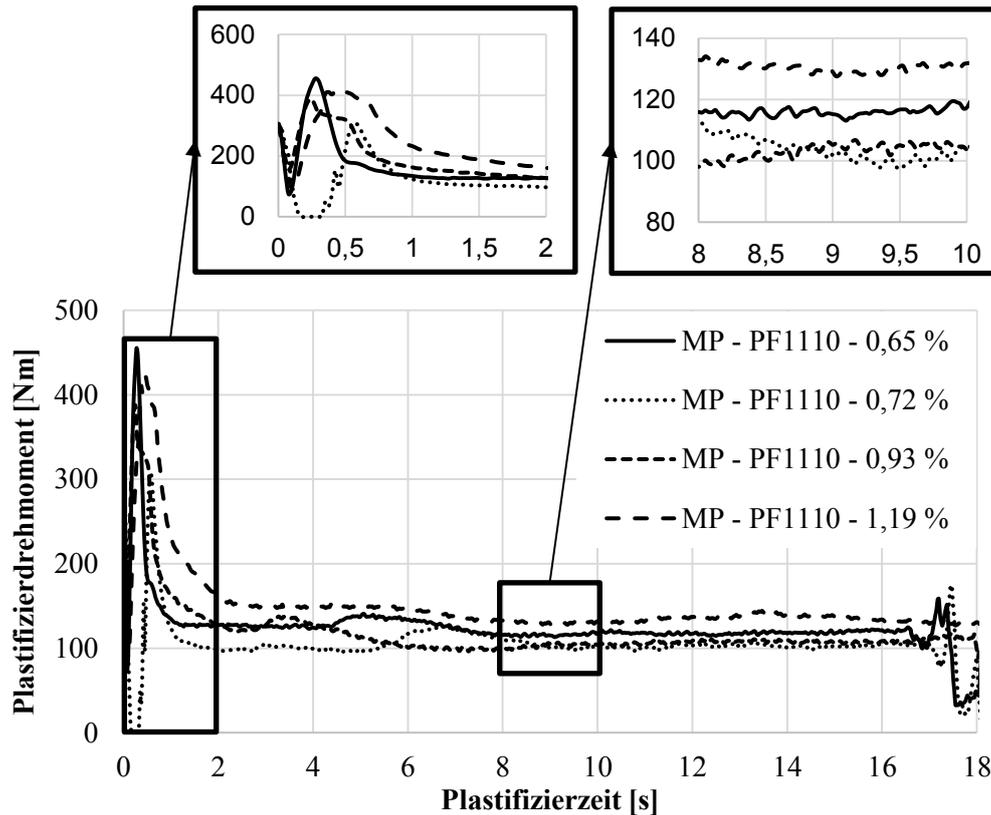


Abbildung 50: Plastifizierdrehmomentverlauf in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Teilweise ist, nachdem ein konstantes lineares Drehmomentniveau erreicht wurde, ein nochmaliges Ansteigen und anschließend Abfallen auf den Ausgangswert zu detektieren. Dies wird mit einer inhomogenen Schmelzeförderung begründet. Nach diesem Peak verlaufen die Plastifizierdrehmomente linear. Das beschriebene Anfahrtdrehmoment kann dadurch begründet werden, dass die Versuche mit einem Massepolster und einer Nachdruckzeit von 10 s durchgeführt wurden. In dieser Zeit liegt die Düse am Werkzeug an und kann sich durch Wärmeleitung über die Angussbuchse erwärmen oder durch Wärmeableitung an die Umgebung abkühlen. In der Düse können somit eine Anvernetzung oder eine Erstarrung der Formmasse auftreten, welche die Viskosität der Masse vor der Schneckenspitze und die Klebeneigung signifikant erhöhen. Sobald die Düse vom Werkzeug abgefahren wird und die Plastifizierung startet, benötigt die Schnecke zunächst eine hohe Kraft, um sich aus dem hochviskosen Massepolster zu lösen. Eine signifikante Abhängigkeit der Höhe dieses Moments von der absoluten Materialfeuchte kann allerdings nicht detektiert werden. Die weiteren Drehmomentverläufe sind bei 0,65 % und 0,72 % Feuchte nahezu identisch, wobei die höhere Materialfeuchte zu einem geringeren Drehmoment zum Beginn der Plastifizierphase führt und der beschriebene Drehmomentanstieg später erfolgt. Bei weiter steigender

Materialfeuchte ist ein früherer Drehmomentanstieg zu detektieren und anschließend erfolgt ein Abfall auf ein identisches Niveau. Bei 1,19 % Feuchte (erste hohe Rückflusseffekte treten auf) ist ein konstant höheres Drehmoment als bei den anderen konditionierten Formmassen vorhanden. Die Formmasse, welche bis zu einer Materialfeuchte von 1,83 % konditioniert wurde, weist Prozessschwankungen auf, dass im Drehmoment nicht lineare, unsystematische und nicht auswertbare Effekte gemessen wurden. Die Ergebnisse sind aufgrund dessen nicht im Diagramm dargestellt. Zusammengefasst kann tendenziell ein Anstieg des Plastifizierdrehmoments mit höherem Feuchtegehalt detektiert werden, nachdem das Plastifizierdrehmoment mit erstmaliger Konditionierung zunächst sinkt. Dieses Absinken ist mit einer feuchtebedingten Viskositätsänderung, welche zu einer unterschiedlichen Förderwirkung über die Schnecke führt, zu begründen – und insofern auch mit einer geringeren Anzahl an aufgeschmolzenen Schneckengängen, welche zu einem geringeren Drehmoment der Schnecke führen. Anschließend steigt das Drehmoment mit höherem Feuchtegehalt an. Dies kann durch den gesteigerten Rückfluss in der Einspritzphase infolge der größeren Anzahl an aufgeschmolzenen Schneckengängen begründet werden.

Die Einflüsse auf die resultierenden Forminnendrucke sind in Abbildung 51 dargestellt. Im ersten Diagramm sind die Forminnendrucke des Sensors 1 über die Einspritzzeit in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte dargestellt. Alle folgenden Forminnendruckkurven wurden auf das erste Überfließen der jeweiligen Drucksensoren normiert. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar, wobei durch die Normierung teilweise zeitliche Verschiebungen vorhanden sind.

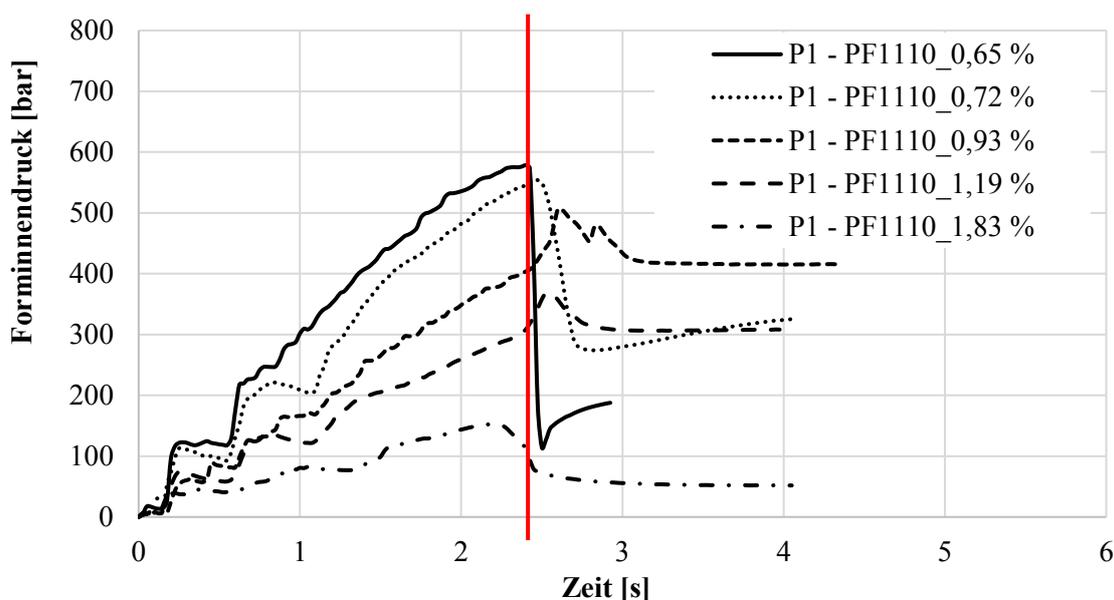


Abbildung 51: Forminnendrucke am Sensor 1 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Die Forminnendrucke gemessen an Position 1 korrelieren mit den hydraulischen Umschaltendrücken. Mit einer höheren Materialfeuchte wird ein geringerer Umschaltedruck zur Formfüllung benötigt. Dieser resultiert in einem systematisch geringeren Forminnendruck zu Beginn des Fließwegs. Die Tendenz ist auf die Forminnendruckensensoren 2–4 übertragbar; dabei kommt es ausschließlich zu einer Verringerung des absoluten Niveaus der Forminnendrucke. Prozentual nimmt dabei die Verringerung des Forminnendrucks mit steigendem absolutem Wasseranteil systematisch zu. Am Drucksensor P1 ist zwischen der unkonditionierten Probe (0,65 % Feuchte) und der 4-h-konditionierten Probe (0,72 % Feuchte) eine Reduzierung um ca. 3,5 % vorhanden. Bei einem Wasseranteil von 1,83 % ist ein Abfall des Forminnendrucks um ca. 60 % im Vergleich zu 1,19 % Wasseranteil vorhanden. Die systematischen Unterschiede im Forminnendruckverlauf können bis zum Fließwegende detektiert werden. Dabei ergibt sich eine abweichende Tendenz in Abhängigkeit der Formfüllung und der Druckübertragung. In Abbildung 52 sind die Forminnendrucke des Sensors 5 über die Einspritzzeit in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte dargestellt. Diese zeigen höhere Werte als die Forminnendrucke am Sensor 6, entsprechen diesen jedoch im Verlauf. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar, wobei durch die Normierung teilweise zeitliche Verschiebungen vorhanden sind.

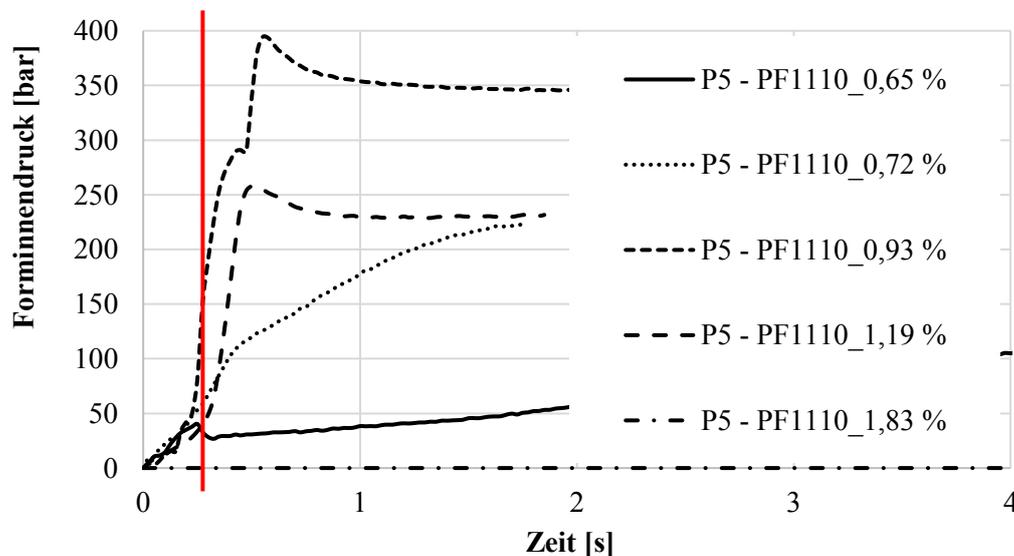


Abbildung 52: Forminnendrucke am Sensor 5 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Bei der am längsten konditionierten Formmasse mit einer absoluten Materialfeuchte von 1,83 % kann kein Forminnendruck detektiert werden, da die Formmasse den Sensor 5 nicht erreicht. Von 0,65 % Feuchte bis 0,93 % Feuchte ist ein Anstieg des Forminnendrucks an Sensor 5 vorhanden, welcher insbesondere

durch eine verbesserte Formfüllung und eine geringere scheinbare Viskosität begründet werden kann. Ab 1,19 % Feuchte kommt es zu einem deutlichen Abfall des Forminnendrucks durch den wesentlich geringeren Umschaltdruck und die geringere Formfüllung, resultierend aus dem höheren Rückfluss. Abschließend werden die Ergebnisse mit den Druckdifferenzen verglichen, aus welchen über geometrische Konstanten die Schubspannungen berechnet werden können.

Die Darstellung der errechneten Druckdifferenzen wird in Abbildung 53 vorgenommen. Dabei sind die Druckdifferenzen an der Messstrecke 1 (ΔP_1) über die Einspritzzeit in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte dargestellt. Alle folgenden Kurven zur Darstellung der Druckdifferenzen wurden auf das erste Überfließen des zweiten Drucksensors der jeweiligen Messlänge normiert. Der zeitliche Ausschnitt stammt komplett aus der Einspritzphase.

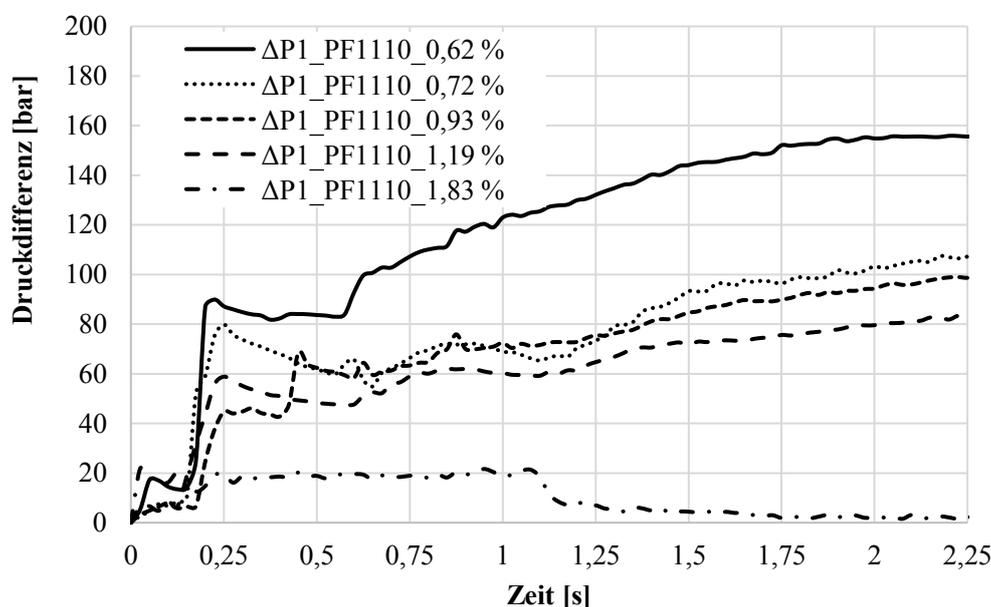


Abbildung 53: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 1 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Bei der Betrachtung der Druckdifferenzen der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit des Konditionierungszustands ergeben sich systematische Zusammenhänge. Die ΔP_1 liegen zwischen 20 und 160 bar. Mit steigendem Wasseranteil ist eine Verringerung der Druckdifferenzen messbar, welche bei erstmaligem konstantem Überfließen des Sensors bei 0,25 s systematisch verlaufen. Über den weiteren Verlauf der Einspritzphase sind diese Unterschiede in Abhängigkeit der Feuchte nicht konstant. Die Druckdifferenzen der 4-h-konditionierten Proben (0,72 % Feuchte), der 8 h-konditionierten Proben (0,93 % Feuchte) und der 24 h-konditionierten Proben (1,19 % Feuchte) verlaufen nahezu parallel. Bei weiter steigendem Wassergehalt reduziert sich die Druckdifferenz und zum Ende der Einspritzphase ist diese kaum noch messbar. Zur Detektion des vorhandenen

Strömungsprofils werden die Ergebnisse unter dem Aspekt des Druckdifferenzanstiegs über den Fließweg betrachtet. Dabei kann mit steigender Feuchte ein geringerer Druckanstieg detektiert werden. Die exakte Quantifizierung der Druckdifferenzanstiege ist aufgrund des inhomogenen Formfüllverhaltens fehlerbehaftet. Allerdings wird deutlich, dass die 48-h-konditionierte Probe (1,83 % Feuchte) keinerlei Druckanstieg aufweist. Bei den weiteren Proben mit erhöhter Feuchte ist ein geringerer Anstieg des Druckdifferenzwertes zu detektieren. Gründe dafür können in einem höheren Gleitanteil an der Strömung, also der Tendenz zu einer Blockströmung, und/oder einer geringeren Viskosität in der Fließspirale liegen. Zusätzlich können die vorhandenen, unterschiedlichen Einspritzdrücke eine mögliche Begründung für die Druckdifferenzen sein, da ein ansteigender Einspritzdruck zu höheren Wechselwirkungen (u. a. Füllstoff-Füllstoff) führt. Daraus resultiert wiederum ein höherer Fließwiderstand und damit eine Tendenz zur Quellströmung.

Die beschriebenen Effekte sind systematisch zu denen an der Messstelle 2 (ΔP_2). Aufgrund dessen sind in Abbildung 54 die Druckdifferenzen an der dieser über die Einspritzzeit in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte dargestellt. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar, wobei durch die Normierung teilweise zeitliche Verschiebungen vorhanden sind.

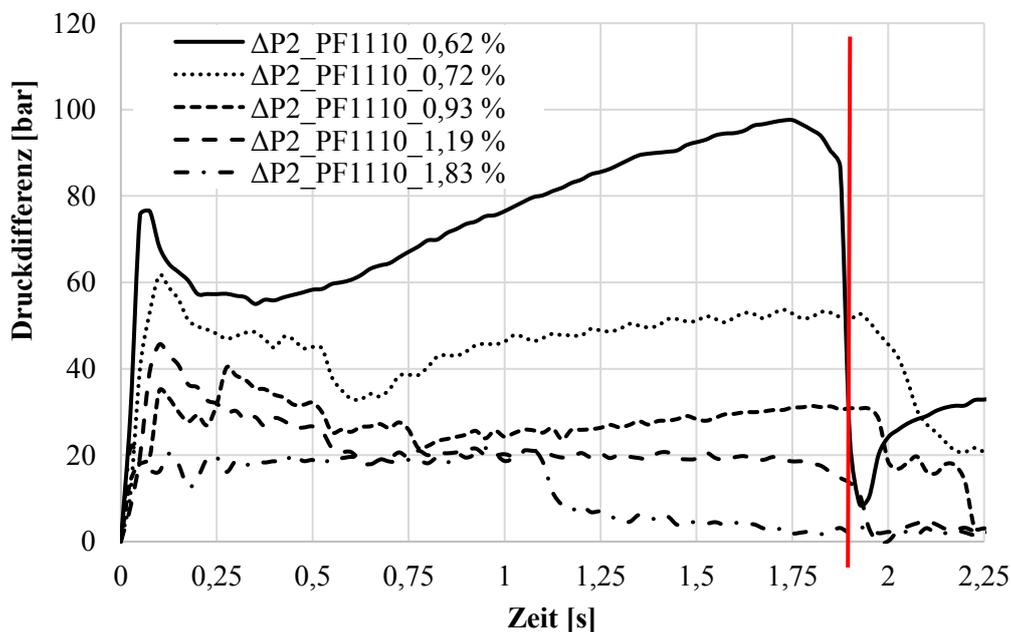


Abbildung 54: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 2 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehalts (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Die ΔP_2 liegen zwischen 20 bis 98 bar. Die schlechte Formfüllbarkeit bei der Probe mit einem Feuchtegehalt von 0,93 % Feuchte erschwert wiederum die Auswertung. Bei der Betrachtung der Druckdifferenzen nach ca. 0,25 s kann eine Reduktion des Drucks um ca. 10 bar pro Feuchtigkeitssteigerungsstufe detektiert werden. Äquivalent zu ΔP_1 kann bei allen Konditionierungsstufen, ausgenommen der mit der höchsten Materialfeuchte, eine Reduktion der Druckdifferenzen um ca. 30 bis 35 bar detektiert werden. Diese systematische Verringerung wird dem Aufschmelzeffekt der Formmasse durch die Wärmeleitung der Werkzeugwand zugeschrieben. Dadurch kommt es zu einer erhöhten Fließfähigkeit und somit zu geringeren Druckdifferenzen. Bei einer weiteren Steigerung der Materialfeuchte ist aufgrund der vorhandenen minimalen Fließfähigkeit keine Viskositätsverringerung über die Einspritzzeit mehr vorhanden. Des Weiteren sind die unterschiedlichen Druckdifferenzanstiege über die Einspritzzeit interessant, wobei bei allen konditionierten Proben kein Anstieg über die Einspritzzeit zu detektieren ist. Bei den unkonditionierten Proben ist nach dem Bezugspunkt ein Anstieg um 20 bar bzw. 40 bar vorhanden. Wahrscheinlich weisen die konditionierten Proben fast ausschließlich eine Blockströmung auf, während bei den unkonditionierten Proben noch Quellströmungseffekte zu detektieren sind. Das unterschiedliche Druckniveau der Druckdifferenzen muss wiederum beachtet werden.

Bei Betrachtung der Druckdifferenzen an der Messstelle 3 (ΔP_3) kann bei einem Wasseranteil von 1,83 % keine Berechnung mehr durchgeführt werden, da der Forminnendrucksensor 5 aufgrund des hohen Rückflusses nicht mehr erreicht wird. In Abbildung 55 sind ΔP_3 über die Einspritzzeit in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte dargestellt.

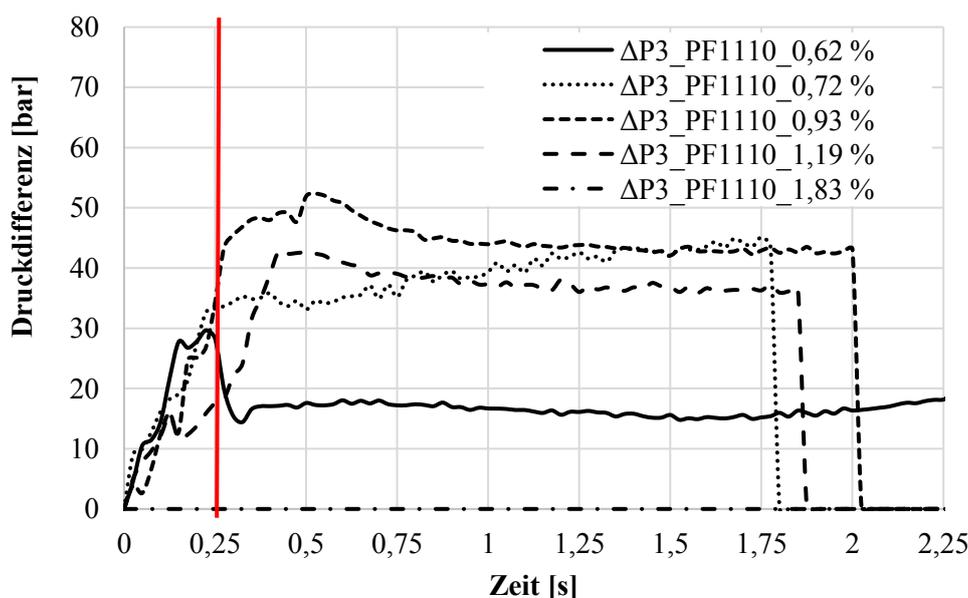


Abbildung 55: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 3 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Bei der Analyse der ΔP_3 scheint keine Systematik vorzuliegen. Ausschließlich die Werte bei 0,25 s zeigen eine systematische Reduktion der Druckdifferenzen zur Messstelle 2 im Bereich von 30 % bis 50 %. Dies kann wiederum mit einer Viskositätsverringerung infolge der Wärmeleitung begründet werden. Der weitere Verlauf der Druckdifferenz ist nicht mehr mit einer fließenden Formmasse zu begründen, hier werden vielmehr die Druckdifferenzen der stehenden Masse detektiert. Dabei ergibt sich ein äquivalentes Verhalten zum Forminnendruck P5, da mit steigendem Forminnendruck eine wachsende absolute Druckdifferenz detektiert wird. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den konditionierten Formmassen trotz der hohen Forminnendruckausgangsunterschiede gering. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar, wobei durch die Normierung teilweise zeitliche Verschiebungen vorhanden sind.

Ein Vergleich zwischen Forminnendruckhöhe und Druckdifferenz ist bei einer stehenden Formmasse nicht sinnvoll. Die Unterschiede zur unkonditionierten Masse können mit einem nahezu linear fallenden Forminnendruck über die Fließweglänge begründet werden.

Abschließend werden noch die Auswirkungen der Konditionierung auf die gemessenen Temperaturen (T1, T2) im Werkzeug dargestellt. Dabei sind in Abbildung 56 die Temperaturverläufe an der Messstrecke 1 (T1) über die Prozesszeit in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte dargestellt.

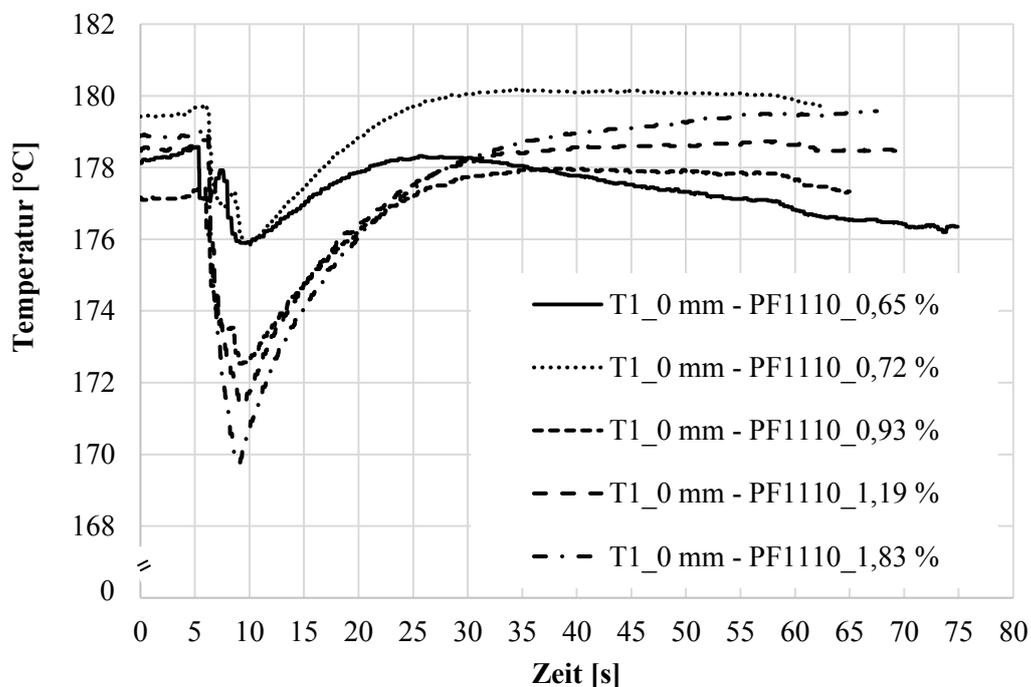


Abbildung 56: Temperaturverlauf an der Messstrecke 1 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehalts (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Die Temperaturverläufe zeigen eine systematische Abhängigkeit vom absoluten Wassergehalt der Formmasse. Die Werkzeugausgangstemperatur unterscheidet sich um ca. 3 K. Bei allen Formmassen kann infolge des Einspritzens der ca. 110°C (ohne Beachtung der Wärmeleitung im Anguss) heißen Formmasse ein Abfall der Temperatur detektiert werden, bevor diese aufgrund der Wärmeleitung des Werkzeugs ansteigt. Es ist ausschließlich ein Wärmefluss in das Werkzeug zu detektieren. Mit steigendem absolutem Wasseranteil ist die Temperaturverringern durch die Formmassen größer. So kann bei der unkonditionierten Probe ausschließlich ein Abfall von 2 K detektiert werden, während bei 1,83 % Feuchte ein Abfall von ca. 9 K auftritt. Dies bedeutet: Je höher die Materialfeuchte, desto geringer ist die Massetemperatur. Dies kann mit der geringeren Schererwärmung infolge der geringeren Viskositäten begründet werden. Ein weiterer interessanter Aspekt liegt in dem teilweise vorhandenen Temperaturanstieg beim Umschalten von Einspritzdruck auf Nachdruck. Dieser ist bei der unkonditionierten Formmasse mit ca. 1 K am höchsten und fällt systematisch mit steigendem absolutem Wassergehalt ab. Bei 0,93 % Feuchte ist die Temperatur noch 1 s konstant; bei einer weiteren Erhöhung ist kein Peak mehr zu detektieren. Dieser Effekt kann mit dem Einspritzdruck und dem daraus resultierenden Wärmeübergang an der Sensorfront begründet werden. Die Temperaturverläufe an der Messstelle 2 sind identisch, aber in ihrer Ausprägung geringer. Dies kann mit einer bereits größeren Formmassentemperatur infolge der Wärmeleitung und dem geringeren Druckunterschied beim Umschalten auf Nachdruck begründet werden. Die Korrelation in Abhängigkeit der weiteren Versuchsparameter erfolgt in Abschnitt 7.3.2. Im folgenden Abschnitt wird auf die Einflüsse der Werkzeugtemperatur eingegangen.

5.2.2. Einfluss der Werkzeugtemperatur

Zunächst wird die Abhängigkeit des Fließ-Härtungsverhaltens der Formmasse von der Werkzeugtemperatur anhand der Einspritzdruckverläufe interpretiert. Die Auswirkungen auf die Formmasse PF1110 werden an dem Versuchspunkt (absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s) dargestellt. Alle folgenden Ergebnisse zur Detektion des Einflusses der Werkzeugtemperatur wurden an diesem Versuchspunkt ermittelt. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar, wobei durch die Normierung teilweise zeitliche Verschiebungen vorhanden sind.

In Abbildung 57 ist zu erkennen, dass die unkonditionierte Formmasse PF1110 bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 24 ccm/s bis zu einer Werkzeugtemperatur von 175°C den maximal möglichen Spritzdruck (2300 bar) benötigt. Bei 155°C wird dieser ca. 1,4 s und bei 175°C ca. 0,25 s benötigt. Bei einer Werkzeugtemperatur von 185°C erreicht der Umschaltdruck nur 2250 bar. Dies bedeutet, dass bei einer höheren Werkzeugtemperatur ein geringerer rheologischer Widerstand vorhanden ist, da die Formmasse an der Werkzeugwand spontan niederviskoser wird.

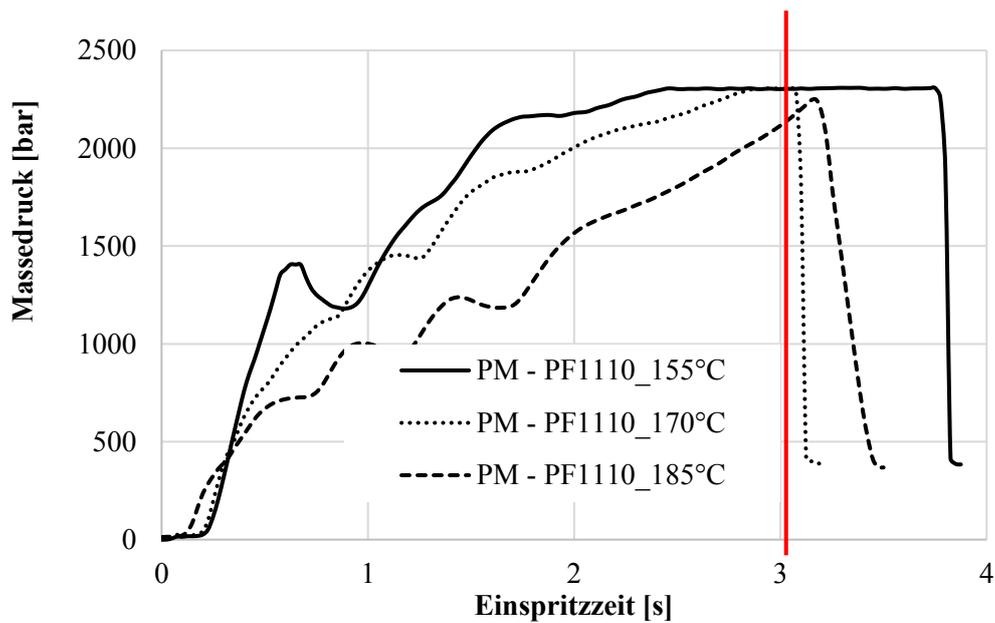


Abbildung 57: Einspritzdruckverlauf in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Die Auswirkungen einer einsetzenden Härtung können anhand des hydraulischen Einspritzdrucks nicht detektiert werden. Die Einflüsse dieser Erkenntnisse auf die Fließweglänge und die maximalen Umschaltdrücke in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (155°C, 170°C, 185°C) bei 60 ccm aufdosierter Masse (ca. 80 % Füllung der Fließspirale) sind in Abbildung 58 dargestellt.

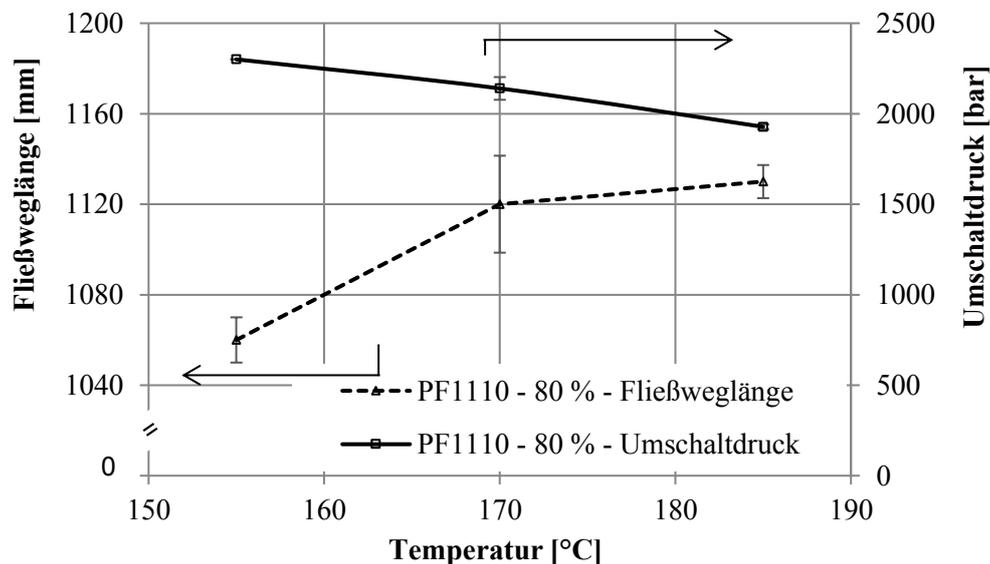


Abbildung 58: Max. Umschaltdrücke und Fließweglängen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Es wird deutlich, dass bei einem Füllvolumen von 80 % und einer Werkzeugtemperatur von 155°C immer noch der max. Umschaltdruck erreicht wird. Bis zu einer Werkzeugtemperatur von 185°C erfolgt ein Abfall um ca. 16 % bis auf 1930 bar. Gleichzeitig weisen die Proben, welche bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C gespritzt wurden, die geringste Fließweglänge (ca. 6 %) im Vergleich zu den beiden bei höheren Werkzeugtemperaturen (170°C, 185°C) gespritzten Proben auf. Die Fließweglängen bei den höheren Werkzeugtemperaturen unterscheiden sich nicht signifikant.

Anschließend wird untersucht, inwieweit die geringere Fließweglänge im Plastifizierdrehmomenten zu detektieren ist. Die Plastifizierdrehmomente sind in Abbildung 59 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur über die Plastifizierzeit dargestellt.

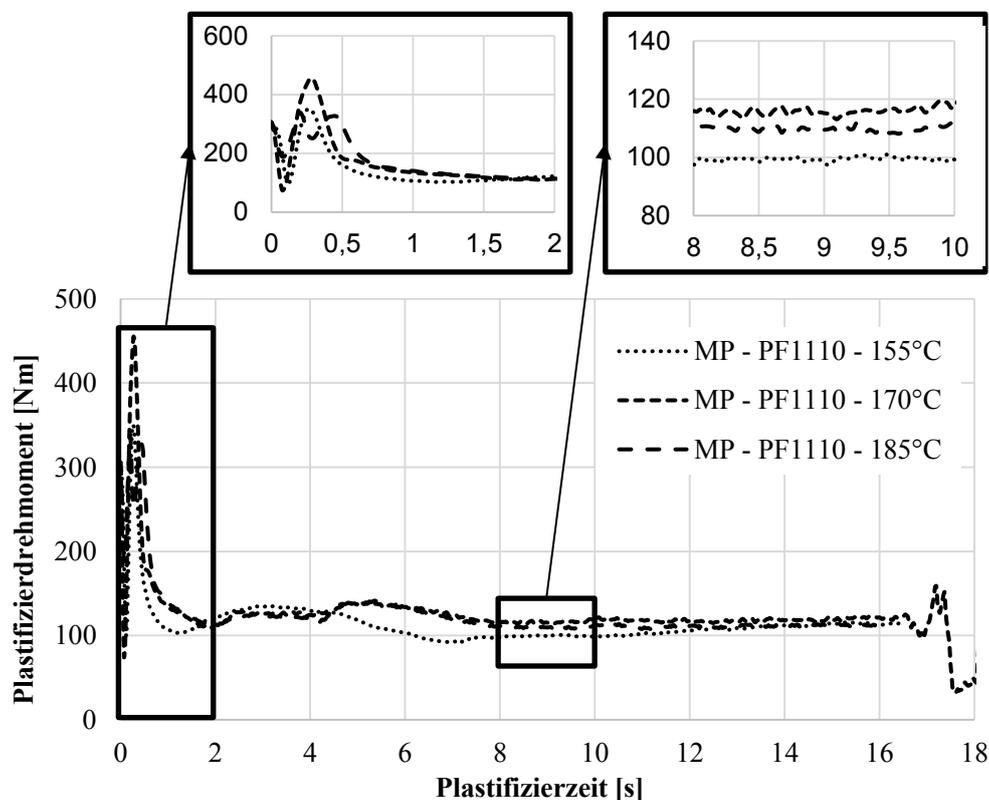


Abbildung 59: Plastifizierdrehmomentverlauf in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Ausschließlich der Verlauf der Plastifizierdrehmomente bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C unterscheidet sich von den anderen. Es kommt zu einem kurzzeitigen früheren Abfall des Drehmoments, gefolgt von einem höheren Anstieg, wiederum gefolgt von einem stärkeren Abfallen. Am Ende der Plastifizierphase liegen die Drehmomente unabhängig von der Werkzeugtemperatur auf einem

identischen Niveau. Es kann somit eine Verschiebung des Peaks im Plastifizierdrehmoment detektiert, aber keine signifikante konstante Erhöhung nachgewiesen werden. Die Diskussion dieses Ergebnisses erfolgt in Abschnitt 7.3.1.

Die Auswirkungen auf den resultierenden Forminnendruck an der Messstelle 1 sind in Abbildung 60 dargestellt. Die Kurven wurden auf das erste Überfließen der jeweiligen Drucksensoren normiert.

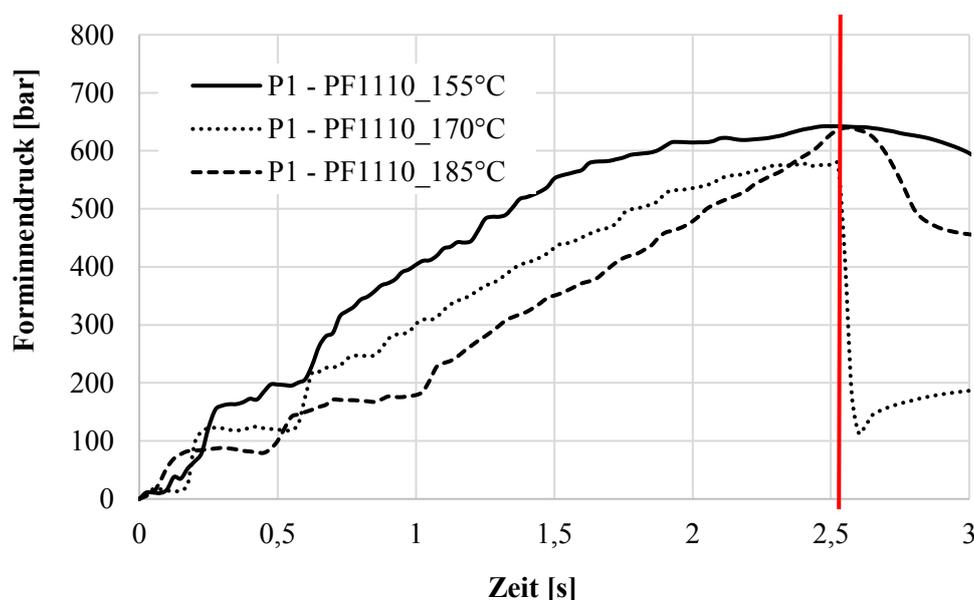


Abbildung 60: Forminnendrucke am Sensor 1 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Die Forminnendruckkurven zeigen ein teilweise systematisches Verhalten. Die Höhe und der Zeitpunkt des maximalen Forminnendrucks an Position 1 nahezu unabhängig von der Werkzeugtemperatur. Bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C zeigt sich ein breites Maximum, welches durch das Erreichen des maschinenbedingten maximalen Umschaltdrucks begründet ist. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar, wobei durch die Normierung teilweise zeitliche Verschiebungen vorhanden sind.

Bei einer Werkzeugtemperatur von 170°C ist ein ca. 70 bar geringerer max. Forminnendruck vorhanden. Dies ist durch das Versuchsdesign und das schlagartige Erreichen des Umschaltpunkts bei dieser Werkzeugtemperatur begründet. Direkt am Umschaltpunkt wird der maximale Umschaltdruck erreicht und es kommt zu einem spontanen Druckabfall über den Gesamtprozess durch Umschaltung auf Nachdruck. Bei einer Werkzeugtemperatur von 185°C wird der maximale Umschaltdruck nicht erreicht, der Druckabfall ist geringer und eine Druckübertragung auch nach Umschaltung auf Nachdruck noch möglich. Daraus resultiert der

höhere Forminnendruck. Dieser Effekt und jener des niedrigeren Fließwiderstandes sind in Abbildung 61, in welcher die Forminnendrucke an Position 5 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur über die Zeit dargestellt sind, erkennbar. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar, wobei durch die Normierung teilweise zeitliche Verschiebungen vorhanden sind.

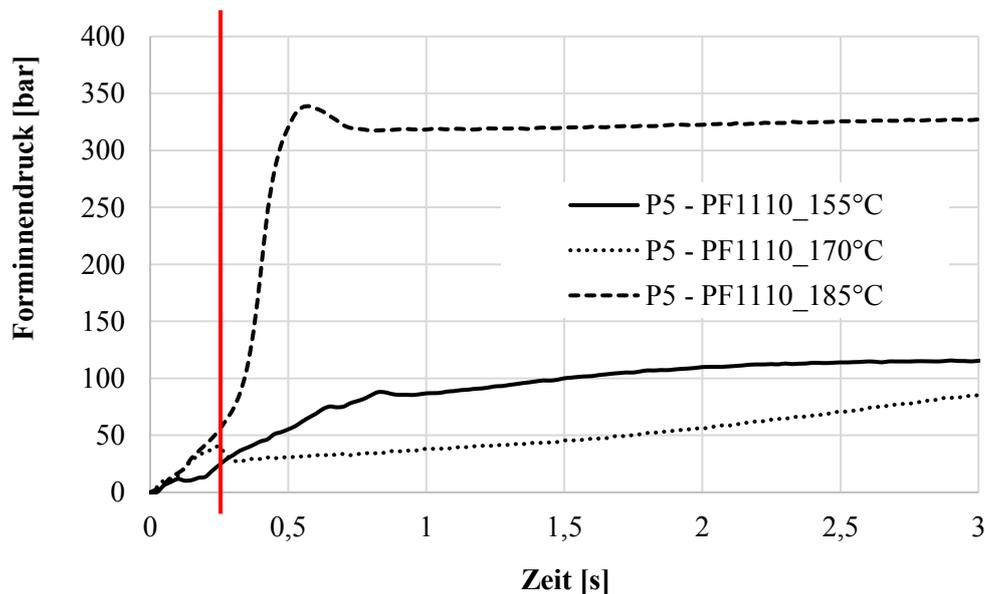


Abbildung 61: Forminnendrucke am Sensor 5 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Bei Werkzeugtemperaturen von 155°C und 170°C ist vermutlich aufgrund der hohen Viskosität kaum ein Forminnendruck vorhanden und somit nur eine schlechte Druckübertragung möglich. Der Forminnendruck bei 170°C weist dabei tendenziell die geringsten Messwerte auf. Bei einer Werkzeugtemperatur von 185°C ist ein höherer Forminnendruck am Fließwegende vorhanden und es kann somit auf eine bessere Druckübertragung aufgrund der geringeren Viskosität geschlossen werden. Diese Annahme kann teilweise mit den Druckdifferenzen verifiziert werden.

In Abbildung 62 sind die errechneten Druckdifferenzen (ΔP_1) über die Einspritzzeit in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur dargestellt. Die Kurven wurden auf das erste Überfließen des zweiten Drucksensors in der jeweiligen Messlänge normiert. Der zeitliche Ausschnitt ist komplett aus der Einspritzphase.

Die ΔP_1 (51 bis 180 bar) zeigen einen systematischen Verlauf in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und verlaufen äquivalent zu den Forminnendruckverläufen. Bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C sind die höchsten (110 bis 180 bar) und bei einer Werkzeugtemperatur von 185°C die geringsten Druckdifferenzen (51 bis 132 bar) vorhanden. Es zeigt sich wiederum, dass bei einem größeren Forminnendruck größere Druckdifferenzen vorliegen, welche durch die höheren

WW begründet werden könnten. Die Druckanstiege bei 170°C und 185°C verlaufen über die Einspritzzeit parallel zueinander (ca. 70 bar), sodass von einem identischen Fließverhalten ausgegangen werden kann. Dieses weist einen deutlichen Quellströmungsanteil auf. Bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C können bis zum Erreichen des maximalen Einspritzdrucks (in Abbildung 63 bei ca. 1,25 s) ein Druckanstieg und somit Fließverhalten detektiert werden.

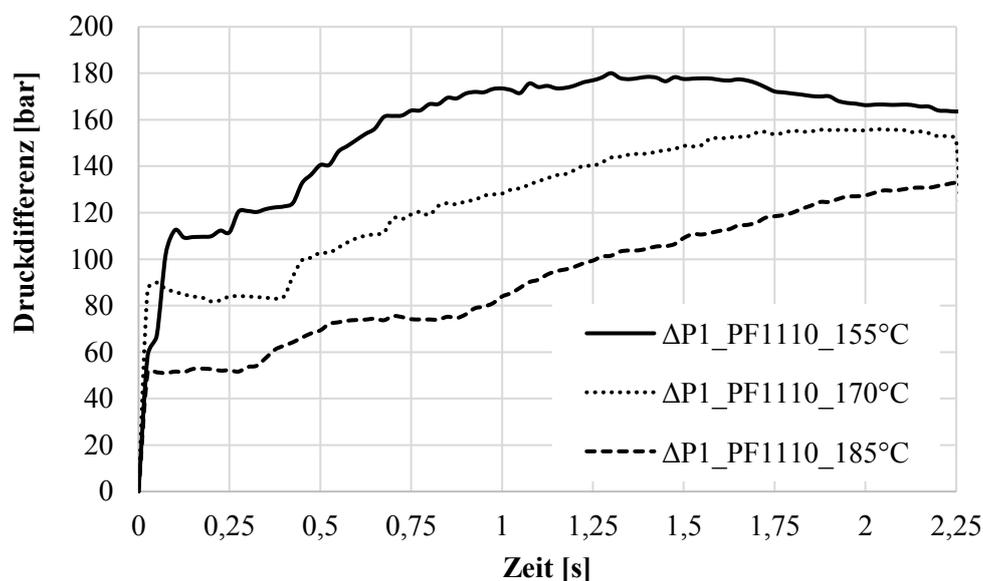


Abbildung 62: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 1 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Anschließend ist die Druckdifferenz äquivalent zum Forminnendruckverlauf am Sensor 1 konstant. Zusammengefasst können an der Messstelle 1 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur keine abweichenden Druckanstiege und somit kein unterschiedliches Fließverhalten detektiert werden. Die unterschiedlichen Druckdifferenzniveaus sind systematisch zur Höhe des Forminnendruckes.

Dies wird ebenfalls bei der Betrachtung der $\Delta P2$ deutlich, welche in Abbildung 63 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur über die Einspritzzeit dargestellt sind. Die Kurven wurden auf das erste Überfließen des zweiten Drucksensors in der jeweiligen Messlänge normiert. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar, wobei durch die Normierung teilweise zeitliche Verschiebungen vorhanden sind.

Die $\Delta P2$ sind systematisch, sodass mit steigender Werkzeugtemperatur ein Abfall der Druckdifferenzen von 106 bis 46 bar gemessen wird. Bei einer Werkzeugtemperatur von 185°C kann eine um 34 % geringere und bei einer Werkzeugtemperatur von 170°C eine um 24 % niedrigere Druckdifferenz im Vergleich zur Werkzeugtemperatur von 155°C ermittelt werden. Einschränkend muss allerdings

erwähnt werden, dass die Druckdifferenzen bei 155°C einen alternierenden Verlauf aufweisen, welcher aus dem vorhandenen Stick-Slip-Effekt an der Werkzeugwand resultiert. Die Forminnendruckkurven unterliegen hierbei ebenfalls hohen Standardabweichungen und somit kann auf einen ungünstigen Prozesspunkt für die Formmasse PF1110 geschlossen werden.

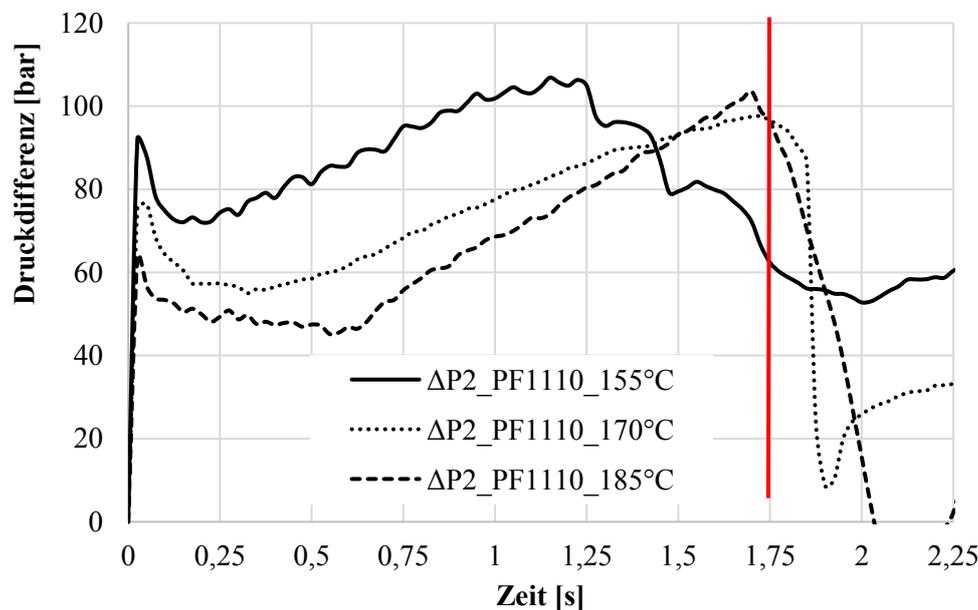


Abbildung 63: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 2 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Bei der Betrachtung der Druckdifferenzanstiege über die Einspritzzeit kann mit einer höheren Werkzeugtemperatur ein höherer Anstieg detektiert werden (34 bar – 43 bar – 56 bar). Dies kann aufgrund des schwankenden Fließverhaltens und des hydraulischen Einspritzdruckeffektes bei 155°C nur zwischen 170°C und 185°C interpretiert werden. Bei beiden Werkzeugtemperaturen wird ein Anstieg über die Einspritzzeit detektiert und somit kann von einem Quellströmungsanteil ausgegangen werden. Bei 185°C zeigt sich ein steilerer Anstieg in der Druckdifferenz, woraus auf eine größere Schubspannung und somit auf einen Anstieg des Fließwiderstandes geschlossen wird. Dies kann möglicherweise mit einem Vernetzungseffekt begründet werden, welcher bei der Analyse der Druckdifferenzen an der Messstelle detaillierter betrachtet wird. Prinzipiell ergibt sich über die Fließweglänge im Vergleich zur Messstelle 1 bei der Messstelle 2 eine geringere Druckdifferenz bei allen Werkzeugtemperaturen (38 bar – 35 bar – 5 bar), welche mit einer geringeren Viskosität durch die höhere Formmassentemperatur infolge der Wärmeleitung zu begründen ist.

Dies kann ebenfalls anhand der ΔP_3 beschrieben werden, welche in Abbildung 64 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur über die Einspritzzeit dargestellt sind. Auch hier wurden die Kurven auf das erste Überfließen des zweiten Drucksensors in der jeweiligen Messlänge normiert.

Die Druckdifferenzen sind wiederum nur bis zu 0,25 s auszuwerten, da anschließend nur die stehende Masse detektiert wird. Dabei ergibt sich ein äquivalentes Verhalten zum Forminnendruck P5, da mit steigendem Forminnendruck eine wachsende absolute Druckdifferenz vorhanden ist. Bei der Analyse der Druckdifferenzen bei den Werkzeugtemperaturen 155°C und 170°C zeigen sich wiederum ein systematischer Verlauf und eine um 50 % geringere Druckdifferenz bei der höheren Werkzeugtemperatur. Bei 185°C hingegen steigert sich die Druckdifferenz im Vergleich zu 170°C um 165 %. Dies wird dem beschriebenen Vernetzungseffekt zugeschrieben, der ebenfalls beim Vergleich der Druckdifferenzen an Messstelle 2 deutlich wird. Die rote Linie stellt die Umschaltung auf Nachdruck dar, wobei durch die Normierung teilweise zeitliche Verschiebungen vorhanden sind.

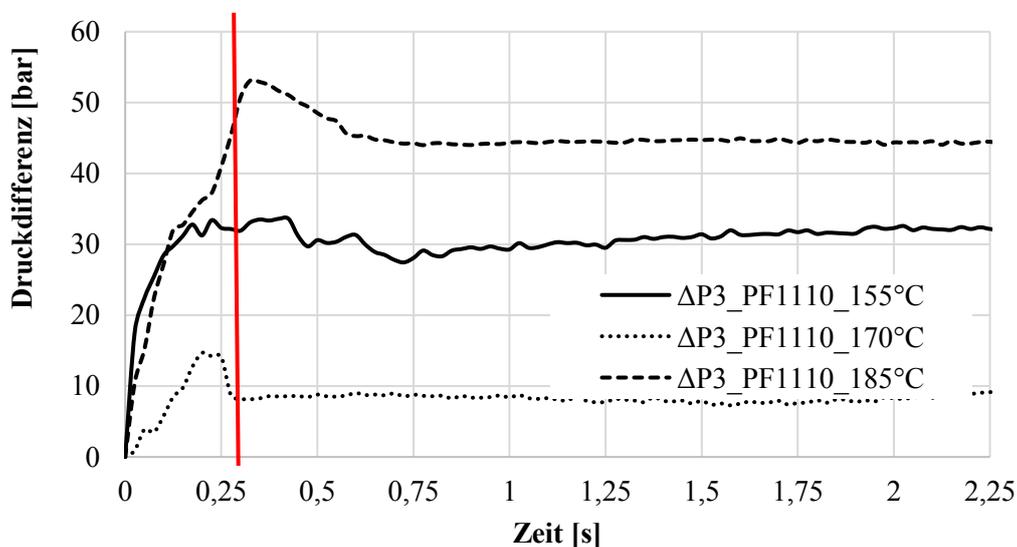


Abbildung 64: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 3 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Auch hier treten bei 150°C (-45 %) und bei 170°C (-42 %) deutliche Verringerungen der Druckdifferenz auf, während sich bei 185°C ein nahezu identischer Wert ergibt. Dieser ist mit der Überlagerung der Aufschmelzeffekte durch Härtungseffekte (wahrscheinlich in der Randschicht) zu begründen. Bei den geringeren Werkzeugtemperaturen kommt es erst am Fließwende zum Erreichen der minimalen Viskosität. Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass die Werkzeugtemperatur einen enormen Einfluss auf die Fließfähigkeit und die Druckübertragung, insbesondere am Fließwende, hat. Dabei wird die Theorie aufgestellt, dass bei 185°C am Fließweganfang die geringsten Fließwiderstände aufgrund der hohen Massetemperatur vorliegen, diese aber am Fließwende (ca. 1200 mm) durch erste Härtungseffekte ansteigen. Da dennoch höhere Formindrücke vorliegen, kann von einer besseren Druckübertragung durch die geringere Viskosität am Fließweganfang ausgegangen werden.

Die unterschiedlichen Formmassentemperaturen zeigen ebenfalls systematische Unterschiede in den Temperaturverläufen (T1, T2) im Werkzeug. Dabei sind in Abbildung 65 die Temperaturverläufe an der Messstrecke 1 (T1) über die Prozesszeit in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur dargestellt.

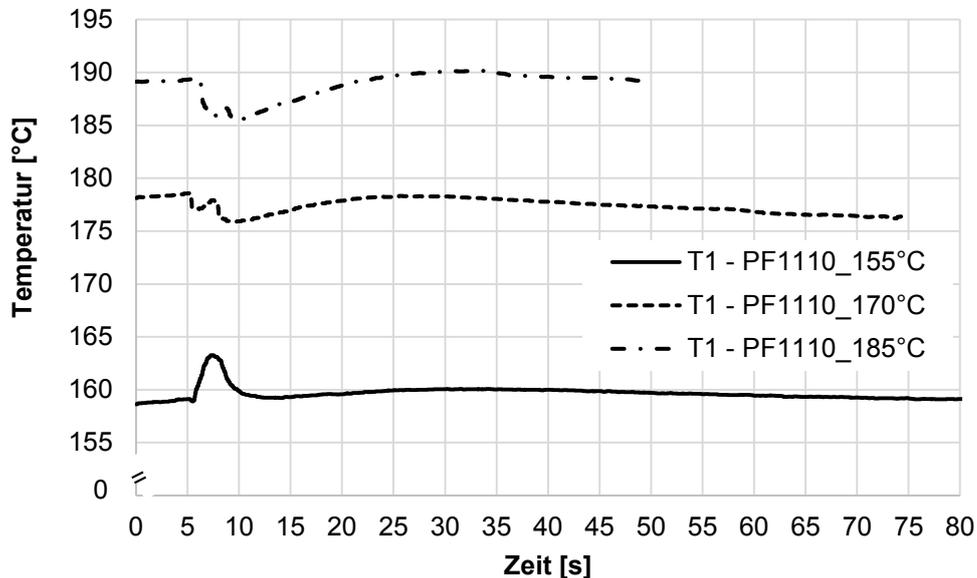


Abbildung 65: Temperaturverlauf an der Messstrecke 1 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)

Bei allen Werkzeugtemperaturen gibt es einen Einfluss der eingespritzten Formmasse auf die gemessenen Temperaturen. Allerdings kann nur bei Werkzeugtemperaturen von 170°C und 185°C ein Abfall infolge des Einspritzens der Formmasse detektiert werden. Zusätzlich ist bei beiden Werkzeugtemperaturen ein Temperaturanstieg in der Einspritzhase bis zum Umschalten auf Nachdruck vorhanden. Bei 170°C liegt dieser bei ca. 1 K und bei 185°C bei ca. 0,5 K. Daraus wird deutlich, dass die Temperaturerhöhung mit geringerer Werkzeugtemperatur größer ausfällt. Bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C kommt es zu einem abweichenden Effekt. Nach dem erstmaligen Überfließen des Sensors kommt es zu einem minimalen Abfall der Temperatur und anschließend erfolgt ein Anstieg um bis zu 4 K bis zum Umschaltzeitpunkt, bevor die Formmasse langsam auf Werkzeugtemperatur abkühlt. Die Temperatur der Formmasse ist somit nach dem Einspritzen zusätzlich zur Wärmeleitung bis zum Temperatursensor 1 durch Scherung in der Düse, im Anguss und in der Kavität soweit gestiegen, dass eine höhere Temperatur im Vergleich zum Werkzeug vorhanden ist. Die Korrelation, ebenfalls in Abhängigkeit der weiteren Versuchsparameter, erfolgt in Abschnitt 7.3 der vorliegenden Arbeit. Die Temperaturverläufe an Messstelle 2 sind wiederum identisch, aber in ihrer Ausprägung geringer und werden nicht separat beschrieben.

5.2.3. Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit

Zur Darstellung der Abhängigkeiten von der Einspritzgeschwindigkeit werden zunächst die Einspritzdruckverläufe interpretiert. Diese Abhängigkeiten der Formmasse PF1110 werden an dem Versuchspunkt (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C) dargestellt. Alle folgenden Ergebnisse zur Detektion des Einflusses der Einspritzgeschwindigkeit wurden an diesem Versuchspunkt ermittelt. Die Nachdruckumschaltung erfolgte jeweils beim spontanen Abfall des Massedrucks und ist nicht separat markiert.

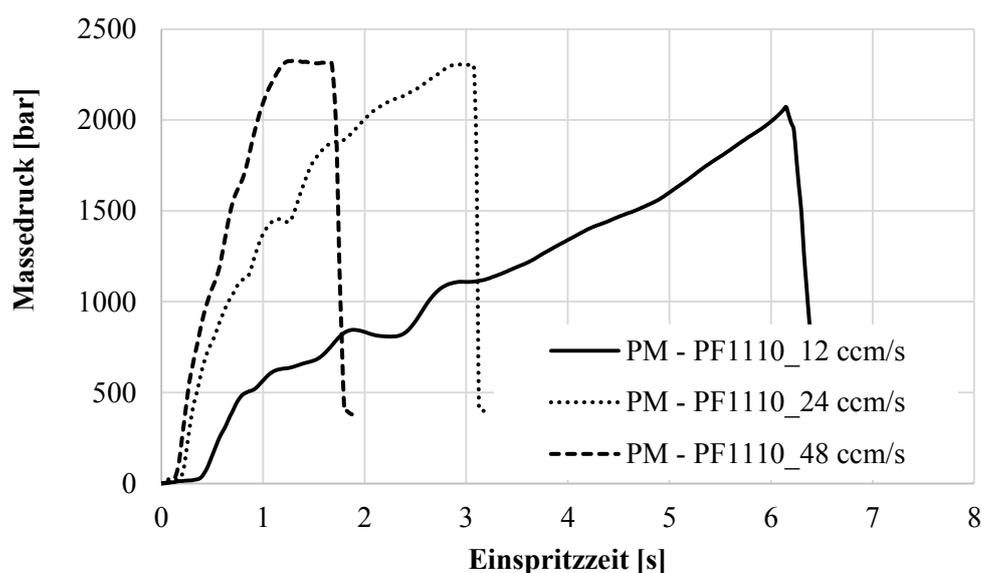


Abbildung 66: Einspritzdruckverlauf in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)

In Abbildung 66 ist eine signifikante Abhängigkeit des Umschaltdrucks von der Einspritzgeschwindigkeit zu detektieren. Bei 24 cc/s und 48 cc/s wird jeweils die Spritzdruckbegrenzung der Maschine erreicht, wobei der Einspritzdruck bei 48 cc/s ca. 0,4 s und bei 24 cc/s ca. 0,25 s im Druckmaximum ist. Bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 12 cc/s steigt der Umschaltdruck nur auf 2050 bar an. Es wird somit deutlich, dass mit einer höheren Einspritzgeschwindigkeit eine höhere Kraft der Maschine benötigt wird, um die Kavität vollständig zu füllen. Der höhere Energiebedarf kann durch höhere Wechselwirkungen innerhalb der Formmasse und somit mit einem erhöhten Fließwiderstand begründet werden. Des Weiteren steigen parallel die Wechselwirkungen mit der Peripherie (Düse, Angussbuchse, Kavitätswände) und somit die notwendige Energie, um die Reib- und Haftkräfte zu überwinden. Die Auswirkungen auf die max. Umschaltdrücke und die jeweiligen Fließweglängen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeiten (12 cc/s, 24 cc/s, 48 cc/s) bei 60 ccm aufdosierter Masse (ca. 80 % Füllung der Fließspirale) sind in Abbildung 67 dargestellt.

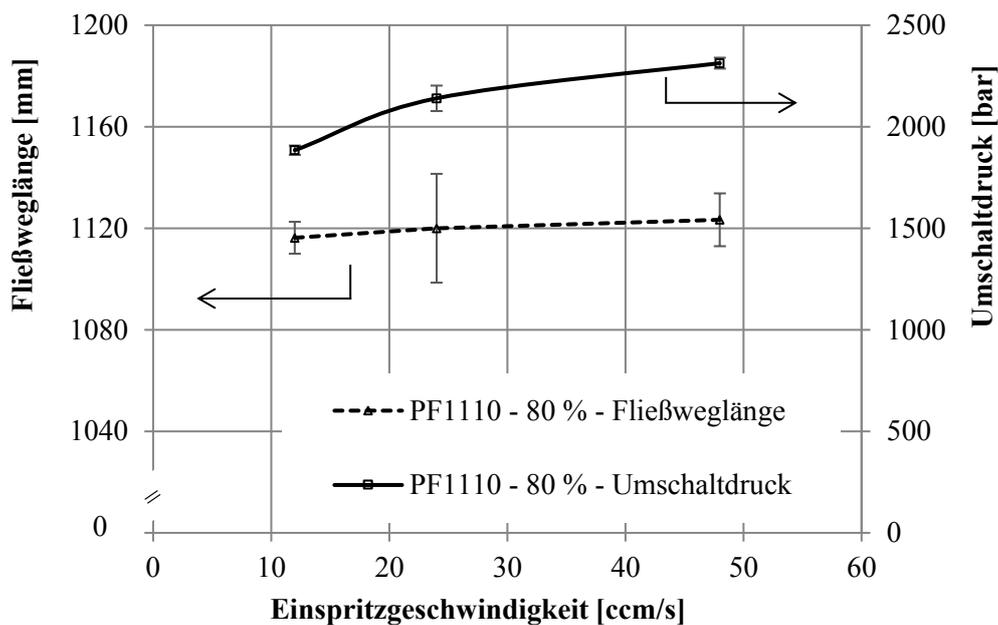


Abbildung 67: Max. Umschaltdrücke und Fließweglängen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)

Der Umschaltdruck steigt um ca. 13 % bei einer Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit auf 24 ccm/s. Aus einer weiteren Erhöhung auf 48 ccm/s resultiert ebenfalls eine Erhöhung des Umschaltdrucks um ca. 8 %. Die Erkenntnisse aus der Untersuchung der Umschaltdrücke bei vollständig gefüllten Fließspiralen bestätigen sich damit. Der höhere rheologische Widerstand hat allerdings keinen Einfluss auf die resultierenden Fließweglängen, welche sich nicht signifikant unterscheiden. Daraus ergibt sich die Annahme konstanter Plastifizierdrehmomente aufgrund des konstanten Rückflusses. Dies kann mit den in Abbildung 68 dargestellten Plastifizierdrehmomenten in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit bestätigt werden.

Die Plastifizierdrehmomente zeigen einen nahezu identischen Verlauf. Nach einem Anfahrtdrehmoment, welches ähnliche numerische Werte besitzt, folgt ein Abfall auf ca. 110 Nm. Anschließend folgen der bereits beschriebene Peak im Plastifizierdrehmoment von 2 s bis ca. 8 s sowie der lineare Verlauf bis zur Dekompression. Da die Verläufe in Abhängigkeit des Plastifizierdrehmoments nahezu identisch sind, kann von einer Unabhängigkeit des Rückflusses bzw. der Plasifizierparameter von der Einspritzgeschwindigkeit ausgegangen werden.

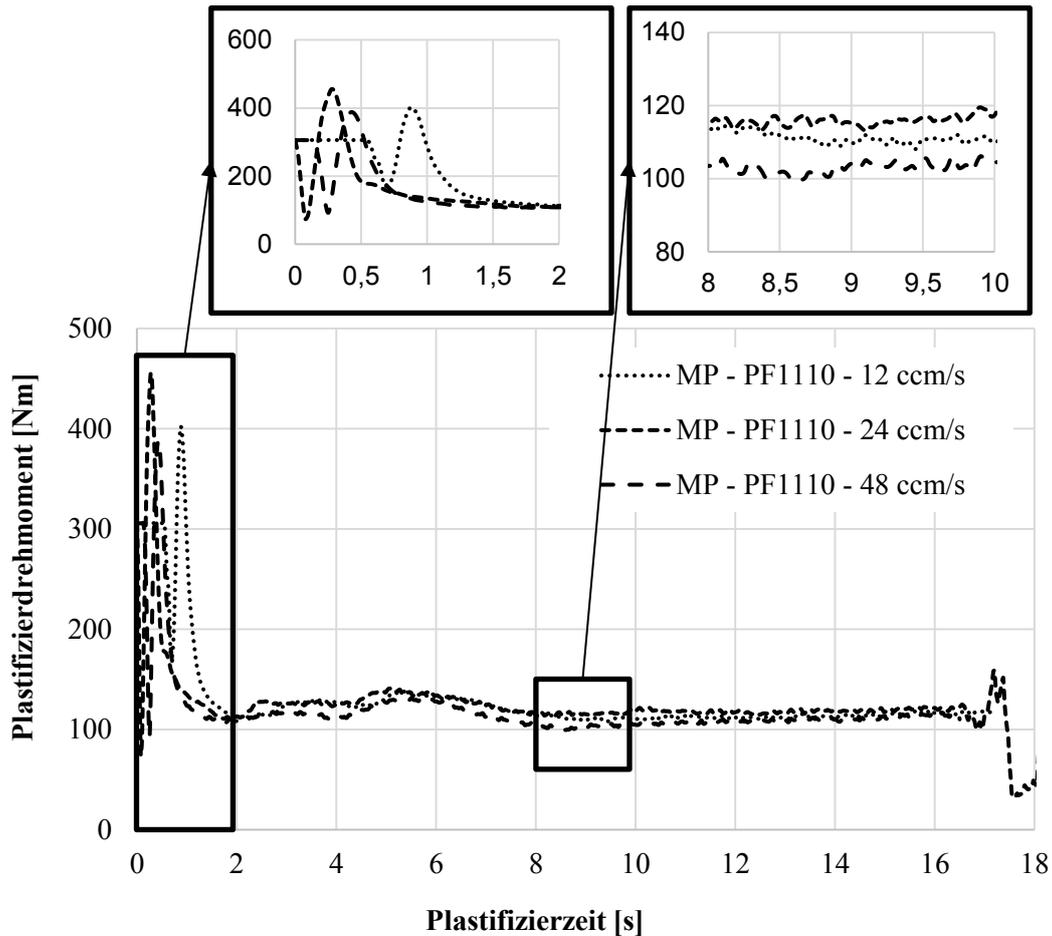


Abbildung 68: Plastifizierdrehmomentverlauf in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)

Anschließend sollen die Auswirkungen der Einspritzgeschwindigkeit auf den Forminnendruck dargestellt werden. In Abbildung 69 sind diese über die Einspritzzeit am Forminnendrucksensor 1 aufgezeigt. Die Kurven wurden auf das erste Überfließen der jeweiligen Drucksensoren normiert. Die Nachdruckumschaltung erfolgte jeweils beim spontanen Abfall des Forminnendrucks und ist nicht separat markiert. Die dargestellten Forminnendruckkurven zeigen ein systematisches Verhalten. Die Höhe des maximalen Forminnendrucks am Drucksensor 1 verhält sich äquivalent zu den hydraulischen Umschaltdrücken. Bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 48 cc/s ergibt sich ein max. Forminnendruck von ca. 600 bar, welcher bei 24 cc/s auf 575 bar und bei 12 cc/s auf 500 bar abfällt. Diese Tendenz setzt sich bis zum Forminnendrucksensor 4 fort, wobei die maximalen Drücke über die Fließweglänge abnehmen.

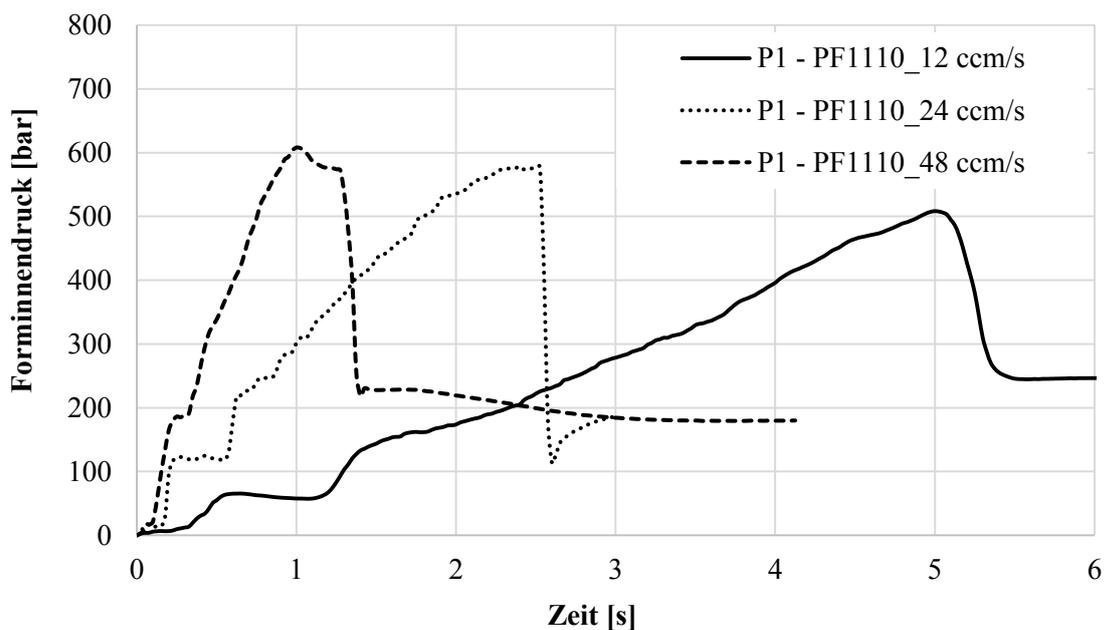


Abbildung 69: Forminnendrucke am Sensor 1 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)

Eine unterschiedliche Abhängigkeit ergibt sich bei der Betrachtung der Forminnendrucke an Position 5 und sechs. In Abbildung 70 sind die Forminnendrucke an Position 5 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit über die Einspritzzeit dargestellt.

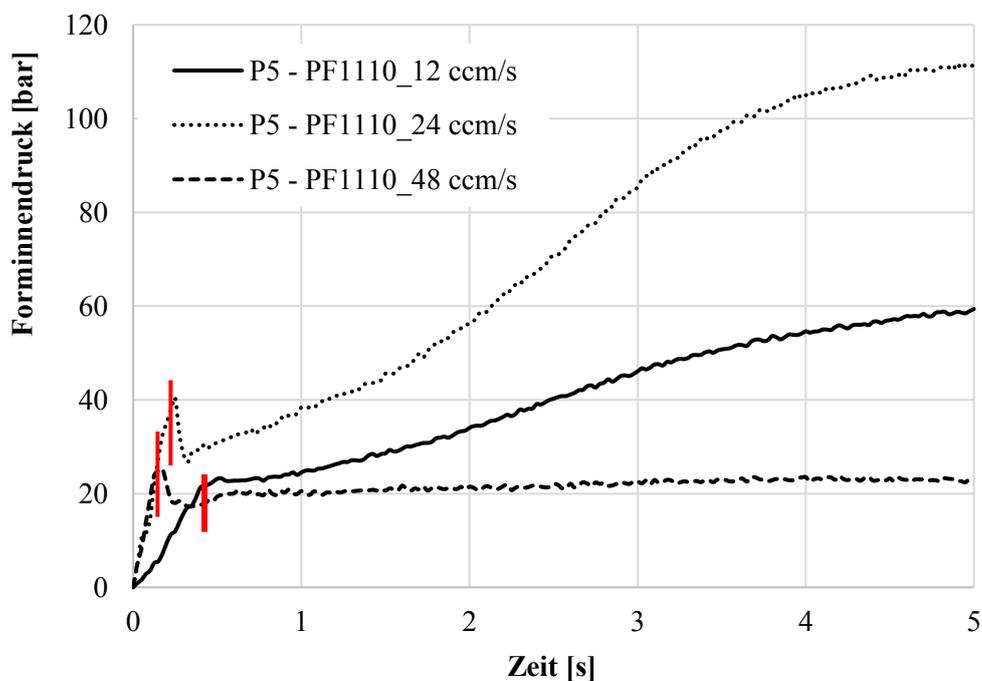


Abbildung 70: Forminnendrucke am Sensor 5 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)

Am Fließwegende ergibt sich der höchste Forminnendruck bei 24 ccm/s im Vergleich zu 12 ccm/s. Bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 48 ccm/s liegt der geringste Forminnendruck über den Fließweg vor. Eine mögliche Begründung liefert die komplexe Entwicklung der Formmassentemperatur. Die roten Linien stellen die Umschaltungen auf Nachdruck dar. Durch die Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit auf 24 ccm/s kommt es zu einer Schererwärmung im Material, woraus eine geringere Viskosität und somit eine bessere Druckübertragbarkeit über den Fließweg resultieren. Infolge der kürzeren Kontaktzeit durch die höhere Einspritzgeschwindigkeit scheint der Schererwärmungseffekt in diesem Zusammenhang höher zu sein als der Wärmeleitungseffekt. Diese Tendenz kehrt sich bei der Einspritzgeschwindigkeit von 48 ccm/s um. Hierbei kann am Fließwegende nur ein geringer und konstanter Forminnendruck detektiert werden. Dies könnte durch die zu geringe Zeit zur Wärmeübertragung von der Werkzeugwand und der somit resultierenden höheren Viskosität infolge der geringeren Formmassentemperatur begründet sein. Der Schererwärmungseffekt scheint sich unter diesen Bedingungen geringer auszuwirken.

Die getroffenen Annahmen sollen durch die errechneten Druckdifferenzen verifiziert werden. Dabei sind in Abbildung 71 die ΔP_1 über die Einspritzzeit in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit dargestellt. Die Kurven wurden auf das erste Überfließen des zweiten Drucksensors in der Messlänge normiert. Die Nachdruckumschaltung erfolgte jeweils beim spontanen Abfall der Druckdifferenz und ist nicht separat markiert.

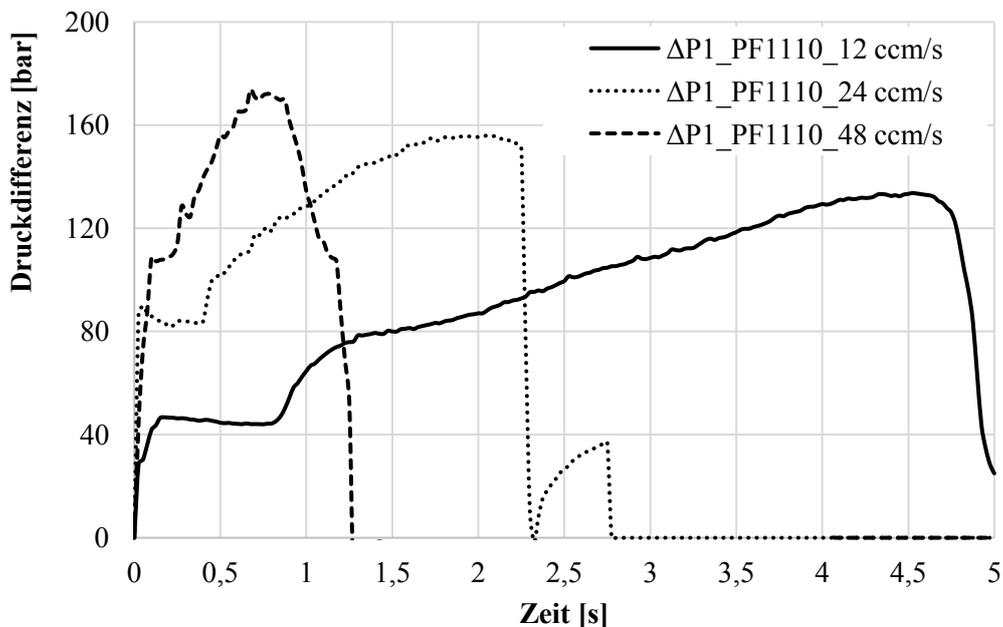


Abbildung 71: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 1 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)

Die Druckdifferenzen verlaufen äquivalent zu den Forminnendrüken. Bei der quantitativen Auswertung der Druckdifferenzen und der Druckdifferenzanstiege muss die geringere Auflösung eventueller Unterschiede bei hohen Einspritzgeschwindigkeiten beachtet werden. Bei der höchsten Einspritzgeschwindigkeit von 48 ccm/s können ein spontaner Anstieg auf 110 bar, ein kurzes Plateau und anschließend ein nahezu linearer Anstieg auf 171 bar detektiert werden. Bei 24 cmm/s ergibt sich ein kürzeres Plateau bei 80 bar und dann ein Anstieg auf 155 bar. Die Plateaubreite bei ca. 46 bar wird bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 12 ccm/s noch größer und anschließend steigt der Forminnendruck auf 133 bar an. Das Plateau kann mit einer Blockströmung begründet werden, die erst bei genügend eingespritzter Masse durch einen Quellfluss abgelöst wird, der wiederum zu einem Anstieg der Druckdifferenz führt.

Die Höhe der Druckdifferenzen korreliert wie beschrieben mit den Forminnendruckverläufen. Sie kann mit der erhöhten Massetemperatur infolge der erhöhten Scherung in der Düse bzw. dem Angusskanal und der daraus resultierenden geringeren scheinbaren Viskosität begründet werden. Diese Massetemperaturerhöhung korreliert wiederum mit den geringeren Druckdifferenzanstiegen (87 bar – 75 bar – 61 bar) mit steigender Einspritzgeschwindigkeit, welche auf einen geringeren Fließwiderstand hindeuten. Dabei sind am Fließweganfang wahrscheinlich kaum Wärmeleitungseffekte von der Werkzeugwand als Einflussgröße zu beachten. Dies ändert sich bei Betrachtung der ΔP_2 . Diese sind in Abbildung 72 über die Einspritzzeit dargestellt. Die Kurven wurden auf das erste Überfließen des zweiten Drucksensors auf der Messlänge normiert. Die Nachdruckumschaltung erfolgte jeweils beim spontanen Abfall der Druckdifferenz und ist nicht separat markiert.

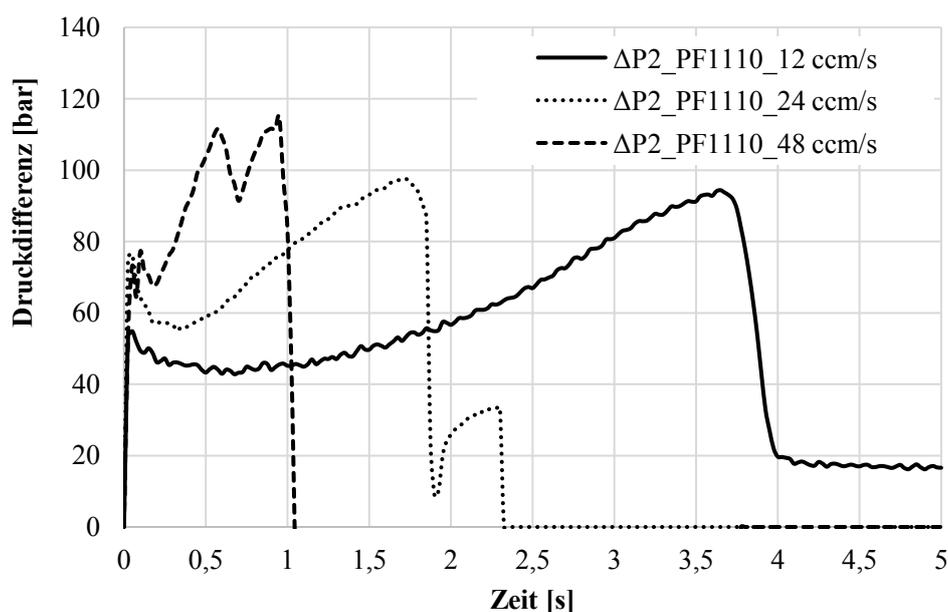


Abbildung 72: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 2 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)

An der zweiten Messstelle ergibt sich eine ähnliche Tendenz wie an Messstelle 1. Die Druckdifferenzen sind wiederum äquivalent zu den vorhandenen Forminnendrücken. Es ergibt sich ebenfalls ein Plateau in den Druckdifferenzen, was auf den vorhandenen Blockströmungsanteil hindeutet. Bei der Betrachtung der Druckanstiege nach dem Durchlaufen des Minimums kann von 12 ccm/s (ca. 50 bar) auf 24 ccm/s (ca. 42 bar) ein geringerer Unterschied in den Druckdifferenzanstiegen detektiert werden. Dies ist mit einer höheren Fließfähigkeit infolge der höheren eingebrachten Scherwärme in der Düse bei der schnelleren Einspritzgeschwindigkeit zu begründen. Der Druckdifferenzanstieg bei 48 ccm/s (ca. 50 bar) ist identisch mit jenem bei der geringsten Einspritzgeschwindigkeit von 12 ccm/s. Aufgrund der längeren Einspritzzeit bei der langsamen Einspritzgeschwindigkeit kommt es zu höheren Aufschmelzeffekten durch den längeren Kontakt zur heißen Werkzeugwand. Dieser Effekt überlagert die unterschiedlichen Schererwärmungseffekte. Die resultierende ähnliche Fließfähigkeit bei den unterschiedlichen Einspritzgeschwindigkeiten führt zu den dargestellten identischen Druckdifferenzanstiegen. Die weiteren Abhängigkeiten der Druckdifferenzen von der Wärmeleitung und der Schererwärmung über den Fließweg wirken sich an der Messstelle 3 aus. Die ΔP_3 sind in Abbildung 73 über die Einspritzzeit dargestellt. Die Kurven wurden auf das erste Überfließen des zweiten Drucksensors der Messlänge normiert. Die roten Linien stellen die Umschaltungen auf Nachdruck dar.

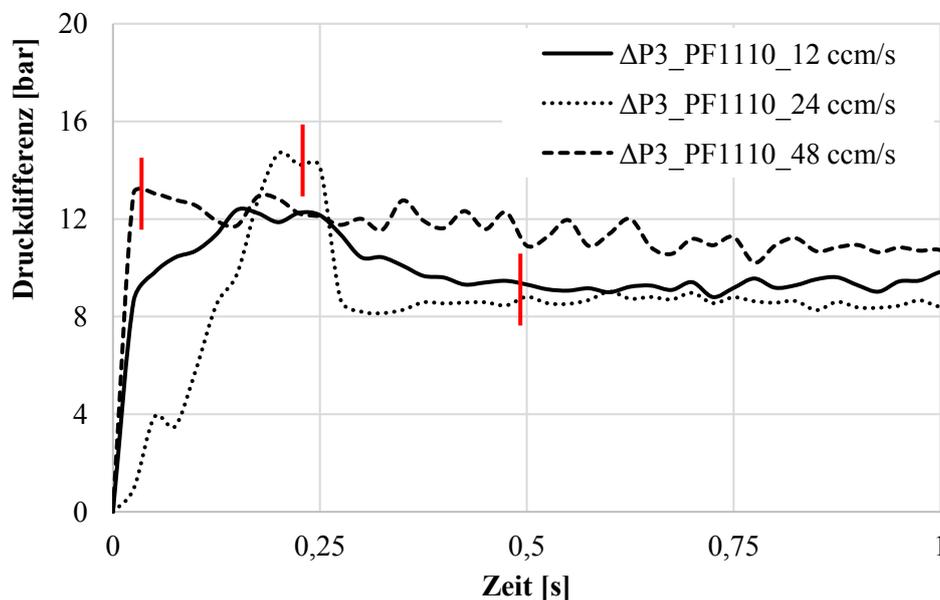


Abbildung 73: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 3 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)

Die Druckdifferenzen sind im Vergleich zu den ersten beiden Messstellen wesentlich geringer. Dies bedeutet die wahrscheinlich höchste Fließfähigkeit des

Materials am Fließwegende, was durch die Wärmeleitung über die Werkzeugwand begründet wird. Ebenso sind nahezu identische Druckdifferenzwerte und somit ähnliche Schubspannungen in Abhängigkeit der verschiedenen Einspritzgeschwindigkeiten vorhanden. Ausgehend von den Schergeschwindigkeiten, welche in Abhängigkeit der Formfüllung bei der höchsten Einspritzgeschwindigkeit ebenfalls am höchsten sind, kann daraus eine Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität vom Ausgangsvolumenstrom detektiert werden. Mit steigender Einspritzgeschwindigkeit wird somit ein Anstieg der scheinbaren Viskosität am Fließwegende detektiert. Dies bestätigt den beschriebenen Effekt der Wärmeleitungszeit von der Werkzeugwand während der Formfüllung. Je geringer diese ist, desto höher sind die Formmassentemperatur und somit der Fließwiderstand.

Zusammengefasst zeigt sich eine Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von der Fließwegposition. So ergibt sich zum Beispiel am Fließweganfang eine höhere Abhängigkeit von der Schererwärmung, während am Fließwegende eine höhere Abhängigkeit von der Wärmeleitung besteht. Die Schererwärmungseffekte zeigen sich ebenfalls bei der Betrachtung der Temperaturverläufe. Dabei sind in Abbildung 74 die Temperaturverläufe an der Messstrecke 1 (T1) über die Prozesszeit in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur dargestellt.

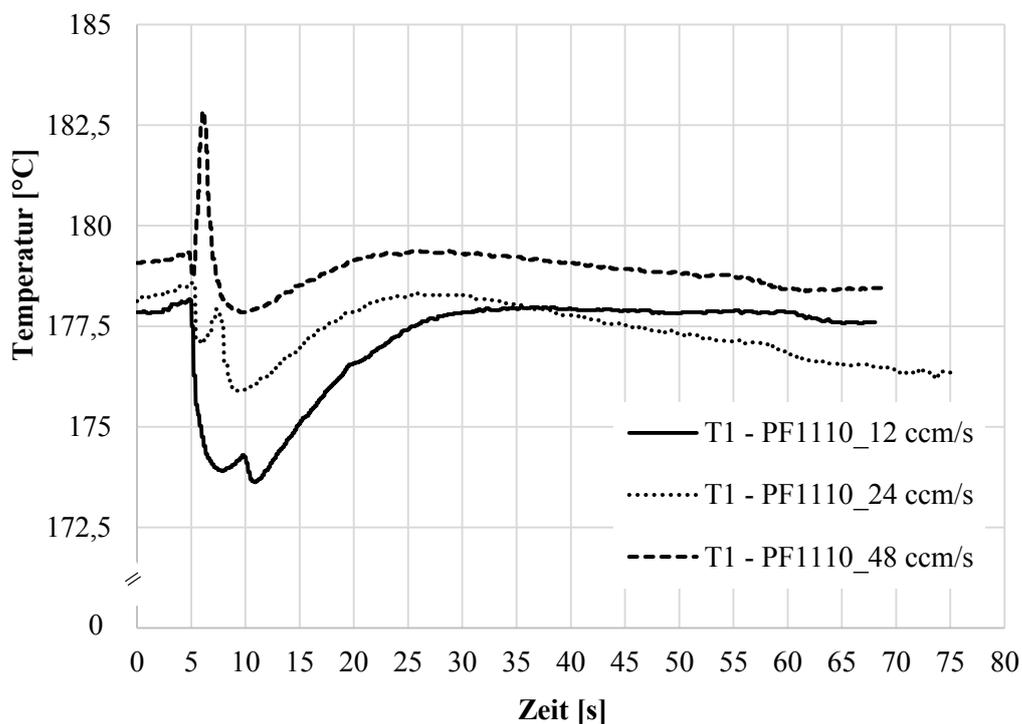


Abbildung 74: Temperaturverlauf an der Messstrecke 1 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)

Wie bereits bei der Interpretation der Einspritzdruckverläufe beschrieben, resultieren aus einer höheren Einspritzgeschwindigkeit höhere Wechselwirkungen mit der Peripherie und innerhalb der Formmasse. Die Werkzeugausgangstemperatur

unterscheidet sich um ca. 1 K. Bei allen Einspritzgeschwindigkeiten können ein Einfluss der eingespritzten Formmasse und die Zeitabhängigkeit des Temperaturverlaufs detektiert werden. Neben der Peakbreite unterscheiden sich die Kurven ebenfalls signifikant in ihren Verläufen. Der Temperaturanstieg in der Einspritzphase bis zum Umschalten auf Nachdruck ist bei allen Einspritzgeschwindigkeiten vorhanden und liegt bei 12 ccm/s bei ca. 0,3 K bzw. bei 24 ccm/s bei ca. 1 K. Bei 48 ccm/s ist nach dem erstmaligen Überfließen des Sensors ein minimaler Abfall zu detektieren. Anschließend erfolgt ein Anstieg um bis zu 3 K bis zum Umschalt- punkt, bevor die Formmasse langsam auf Werkzeugtemperatur abkühlt.

Zusammengefasst können mit steigender Einspritzgeschwindigkeit eine höhere Massetemperatur detektiert und somit die getroffenen Annahmen bzgl. der scheinbaren Viskositäten bestätigt werden.

5.3. Thermische und mechanische Untersuchungen

5.3.1. Einfluss der Materialfeuchte

In Abbildung 75 sind die Restreaktionsenthalpien an gespritzten Bauteilen aus der MDSC und die Glasübergangstemperaturen aus der TMA in Abhängigkeit der jeweiligen Materialfeuchte und der Entnahmeposition der Formmasse PF1110 (GF45GB35) dargestellt.

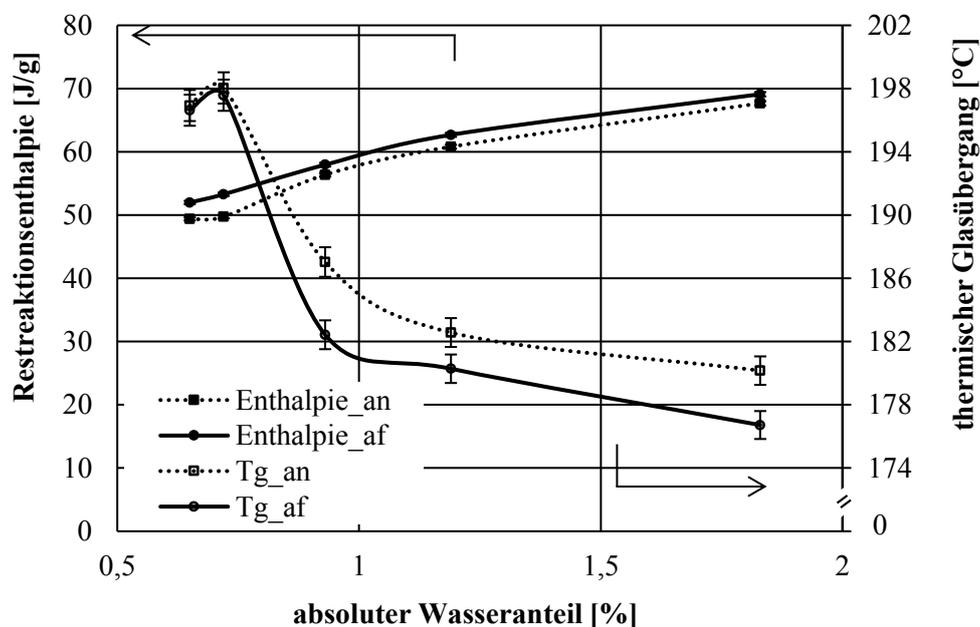


Abbildung 75: Restreaktionsenthalpien aus der MDSC und Glasübergangstemperaturen (T_g) aus der TMA der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der Materialfeuchte und der Entnahmeposition (angussnah, angussfern)

Bei der Betrachtung der Restreaktionsenthalpie ist mit steigendem Wasseranteil ein Anstieg derselben zu detektieren (angussnah ca. 37 %, angussfern ca. 33 %). Gleichzeitig ist ein Absinken des Tg mit steigendem Wasseranteil vorhanden (angussnah ca. 9 %, angussfern ca. 10 %). Des Weiteren sind die Restreaktionsenthalpien angussfern konstant höher (3 J) und die thermischen Glasübergangstemperaturen, insbesondere bei hohen Materialfeuchten, geringer (ca. 4 K). Dies kann mit der leicht inhomogenen Temperaturverteilung im Werkzeug begründet werden. Es scheint eine direkte Korrelation zwischen den Aushärtegraden bzw. Restreaktionsenthalpie und der Höhe des Tg vorzulegen. Des Weiteren wird deutlich, dass die chemische Aushärtereaktion durch einen zu hohen Wasseranteil behindert wird. Diese Zusammenhänge werden in Abschnitt 7.4.2 diskutiert.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen nun mit den dynamisch mechanischen Eigenschaften bei 100°C verglichen werden. In Abbildung 76 sind der Speichermodul und der TanDelta in Abhängigkeit der Entnahmeposition der Formmasse PF1110 dargestellt.

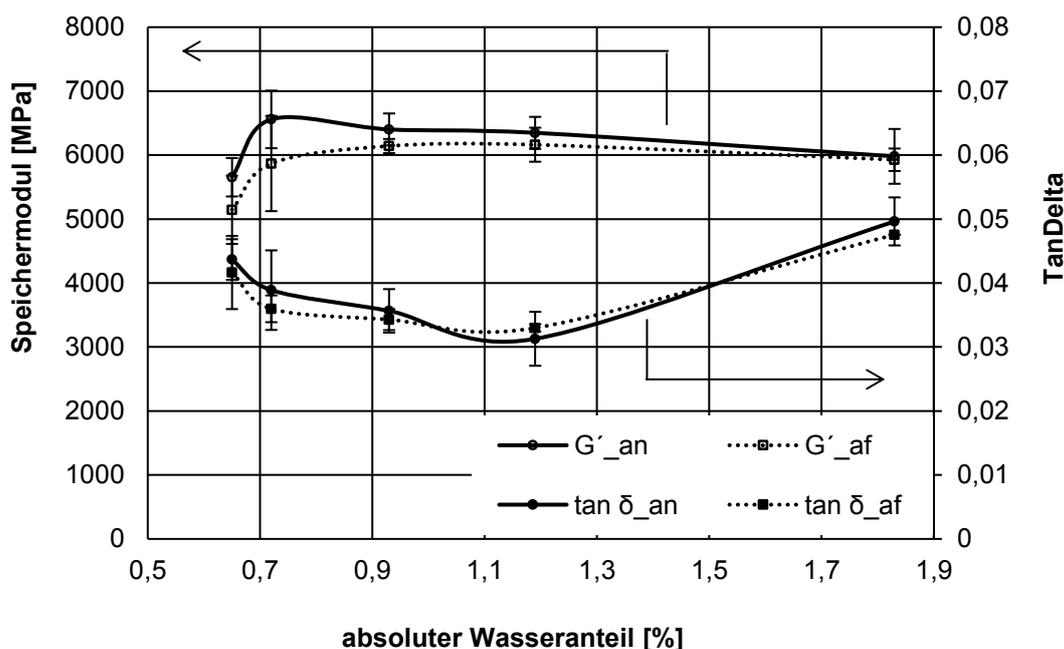


Abbildung 76: Speichermodul und TanDelta der Formmasse PF1110 bei 100°C in Abhängigkeit der Materialfeuchte und der Entnahmeposition (angussnah, angussfern)

Die aus der TMA und der DSC gewonnenen Erkenntnisse können nur teilweise mit den Ergebnissen aus der DMA bestätigt werden. Es können außer den vorhandenen hohen Standardabweichungen keine Unterschiede zwischen den Entnahmepositionen detektiert werden. Die hohen Standardabweichungen können durch Probleme bei der formstabilen Entformung der Fließspiralen und somit durch Vorschädigungen (u. a. Eigenspannungen) begründet werden. Des Weiteren sind eine Krafteinleitung in die Probe und eine zuverlässige Probenklemmung durch die aufgebrachtten Fließwegmarkierungen nur eingeschränkt zuverlässig zu

realisieren. Bei Vergleich der Mittelwerte ist ein Anstieg des Speichermoduls (ca. 12 %) mit leicht steigendem Wasseranteil (4-h-Konditionierung) vorhanden. Mit weiter ansteigendem Wasseranteil ist keine weitere Steigerung zu detektieren. Die Werte des TanDelta hingegen fallen bis zu 1,29 % Feuchte ab (ca. 20 %) und steigen anschließend bis zu 1,83 % Feuchte wieder über das Niveau der unkonditionierten Probe an. Aufgrund des konstanten Speichermoduls ist dieser Anstieg mit einem Anwachsen des Verlustmoduls zu begründen, was wiederum aus einer geringeren Netzwerkdicke infolge der höheren Wasseranteile resultiert. Zusätzlich kommt es durch die geringe DMA-Heizrate (3 K/min) zu einer thermischen Beeinflussung des Probenzustands während der Messung. Um diese Beeinflussung zu vermeiden, wurden die wahren Ausgangsprobenzustände durch die Messung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Materialfeuchte bei Raumtemperatur untersucht.

In Abbildung 77 sind Schlagzähigkeiten und die Biegefestigkeiten der Proben in Abhängigkeit des absoluten Wasseranteils der Formmasse PF1110 dargestellt. Die gezeigten Werte und Standardabweichungen sind über alle Proben der Fließspirale errechnet.

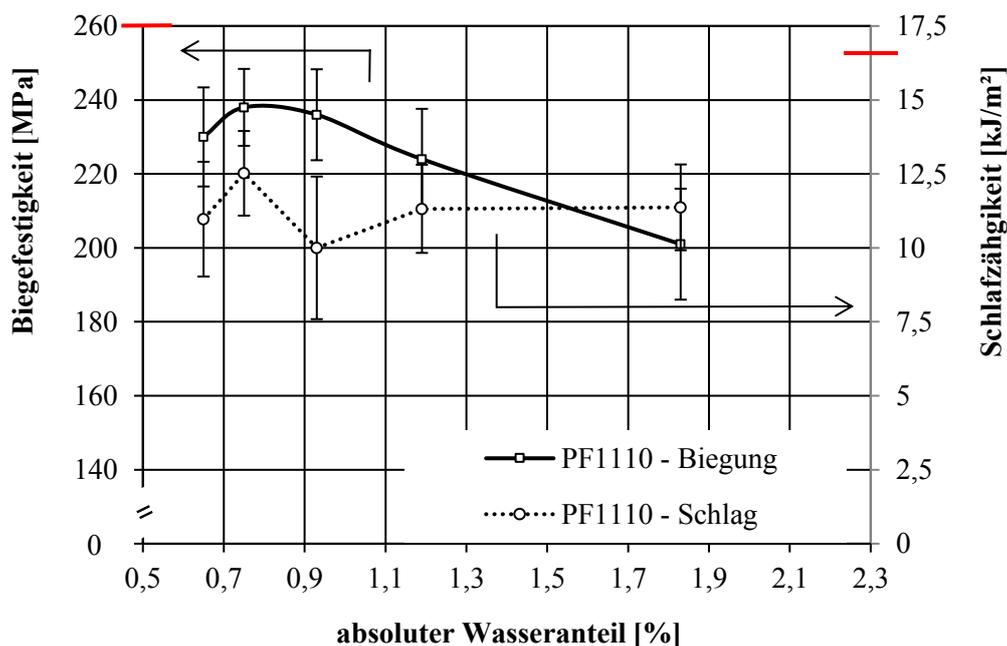


Abbildung 77: Schlagzähigkeiten und Biegefestigkeiten der der Proben der Formmasse PF1110 als Mittelwertdarstellung in Abhängigkeit der Materialfeuchte

Bei der Formmasse PF1110 ist kein systematischer Einfluss der absoluten Wasseranteile auf die Schlagzähigkeit zu detektieren. Des Weiteren wird der Daten-

blattwert (16 kJ/mm^2) deutlich (um ca. 30 %) unterschritten. Die geringen Schlagzähigkeitswerte deuten auf die beschriebene negative Beeinflussung der Struktur durch die schlechte Entformung hin, welche zudem in den hohen Standardabweichungen resultiert. Diese sind ebenfalls bei der Betrachtung der Biegefestigkeit vorhanden. Der Datenblattwert von 260 MPa wird wiederum nicht erreicht. Im Mittelwert wird ein Abfall der Biegefestigkeit mit steigendem Wasseranteil (ca. 13 %) gemessen. Aufgrund der hohen Standardabweichungen ist es schwierig eine fundierte Ableitung aus diesem Abfall zu ziehen. Aus diesem Grund werden im folgenden Diagramm die Biegefestigkeiten in Abhängigkeit der Entnahmeposition und des absoluten Wasseranteils dargestellt.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse wird der tendenzielle Abfall der Biegefestigkeiten mit steigender Materialfeuchte deutlich. Dies kann durch mögliche geringere Vernetzungsgrade, geringe Materialdichten, verstärkte Lunkerbildung oder eine abweichende Faserorientierung begründet werden [Hoe14].

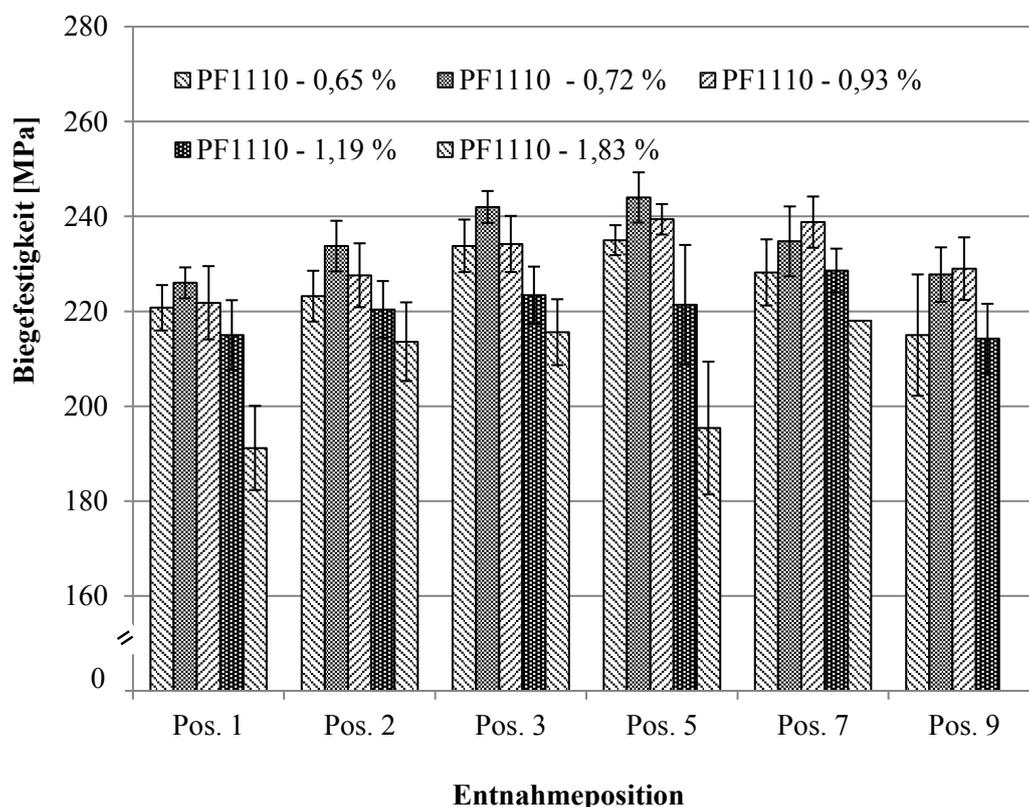


Abbildung 78: Biegefestigkeiten an verschiedenen Entnahmepositionen in Abhängigkeit der Materialfeuchte der Formmasse PF1110

Hinsichtlich der Auswirkung der Entnahmeposition unterscheiden sich die Biegefestigkeiten von Position 2 zu Position 7 bei konstanter Materialfeuchte nicht. Ausschließlich die Position 1 und die Position 9 zeigen eine geringere Biegefestigkeit. Dies steht vermutlich in direktem Zusammenhang mit der negativen Auswirkung der Entformungsproblematik am Fließweganfang und der fehlenden Verdichtung am Fließwegende.

5.3.2. Einfluss der Werkzeugtemperatur

In Abbildung 79 sind die Restreaktionsenthalpien aus der MDSC und die Glasübergangstemperaturen aus der TMA in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und der Entnahmeposition der Formmasse PF1110 dargestellt.

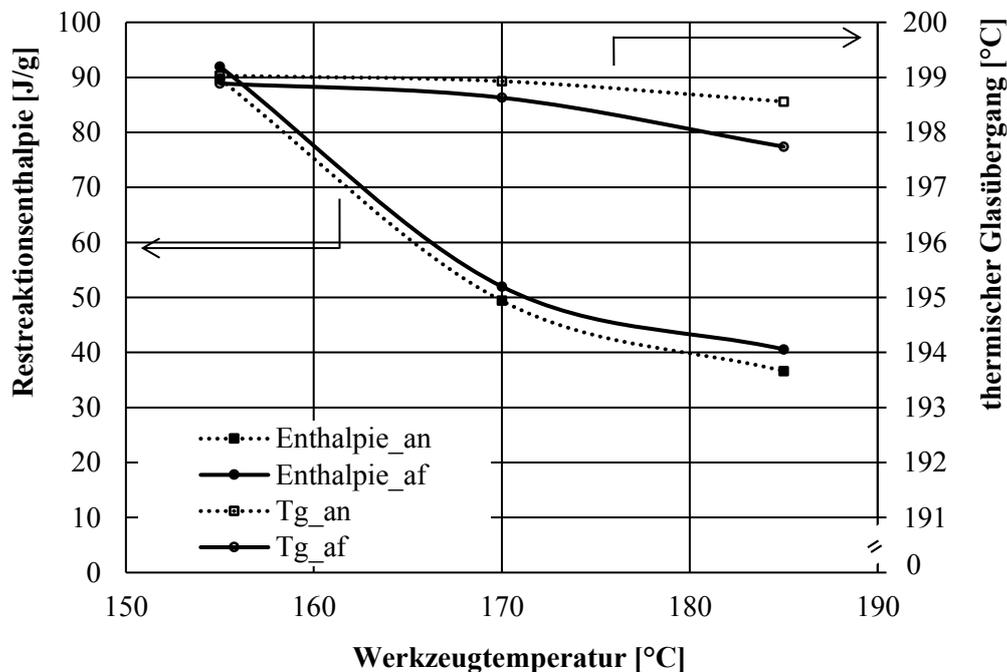


Abbildung 79: Restreaktionsenthalpien aus der MDSC und Tg aus der TMA der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und der Entnahmeposition

Die Restreaktionsenthalpien und Glasübergangstemperaturen zeigen eine systematische Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur. Mit einer höheren Werkzeugtemperatur kann eine geringe Restreaktionsenthalpie detektiert werden. Diese sinkt bei einer Erhöhung der Werkzeugtemperatur von 155°C auf 170°C um ca. 45 % ab; bei einer Erhöhung auf 185°C nimmt sie um weitere ca. 21 % ab. Es wird deutlich, dass ein höherer Aushärtegrad aus einer höheren Werkzeugtemperatur resultiert. Trotz der angepassten Heizzeiten liegt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer Werkzeugtemperatur vor und es können sich trotz der kürzeren Zeit mehr chemische Vernetzungsstellen bei einer teilweise niederviskoseren Masse bilden. Gleichzeitig sind die thermischen Glasübergangstemperaturen als identisch anzusehen und korrelieren nicht mit der Restreaktionsenthalpie. Die Begründung hierfür liegt wahrscheinlich in der eingefrorenen Reaktion aufgrund der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit und der hohen Materialviskosität bei geringen Werkzeugtemperaturen. Aufgrund der resultierenden sterischen Behinderung können die reaktiven Gruppen keine chemischen Verbindungen bilden.

dungen generieren. Durch die Temperaturerhöhung in der TMA kommt es zu einer verstärkten Molekülbeweglichkeit, bis die freien reaktiven Enden chemisch miteinander interagieren und neue Vernetzungsstellen bilden. Trotz der mit 10 K/min hohen Heizrate für die TMA wurde der Tg zu höheren Temperaturen verschoben und entspricht nicht dem werkzeugfallenden Bauteil.

Die Problematik der Nachreaktion während der thermischen Analyse zeigt sich ebenfalls in den Untersuchungen an der DMA. Dabei konnten weder angussnah noch angussfern Unterschiede in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur detektiert werden.

Ausschließlich in der Analyse der Biegefestigkeiten und der Schlagzähigkeiten bei Raumtemperatur ergaben sich Unterschiede. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 80 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur dargestellt. Die Mittelwerte und Standardabweichungen sind über alle Proben der Fließspirale errechnet.

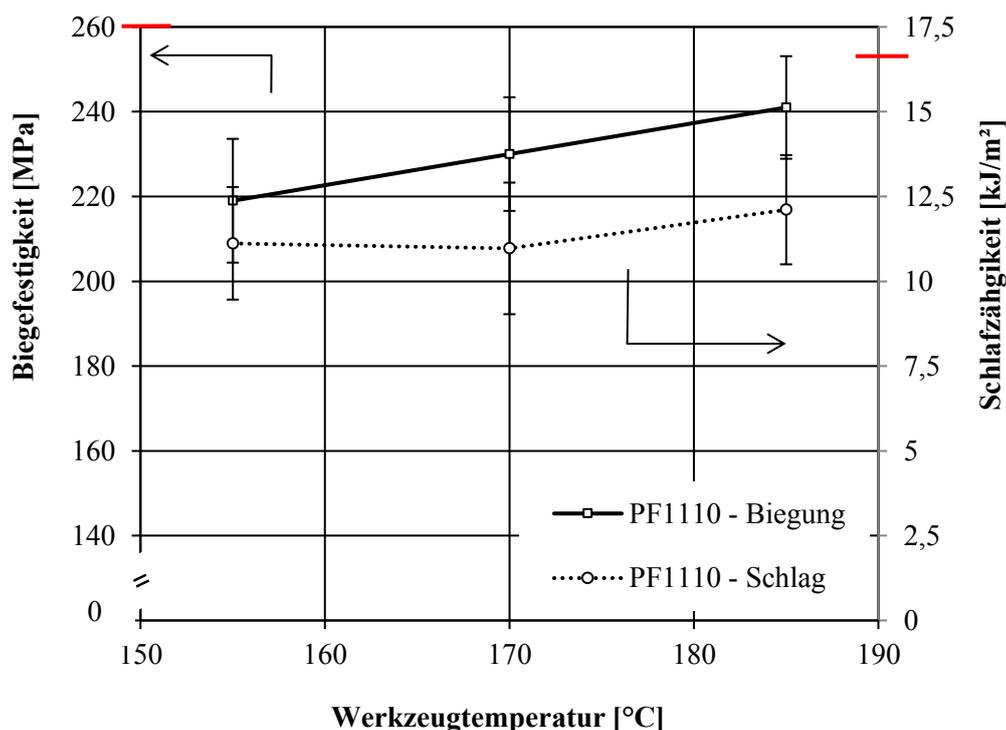


Abbildung 80: Schlagzähigkeiten und Biegefestigkeiten der Formmasse PF1110 als Mittelwertdarstellung in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur

Hinsichtlich der Schlagzähigkeit ist weder ein systematischer Einfluss der Werkzeugtemperatur noch eine Abhängigkeit von der Entnahmeposition zu detektieren. Der Datenblattkennwert von 16 kJ/mm² wird wie der Biegefestigkeitskennwert von 260 MPa nicht erreicht. Hinsichtlich der Biegefestigkeiten kann jedoch mit steigender Werkzeugtemperatur ein Anstieg der Biegefestigkeit um ca. 9 % ermittelt werden, welcher allerdings innerhalb der Standardabweichungen liegt. Dies kann mit dem höheren Aushärtegrad und der somit höheren Netzwerkdicke

(s. Restreaktionsenthalpien) begründet werden. Zur besseren Auslösung der Biegefestigkeiten innerhalb der Fließspirale wurden diese in Abhängigkeit der Entnahmeposition und der Werkzeugtemperatur errechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 81 dargestellt.

Bei der Betrachtung der Kennwerte über den Fließweg sind hohe Standardabweichungen bis zu 25 MPa vorhanden. Dennoch zeigen die Probekörper, welche bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C gespritzt wurden, konstant die niedrigsten Mittelwerte. An Position 1, Position 3 und Position 6 liegt dieser Unterschied außerhalb der einfachen Standardabweichung.

Die höhere Biegefestigkeit mit höherer Werkzeugtemperatur kann auch beim Vergleich der Mittelwerte der bei 170°C und 185°C gespritzten Probekörper ermittelt werden. Allerdings liegt der Wert nur bei Position 3 außerhalb der hohen Standardabweichungen. Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse eine tendenzielle Steigerung der Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur; diese ist jedoch aufgrund der hohen Standardabweichungen schwierig zu interpretieren.

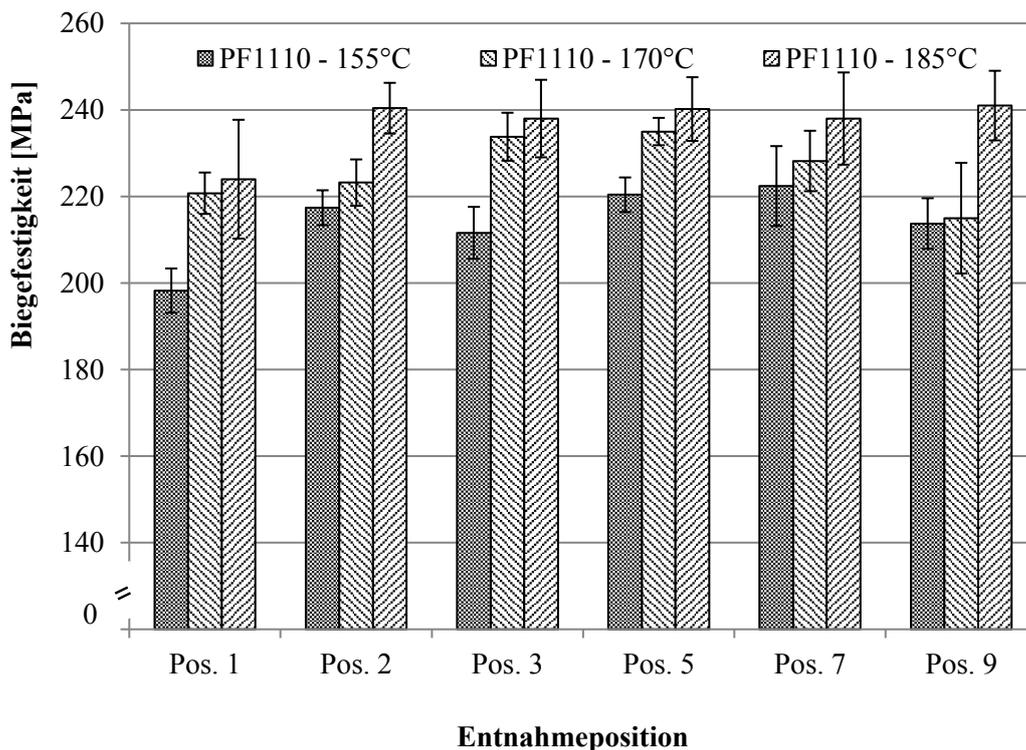


Abbildung 81: Biegefestigkeiten der Proben der Formmasse PF1110 an verschiedenen Entnahmepositionen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur

Zur Analyse der weiteren Einflussgrößen auf die mechanischen Eigenschaften sind im folgenden Abschnitt die Abhängigkeiten von der Einspritzgeschwindigkeit der Formmasse PF1110 aufgezeigt.

5.3.3. Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit

In Abbildung 82 sind die Restreaktionsenthalpien aus der MDSC und die Glasübergangstemperaturen aus der TMA in Abhängigkeit der Entnahmeposition und der Einspritzgeschwindigkeit dargestellt.

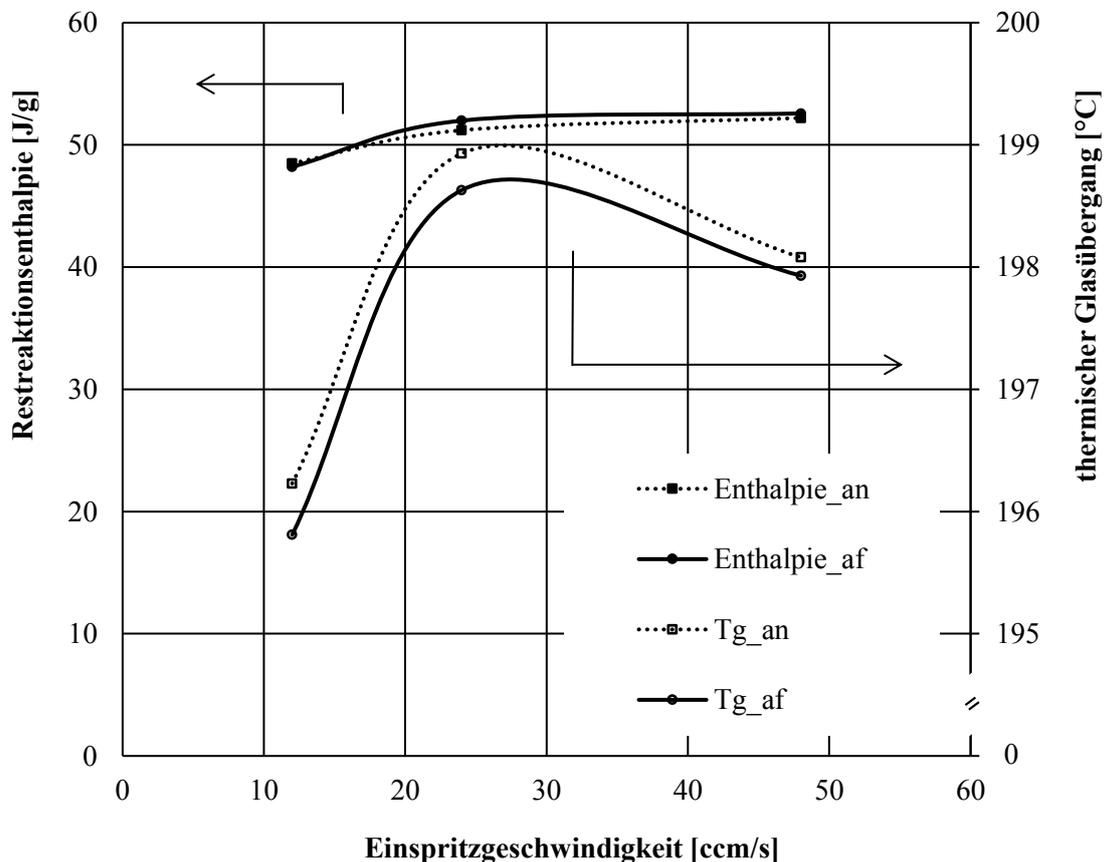


Abbildung 82: Restreaktionsenthalpien aus der MDSC und Glasübergangstemperaturen aus der TMA der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit und der Entnahmeposition (angussnah, angussfern)

In Abhängigkeit von der Einspritzgeschwindigkeit kann im Vergleich zu den beiden höheren Einspritzgeschwindigkeiten insbesondere bei 12 ccm/s ein systematischer Unterschied in den dargestellten Parametern detektiert werden. Die Glasübergangstemperaturen liegen angussnah und angussfern ca. 1,5 % (3 K) und die Restreaktionsenthalpie ca. 8 % (4 J/g) unter den Werten bei höheren Einspritzgeschwindigkeiten. Es kann ein Zusammenhang zwischen dem höheren chemischen Aushärtegrad (geringere Restreaktionsenthalpie) und der vorhandenen niedrigeren scheinbaren Viskosität vorliegen. Dies würde die Theorie bestätigen, dass eine niedrigere Viskosität die Fähigkeit zur Bildung chemischer Vernetzungsstellen verbessert. Eine Übertragbarkeit auf höhere Einspritzgeschwindigkeiten kann nicht durchgeführt werden, da kein signifikanter Unterschied in den thermischen Glasübergängen und der Restreaktionsenthalpien zwischen den Einspritzgeschwindigkeiten 24 ccm/s und 48 ccm/s vorhanden ist. Des Weiteren können

keine Unterschiede zwischen den angussnah und angussfern entnommenen Proben gemessen werden.

Die Problematik der Nachreaktion während der thermischen Analyse ist, wie bereits beschrieben, insbesondere in den Untersuchungen an der DMA vorhanden. Die DMA-Untersuchungen zeigen allerdings eine geringfügige Erhöhung (ca. 8 %) der elastischen Werkstoffanteile bei geringen Einspritzgeschwindigkeiten, welche gleichwohl innerhalb der einfachen Standardabweichung liegen. Eine mögliche Begründung und ein Zusammenhang mit den geringeren thermischen Glasübergängen könnten in einer veränderten Strukturbildung infolge der geringeren Scherraten in der Einspritzphase liegen.

In Abbildung 83 sind die Biegefestigkeit und die Schlagzähigkeit bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit dargestellt. Die Mittelwerte und Standardabweichungen sind über alle Proben der Fließspirale errechnet.

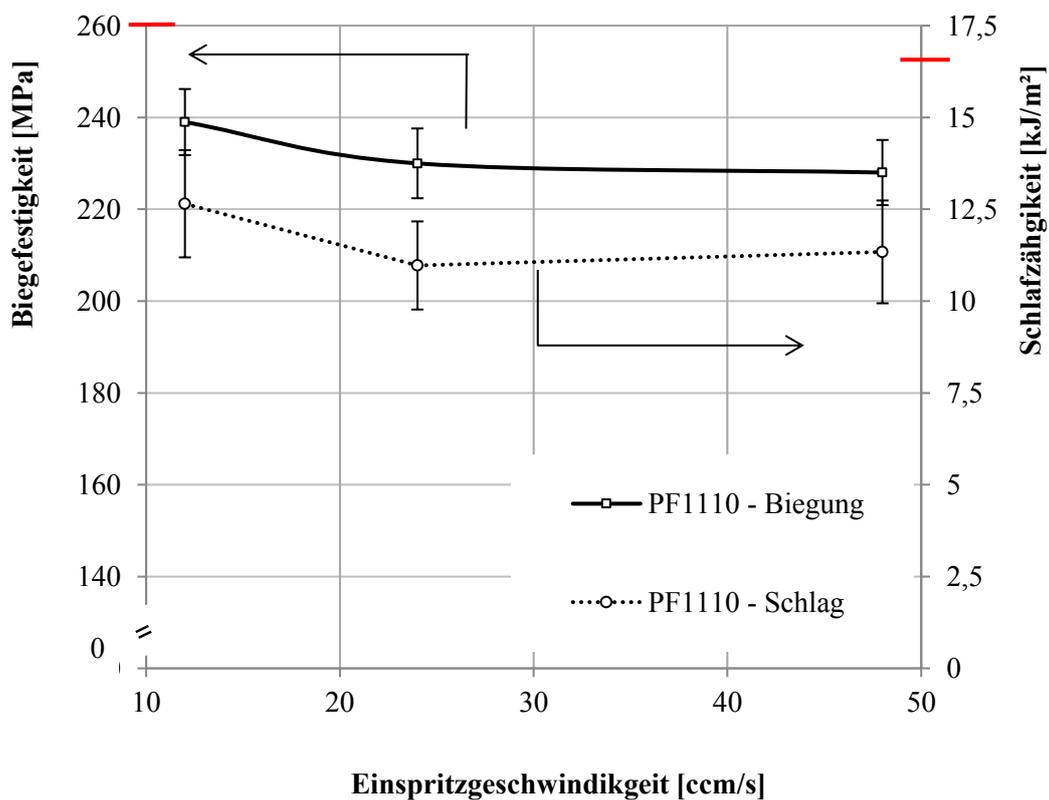


Abbildung 83: Schlagzähigkeiten und Biegefestigkeiten der Formmasse PF1110 als Mittelwertdarstellung in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur

In Abbildung 83 wird deutlich, dass die Datenblattkennwerte von 16 kJ/mm² und 260 MPa wiederum nicht erreicht werden. Des Weiteren sind sowohl die Mittelwerte der Biegefestigkeit als auch jene der Schlagzähigkeit bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 12 ccm/s um ca. 4 % (10 MPa) bzw. um ca. 12 % (1,25 kJ/m²)

höher als die der Proben, welche mit höheren Einspritzgeschwindigkeiten gefertigt wurden. Diese Unterschiede liegen wiederum innerhalb der Standardabweichungen der Mittelwerte über die gesamte Fließspirale. Aus diesem Grund sind in Abbildung 84 die Biegefestigkeiten innerhalb der Fließspirale zur verbesserten Auslösung in Abhängigkeit der Entnahmeposition und der Einspritzgeschwindigkeit dargestellt. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Einspritzgeschwindigkeiten können mit dem höheren Aushärtegrad (s. Restreaktionsenthalpie) und der somit höheren Netzwerkdicke begründet werden. Diese führt zu einer Versprödung bei Raumtemperatur und somit zu einer Verringerung der mechanischen Eigenschaften.

Die erhöhte Auflösung der Biegefestigkeit zeigt, dass die Proben, welche mit einer Einspritzgeschwindigkeit von 12 cm/s gespritzt wurden, im Mittelwert eine höhere Festigkeit aufweisen. Unter Beachtung der einfachen Standardabweichung ist dies allerdings nur an Pos. 2 statistisch relevant. In Bezug auf die Mittelwerte ergibt sich mit einer geringeren Einspritzgeschwindigkeit eine zwischen 3 % und 7 % erhöhte Biegefestigkeit. Über den Fließweg ergeben sich tendenziell geringere Festigkeiten.

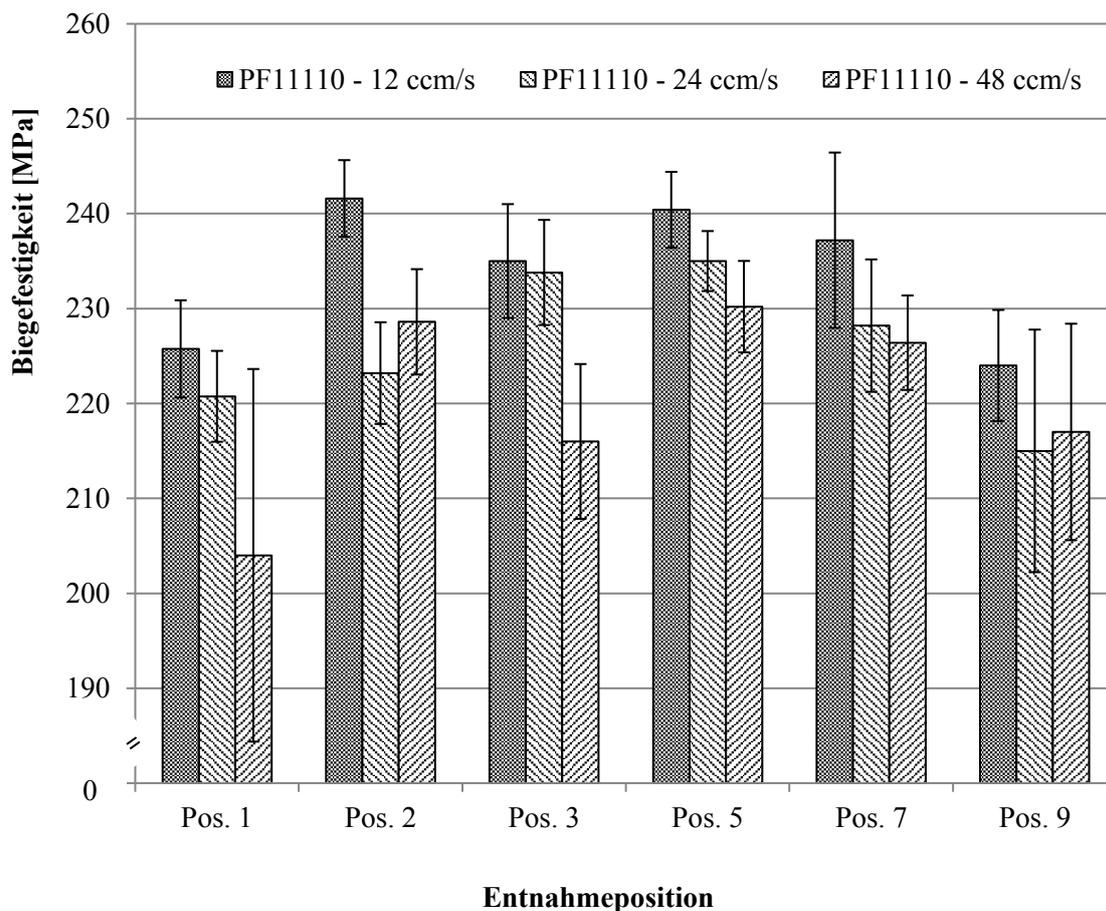


Abbildung 84: Biegefestigkeiten der Formmasse PF1110 an verschiedenen Entnahmepositionen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit

In Abbildung 85 sind zusätzlich die Schlagzähigkeiten innerhalb der Fließspirale in Abhängigkeit der Entnahmeposition und der Einspritzgeschwindigkeit dargestellt.

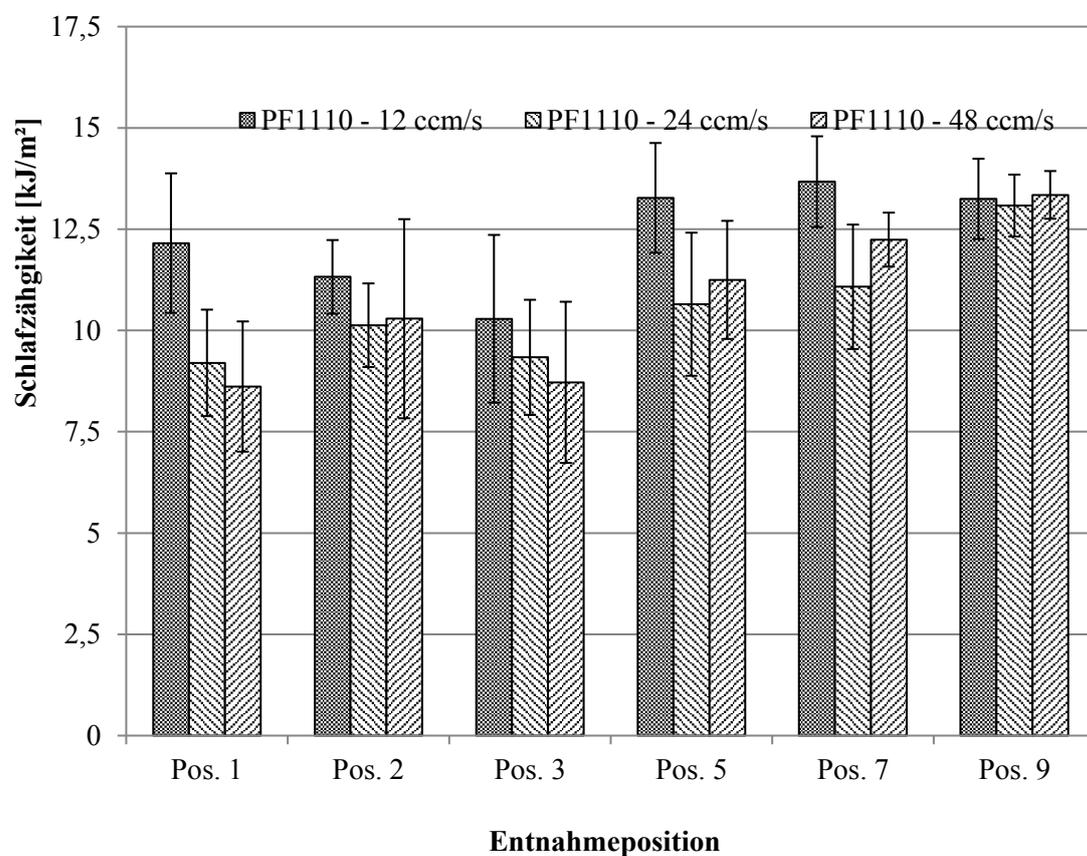


Abbildung 85: Schlagzähigkeiten der Formmasse PF1110 an verschiedenen Entnahmepositionen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit

Es wird deutlich, dass, abgesehen von Position 9, bei der geringsten Einspritzgeschwindigkeit von 12 ccm/s eine höhere Schlagzähigkeit über den Fließweg detektiert werden kann. Die Unterschiede in den Mittelwerten liegen dabei zwischen 13 % und 24 %. Eine Tendenz der Differenzen über den Fließweg kann nicht detektiert werden. Allerdings ist eine höhere Schlagzähigkeit am Fließwegende nachweisbar, welche mit der besseren Entformung und dem homogeneren Probenzustand begründet werden kann. Zwischen den Einspritzgeschwindigkeiten 24 ccm/s und 48 ccm/s können keine signifikanten Unterschiede detektiert werden.

6. Vergleich mit den Formmassen PF6510 & PF6680

In Abschnitt 6 werden die Ergebnisse der Formmassen PF6510 und PF6680 jeweils in Bezug auf die dargestellten Ergebnisse der Formmasse PF1110 gesetzt. Sofern vorhanden, werden die tendenziellen Einflüsse grafisch dargestellt. Wenn keine tendenziellen Unterschiede vorliegen, werden diese ausschließlich beschrieben. In den Anhängen B und C sind die dazugehörigen Tabellen mit den jeweiligen numerischen Angaben dargestellt.

6.1. Vorbetrachtungen

Keine tendenziellen Unterschiede in Abhängigkeit der Variationsgröße wurden bei folgenden Größen gefunden:

- Die *Korngrößenverteilung* zeigt nur eine leichte Verschiebung zwischen den Formmassen, welche allerdings das weitere Verarbeitungsverhalten nicht beeinflusst
- Die *Thermogravimetrischen Untersuchungen* zeigen in Abhängigkeit zum Füllstoffgehalt (PF1110 vs. PF6510) unterschiedliche Masseabbautemperaturen und in Abhängigkeit der Formmassenzusammensetzung (PF6510 vs. PF6680) bei Temperaturen über 200°C einen unterschiedlichen Masseabbau
- Die *Reaktionsenthalpie* der Ausgangsformmassen in Abhängigkeit der Messumgebung und Materialfeuchte zeigen identische Tendenzen und nur leichte Temperaturverschiebungen
- Die *Massetemperatur im Messknetzer* verschiebt sich durch die unterschiedlichen Schererwärmungen nur leicht in Abhängigkeit der Füllstoffgehaltes
- Die *Komplexe Viskosität am Rheometer* zeigt nur geringe und unsystematische Einflüsse
- Die *Verweilzeit am Rheometer* zeigt numerische Unterschiede, aber identische Abhängigkeiten von der Heizrate bei allen Formmassen
- Die *Drehmomente am Messknetzer* bei unterschiedlichen Materialfeuchten sinken in Abhängigkeit der Knetkammertemperatur unabhängig von der Formmasse
- Die *Verweilzeit am Messknetzer* bei unterschiedlicher Materialfeuchte steigt in Abhängigkeit der Knetkammertemperatur unabhängig von der Formmasse

Die beschriebenen numerischen Unterschiede bei identisch verlaufenden Tendenzen werden im Abschnitt 7.1 detailliert diskutiert.

Tendenzielle Unterschiede in Abhängigkeit der Variationsgröße wurden bei folgenden Größen gefunden:

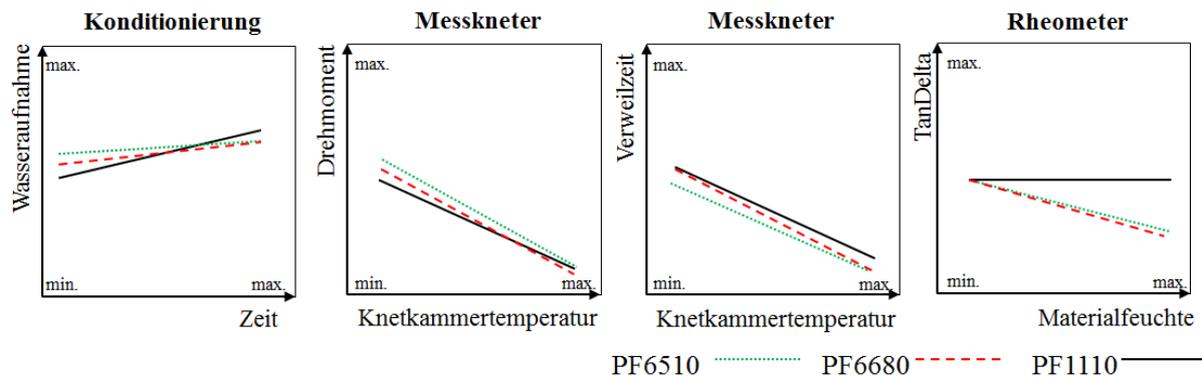


Abbildung 86: Tendenzielle Unterschiede von verschiedenen Messgrößen zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der jeweiligen Variationsparameter

In Abbildung 86 sind die tendenziellen Unterschiede der Feuchteaufnahme, des Drehmoments am Messkneteter in Abhängigkeit der Knetkammertemperatur, der Verweilzeit am Messkneteter in Abhängigkeit der Knetkammertemperatur und des TanDelta am Rheometer dargestellt.

Hinsichtlich der Wasseraufnahme wird deutlich, dass die höchstgefüllte Formmasse PF1110 die geringste Ausgangsfeuchte und anschließend die höchste Feuchteaufnahme über die Konditionierungszeit aufweist. Eine Sättigung wird nicht erreicht. Auf die Unterschiede der Drehmomente und der Verweilzeiten wird in Abschnitt 7.2.2. im Detail eingegangen. Die Unterschiede am maximalen TanDelta, ermittelt mit dem Platte-Platte-Rheometer, können mit dem hohen Füllstoffgehalt begründet werden. Es werden hauptsächlich die WW der Füllstoffe gemessen; der viskositätsreduzierende Feuchteinfluss kann nicht detektiert werden.

6.2. Spritzgussuntersuchungen

Keine tendenziellen Unterschiede in Abhängigkeit der Variationsgröße wurden bei folgenden Größen gefunden:

- Forminnendruck P1 in Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur
- Forminnendruck P5 in Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur

Tendenzielle Unterschiede in Abhängigkeit der Variationsgröße wurden bei folgenden Größen gefunden:

Einfluss der Materialfeuchte

Die tendenziellen Unterschiede der Fließweglänge, des Umschaltdrucks, des Forminnendrucks P1, des Forminnendrucks P5, der Forminnendruckdifferenzen und der Massetemperaturdifferenzen in Abhängigkeit der Materialfeuchte sind in Abbildung 87 dargestellt.

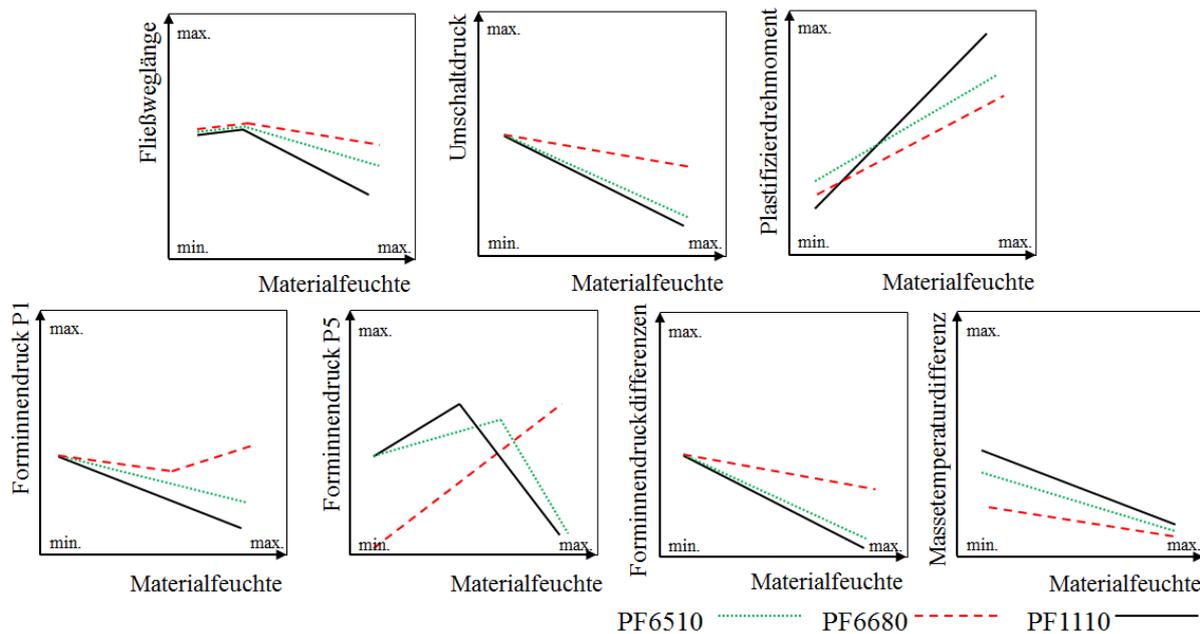


Abbildung 87: Tendenzuelle Unterschiede von verschiedenen Messgrößen im Spritzgussprozess zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Materialfeuchte

Hinsichtlich der Abhängigkeiten von der Materialfeuchte wird deutlich, dass die höchstgefüllte Formmasse PF1110 den größten und die Formmassen PF6680 den geringsten Rückfluss aufweist und sich diese Tendenz hinsichtlich der Plastifizierdrehmomente umkehrt. Dies ist auf Tendenzen des Einspritzdrucks und des Forminnendrucks P1 übertragbar. Bei der Formmasse PF6680 kommt es durch die verbesserte Druckübertragbarkeit sogar zu einem Anstieg des Forminnendrucks P1 bei der höchsten Materialfeuchte. Dies ist auf den Forminnendruck P5 übertragbar, welcher bei der Formmasse PF6680 mit höherer Materialfeuchte ansteigt. Die Druckdifferenzen, somit der Hinweis auf das Fließverhalten, sind bei den gleichen Harzansätzen (PF1110 und PF6510) größerer und fallen mit höherer Materialfeuchte ab. Dies deutet auf einen höheren Wandgleitanteil in der Strömung hin. Hinsichtlich des Einflusses der Materialfeuchte auf die Massetemperatur, ermittelt über den Temperaturüberschlag zur Werkzeugtemperatur, zeigt die höchstgefüllte Formmasse PF1110 den größten Temperaturüberschlag bei den unconditionierten Formmassen und den größten temperaturreduzierenden Effekt. Die Formmasse PF6680 zeigt den geringsten Temperaturüberschlag bei den unconditionierten Formmassen und den geringsten temperaturreduzierenden Effekt.

Einfluss der Werkzeugtemperatur

Die tendenziellen Unterschiede der Fließweglänge, des Umschaltdrucks, der Forminnendruckdifferenzen und der Massetemperaturdifferenzen in Abhängigkeit Werkzeugtemperatur sind in Abbildung 88 dargestellt.

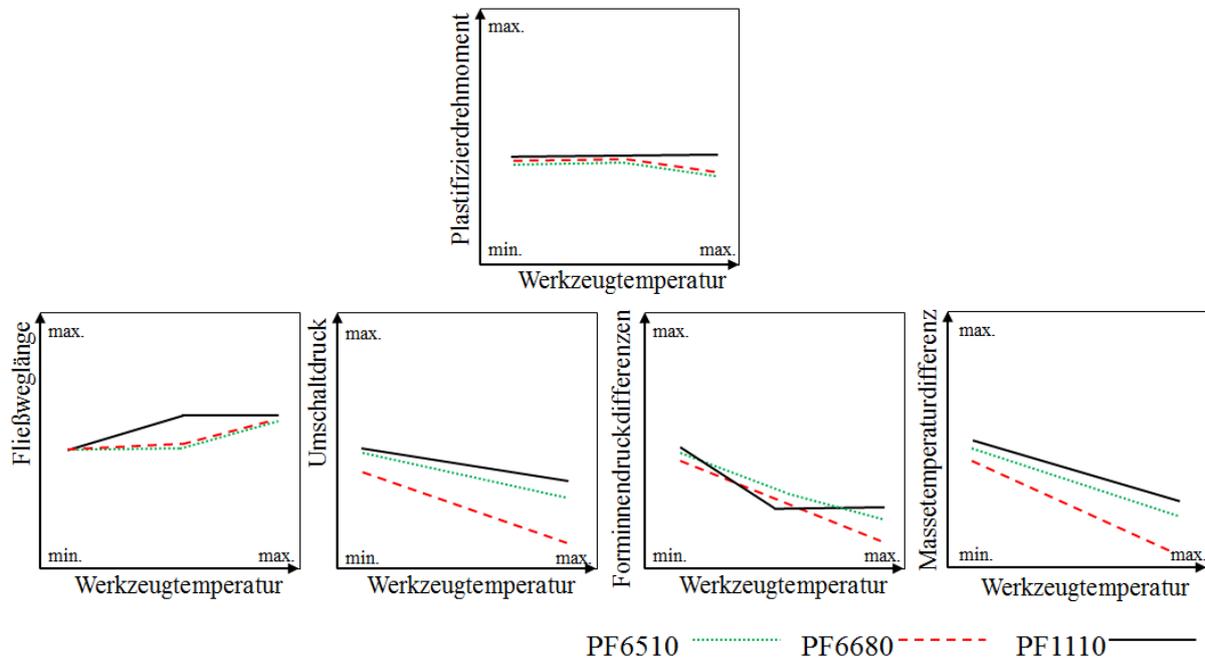


Abbildung 88: Tendenzielle Unterschiede von verschiedenen Messgrößen im Spritzgussprozess zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur

Hinsichtlich der Abhängigkeiten von der Werkzeugtemperatur wird deutlich, dass die Fließweglänge bei allen Formmassen mit der höchsten Werkzeugtemperatur aufgrund des geringeren Rückflusses steigt. Der Anstieg ist bei der Formmassen PF1110 bereits bei geringeren Temperaturen vorhanden. Der geringere Einspritzwiderstand wird ebenfalls in den Umschaltdrücken deutlich, wobei die Formmassen eine ähnliche Reduzierung aufweisen und sich im Niveau ausschließlich in Abhängigkeit der Fließfähigkeit unterscheiden. Eine direkte Quantifizierung ist aufgrund der erreichten maximalen Einspritzdrücke bei den Formmassen PF1110 und PF6510 nicht möglich. Mit höherer Werkzeugtemperatur geht bei allen Formmassen eine geringere Forminnendruckdifferenz einher, wobei die Formmasse PF1110 ab einer Werkzeugtemperatur von 170°C keine weitere Reduzierung erfährt. Wahrscheinlich ist ab diesem Punkt der max. Gleitanteil durch aufgeschmolzene Formmasse von der Werkzeugwand vorhanden. Hinsichtlich der Massetemperaturdifferenzen zeigen alle Formmassen mit höherer Werkzeugtemperatur einen geringeren Temperaturanstieg, wobei die niederviskoseste Formmasse PF6680 den geringsten Effekt durch geringste Schererwärmung zeigt.

Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit

Die tendenziellen Unterschiede der Fließweglänge, des Umschaltdrucks, des Plastifizierdrehmoments, des Forminnendrucks P1, des Forminnendrucks P5, der Forminnendruckdifferenzen und der Massetemperaturdifferenzen in Abhängigkeit der Materialfeuchte sind in Abbildung 89 dargestellt.

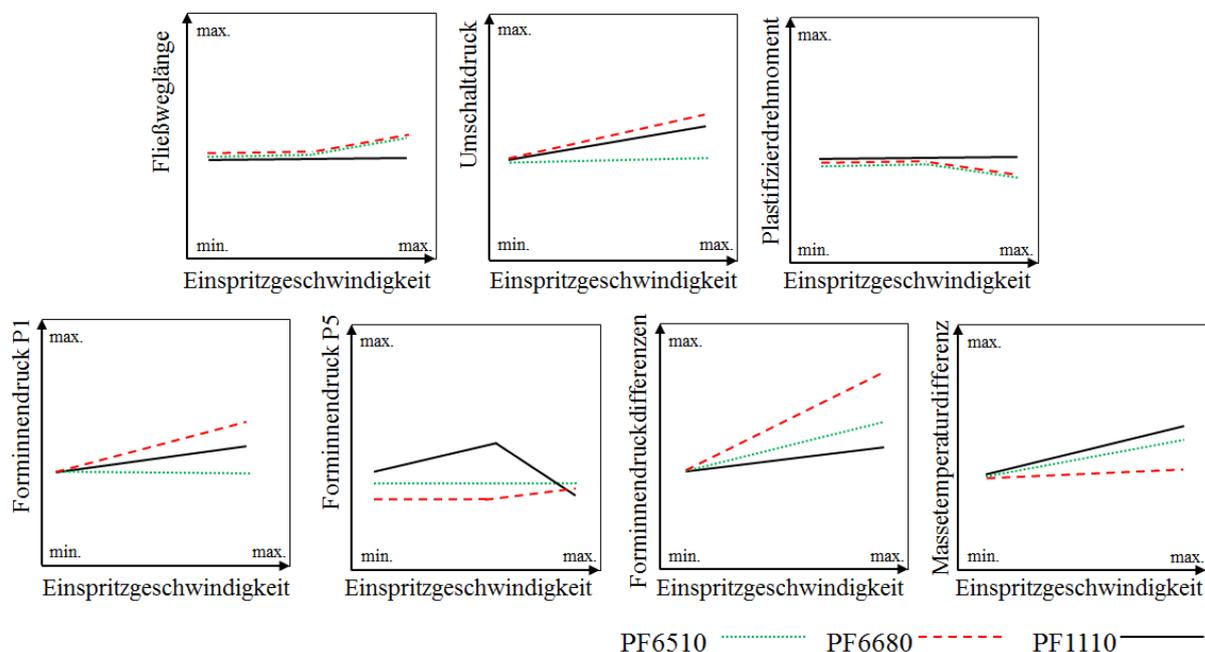


Abbildung 89: Tendielle Unterschiede von verschiedenen Messgrößen im Spritzgussprozess zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit

Hinsichtlich der Abhängigkeiten von der Einspritzgeschwindigkeit wird deutlich, dass die Fließweglänge und das Plastifizierdrehmoment der Formmasse PF1110 unabhängig sind. Die geringgefüllten Formmassen hingegen zeigen mit höherer Einspritzgeschwindigkeit einen längeren Fließweg und somit einen geringeren Rückfluss sowie gleichfalls ein geringeres Plastifizierdrehmoment. Dies kann mit dem höheren elastischen Werkstoffanteil aufgrund der höheren Belastungsgeschwindigkeit begründet werden. Der Einspritzdruck und Forminnendruck P1 steigt bei den Formmassen PF6680 und PF1110 mit zunehmender Einspritzgeschwindigkeit. Bei der Formmasse PF6510 hingegen sind Einspritzdruck, Forminnendruck P1 und Forminnendruck P5 unabhängig von der Einspritzgeschwindigkeit. Der Forminnendruck P5 der Formmasse PF6680 steigt bei höherem Füllgrad bei höchster Einspritzgeschwindigkeit leicht an. Bei allen Formmassen steigen die Forminnendruckdifferenzen mit steigender Einspritzgeschwindigkeit an, wobei die PF6680 den größten und die PF1110 den geringsten Effekt aufweist. Die Theorie für diesen Effekt ist, dass eine höhere Einspritzgeschwindigkeit zu einem kürzeren Kontakt an der Werkzeugwand und somit einer geringeren Höhe

der niederviskosen Randschicht sowie einem geringeren Gleitanteil in der Strömung führt. Des Weiteren sind die Massetemperaturüberschläge bei der betreffenden Auswertung zu beachten. Es können exakt die umgekehrte Tendenz zwischen den Formmassen sowie jeweils ein Anstieg der Massetemperaturüberschläge mit höherer Einspritzgeschwindigkeit detektiert werden. Dies bedeutet, die Formmasse PF1110 zeigt die höchsten und die Formmasse PF6680 die geringsten Schererwärmungseffekte. Da der Ort der Schererwärmung (Düse, Angussbuchse, Werkzeug) nicht eindeutig ist, kann hierzu keine geschlossene Theorie aufgestellt werden.

6.3. Thermomechanische Untersuchungen

Keine tendenziellen Unterschiede in Abhängigkeit der Variationsgröße wurden bei folgenden Größen gefunden:

- *Speichermodul* in Abhängigkeit von der Feuchte, der Werkzeugtemperatur und der Einspritzgeschwindigkeit
- *TanDelta* in Abhängigkeit von der Feuchte, der Werkzeugtemperatur und der Einspritzgeschwindigkeit
- *Biegefestigkeit* in Abhängigkeit von der Feuchte
- Schlagzähigkeit in Abhängigkeit von der Feuchte

Tendenzielle Unterschiede in Abhängigkeit der Variationsgröße wurden bei folgenden Größen gefunden:

Einfluss der Materialfeuchte

Die tendenziellen Unterschiede der Restreaktionsenthalpie und des T_g in Abhängigkeit der Materialfeuchte sind in Abbildung 90 dargestellt.

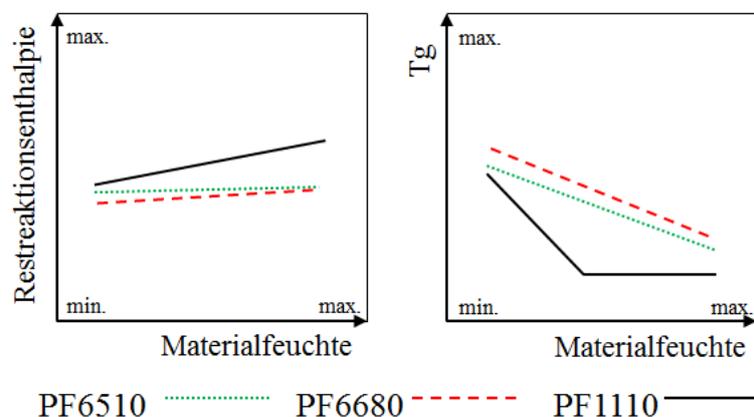


Abbildung 90: Tendenzielle Unterschiede der Restreaktionsenthalpie und dem T_g an gespritzten Probekörpern zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Materialfeuchte

Hinsichtlich der Abhängigkeiten von der Materialfeuchte wird deutlich, dass bei allen Formmassen eine höhere Restreaktionsenthalpie bei einer höheren Ausgangsmaterialfeuchte vorhanden ist. Der Einfluss ist bei der höchstgefüllten Formmasse am größten. Dies ist auf den Tg übertragbar, welcher mit höherer Materialfeuchte ebenfalls abfällt. Bei der höchsten Materialfeuchte zeigt die Formmasse PF1110 ein Plateau und es kommt zu keinem weiteren Abfall. Eine numerische Interpretation erfolgt in Abschnitt 7.4.

Einfluss der Werkzeugtemperatur

Tendenzielle Unterschiede in Abhängigkeit der Variationsgröße wurden bei folgenden Größen gefunden:

Die tendenziellen Unterschiede der Restreaktionsenthalpie, des Tg, der Biegefestigkeit und der Schlagzähigkeit in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur sind in Abbildung 91 dargestellt.

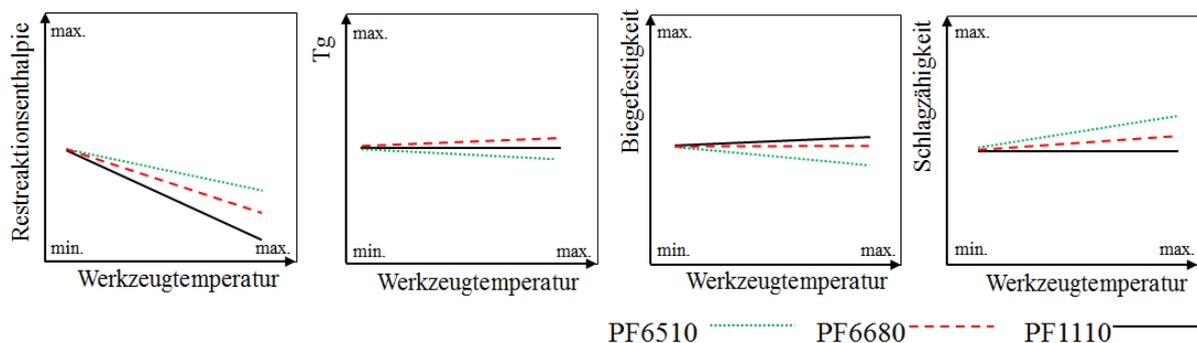


Abbildung 91: Tendenzielle Unterschiede von thermomechanischen Messgrößen zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur

Hinsichtlich der Abhängigkeiten von der Werkzeugtemperatur wird deutlich, dass trotz angepasster Heizzeit bei geringeren Werkzeugtemperaturen eine höhere Restreaktionsenthalpie vorhanden ist. Dies kann mit einer eingefrorenen Reaktion aufgrund sterischer Behinderungen begründet werden; der Effekt ist bei dem geringsten Harz-Härteranteil an der Gesamtformmasse (PF1110) am größten. Hinsichtlich des Tg können nur geringe Unterschiede detektiert werden, was auf eine thermische Beeinflussung der Messung hindeutet. Dies wird ebenfalls in Abschnitt 7.4 näher beschreiben. Hinsichtlich der Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit sind unsystematische Einflussgrößen vorhanden, welche aufgrund der hohen Standardabweichungen als nicht signifikant zu bewerten sind. Die größten Effekte zeigt jeweils die Formmasse PF6510.

Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit

Tendenzielle Unterschiede in Abhängigkeit der Variationsgröße wurden bei folgenden Größen gefunden:

Die tendenziellen Unterschiede der Restreaktionsenthalpie, des T_g , der Biegefestigkeit und der Schlagzähigkeit in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit sind in Abbildung 92 dargestellt.

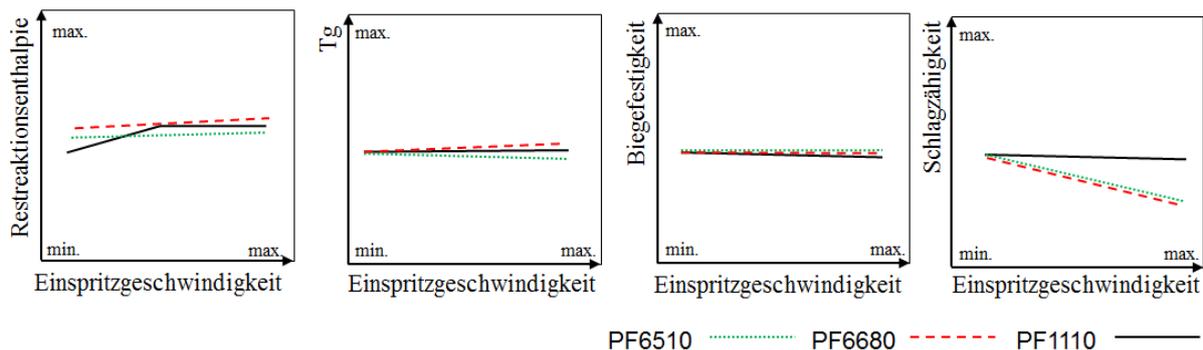


Abbildung 92: Tendenzielle Unterschiede von thermomechanischen Messgrößen zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit

Hinsichtlich der Abhängigkeiten von der Werkzeugtemperatur wird deutlich, dass geringe Einflüsse auf die Restreaktionsenthalpie bestehen und diese mit steigender Einspritzgeschwindigkeit um Weniges zunimmt. Hinsichtlich des T_g und der Biegefestigkeit sind ebenfalls nur geringfügige Unterschiede vorhanden. Hinsichtlich der Schlagzähigkeit kann bei gering gefüllten Formmassen (PF6510 & PF6680) ein deutlicher Abfall detektiert werden. Dies kann mit einer erhöhten Fehlstellendichte durch die hohe Einspritzgeschwindigkeit begründet werden.

7. Diskussion

7.1. Vorabbetrachtung

In den durchgeführten Untersuchungen wurden verschiedene Chargen von kommerziell erhältlichen duroplastischen Formmassen mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten und Harzansätzen beschafft. Die Zielstellung bezog sich auf die Detektion der Auswirkungen von unterschiedlichen Füllstoffgehalten, Füllstoffformen und Harzansätzen auf die Fließfähigkeit der Formmassen. Zudem wurden Chargenschwankungen der Formmassen als eine industrielle Problemstellung identifiziert und die Auswirkungen dessen sollten im Rahmen der Arbeit untersucht werden.

In allen Untersuchungen wurde kein Unterschied bzw. kein systematischer Unterschied zwischen den Werkstoffchargen detektiert. Es wurden jeweils geringe Werkstoffmengen verarbeitet und es wurde sehr auf eine exakt klimatisierte und abgeschlossene Lagerung geachtet. Aufgrund des daraus folgenden konstanten Werkstoffverhaltens in der analytischen Betrachtung und dem Spritzgussprozess wird die Theorie aufgestellt, dass sich werkstoffliche Veränderungen erst in größeren Gebinden ergeben oder durch einen unsachgemäßen Transport oder eine unsachgemäße Lagerung entstehen. Eine Untersuchung dieser Theorie ermöglicht ausschließlich die produktionsnahe Analyse der Formmassen. Hierfür ist an der Professur Kunststoffe ein Analysegerät entwickelt worden, welches bei Entnahme einer Materialprobe aus dem Prozess eine Ermittlung des Formmassenzustands gegen eine Referenzformmasse aus der funktionierenden Produktion ermöglicht. Dies ist nach derzeitigem Stand der Technik die zuverlässigste Möglichkeit einer Detektion von Formmassen- bzw. Chargenunterschieden. Eine Weiterentwicklung zur automatischen Anpassung der Maschinenparameter in Abhängigkeit des gemessenen Formmassenzustands wird angestrebt.

Verstärkt wird diese Thematik aufgrund der vorliegenden Vielstoffsysteme bei den duroplastischen Formmassen, welche jeweils speziell für ein bestimmtes Anforderungsprofil entwickelt wurden. Diese haben zur Folge, dass in den durchgeführten Untersuchungen keine grundlegend geschlossenen Erkenntnisse zum Einfluss eines Füllstoffgehaltes bzw. zum Einfluss einer Füllstoffform auf die Verarbeitungseigenschaften der duroplastischen Formmassen gefunden werden können. Aus den Ergebnissen kann somit kein geschlossener Ursache-Wirkungs-Zusammenhang aufgestellt werden. Dennoch konnten grundlegende Erkenntnisse und Zusammenhänge zwischen der Materialdatenermittlung, dem Verarbeitungsverhalten und der Strukturbildung in Abhängigkeit der Formmassen und des

Formmassenzustands gewonnen werden. Diese Unterschiede werden in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

7.2. Aussagefähigkeit der Laboranalysen

7.2.1. Einfluss der Formmassenconditionierung

Aus diesem Abschnitt können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- (1) Eine erhöhte Materialfeuchte führt zu einem geringeren Fließwiderstand und zu einer höheren Reaktivität.
- (2) Das minimale Drehmoment am Messkneteter ist ein geeigneter Parameter für die Ermittlung des Wassereinflusses auf die Fließfähigkeit.
- (3) Die über Messkneteterdaten berechneten Aktivierungsenergien und die Reaktionszeiten aus der HPDSC sind geeignete Parameter für die Ermittlung des Wassereinflusses auf die Reaktivität.

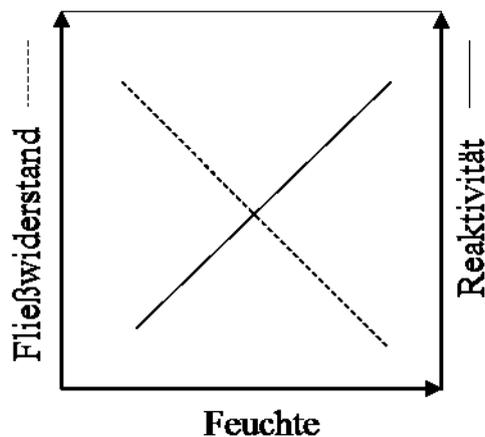


Abbildung 93: Abhängigkeit des Fließwiderstandes und der Reaktivität von der Materialfeuchte

- (4) Die Ergebnisse vom Platte-Platte-Rheometer sind aufgrund der überlagerten Polykondensation nicht aussagefähig.

Die aufgeführten Aussagen werden auf Basis folgender Diskussionspunkte getroffen:

Zur Bestimmung der Aussagefähigkeit thermischer und rheologischer Untersuchungen hinsichtlich der Ermittlung des Feuchteinflusses auf die Viskosität und Reaktivität wurden das Rotationsrheometer bei verschiedenen Heizraten, der Messkneteter bei verschiedenen Knetkammertemperaturen und die DSC unter ver-

schiedenen Messumgebungsdrücken genutzt. Aufgrund der äquivalenten Ergebnisse für alle Heizraten am Rotationsrheometer wurden für die folgenden Korrelationen ausschließlich die Ergebnisse bei einer Heizrate von 3 K/min und Kamertemperaturen von 110°C, 140°C und 160°C (keine Reaktion unter 110°C) genutzt. Die Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften (TanDelta) am Rotationsrheometer zeigt unsystematische Korrelationskoeffizienten mit einer großen Spanne von 0,02 bis -0,96. Es kann somit keine statistisch belegte Korrelation der Materialfeuchte mit dem viskoelastischen Materialverhalten am Platte-Platte-Rheometer ermittelt werden. Dies ist durch den beschriebenen Aufquelleffekt zu begründen.

Mit den aufgezeichneten Drehmomenten am Platte-Platte-Rheometer kann ein weiterer Parameter für die Untersuchungen genutzt werden. Zur Interpretation der Aussagefähigkeit werden die Korrelationskoeffizienten der min. Drehmomente am Rotationsrheometer und am Messknetter mit einer ansteigenden Materialfeuchte gebildet (s. Tabelle 4). Ein hoher Koeffizient (1) bedeutet eine hohe Korrelation. Ein positiver Koeffizient bedeutet, dass mit steigender Materialfeuchte auch das minimale Drehmoment steigt.

Tabelle 4: Korrelationskoeffizienten der Drehmomente am Rotationsrheometer und dem Messknetter mit steigender Materialfeuchte in Abhängigkeit der Formmasse

Korrelationskoeffizient mit höherer Materialfeuchte	Min. Rheometerdrehmoment (3 K/min)	Min. Messknetterdrehmoment (110°C)	Min. Messknetterdrehmoment (140°C)	Min. Messknetterdrehmoment (160°C)
PF1110	0,89	-0,95	-0,93	-0,87
PF6510	0,96	-0,97	-0,99	-0,97

Es wird deutlich, dass bei höherer Materialfeuchte ein hoher negativer Korrelationskoeffizient (im Bereich von -1) mit dem minimalen Drehmoment im Messknetter vorliegt. Dies bedeutet, dass ein geringerer Fließwiderstand mit höherer Materialfeuchte vorliegt. Im Gegenteil dazu liegt am Rotationsrheometer ein positiver Korrelationskoeffizient im Bereich von 1 vor. Dieser suggeriert eine geringere Fließfähigkeit mit höherer Materialfeuchte. Ausgehend von weiterführenden Untersuchungen zum Materialverhalten kann die Schlussfolgerung getroffen werden, dass das Platte-Platte-Rheometer für die Ermittlung der Fließfähigkeit über Temperatur für die Phenolharzformmassen ungeeignet ist und mit dem Messknetter realitätsnähere Ergebnisse generiert werden können. Die Berechnung absoluter Viskositäten anhand dieser Daten ist jedoch nicht als sinnvoll zu betrachten.

Ein weiterer Anhaltspunkt zur Beurteilung der reaktionsbeschleunigenden Einflüsse kann durch die Bildung der Korrelationskoeffizienten zwischen den Verweilzeiten und der Materialfeuchte an den unterschiedlichen Messsystemen ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Ein positiver Koeffizient bedeutet, dass mit steigender Materialfeuchte auch die Verweilzeit anwächst.

Tabelle 5: Korrelationskoeffizienten der Verweilzeiten am Rotationsrheometer und dem Messkneteter mit steigender Materialfeuchte in Abhängigkeit der Formmasse

Korrelationskoeffizient mit höherer Materialfeuchte	Rheometerverweilzeit (3 K/min)	Messkneteterverweilzeit (110°C)	Messkneteterverweilzeit (140°C)	Messkneteterverweilzeit (160°C)
PF1110	-0,99	0,69	0,96	0,91
PF6510	-0,89	0,92	-0,07	0,93

Es wird deutlich, dass unterschiedliche Korrelationskoeffizienten vorliegen. Anhand der Ergebnisse des Platte-Platte-Rheometers auf eine höhere Reaktivität infolge der geringeren Verweilzeit (hoher negativer Korrelationskoeffizient) zu schließen, ist aufgrund der messtechnischen Besonderheiten nicht sinnvoll. Die Auswertung der reinen Verweilzeit am Messkneteter wäre durch die fehlende Betrachtung der ‚Massetemperatur‘ ebenfalls fehlerbehaftet und deshalb nicht sinnvoll.

Für eine höhere Aussagefähigkeit werden die Reziproke der Verweilzeit gegen die Reziproke der absoluten Temperatur aufgetragen und die resultierenden Aktivierungsenergien in Abhängigkeit der Materialfeuchte errechnet. In der Abbildung 94 ist dies am Beispiel der Formmasse PF6510 in Abhängigkeit unterschiedlicher Materialfeuchten dargestellt. Es wird deutlich, dass über einen großen Temperaturbereich (90°C – 140°C) kein Einfluss der Materialfeuchte auf die Kurvensteigung vorliegt und die Kurven nahezu parallel verlaufen. Ausschließlich bei den höchsten absoluten Wasseranteilen und den geringsten Reziproken der absoluten Temperatur, d. h. bei der höchsten Knetkammertemperatur, kann eine signifikante Verringerung des Anstieges mit steigendem absolutem Wasseranteil detektiert werden. Dies ist auf die Formmasse PF1110 übertragbar, allerdings liegen bei dieser insbesondere bei den geringeren Knetkammertemperaturen unsystematische Einflüsse vor.

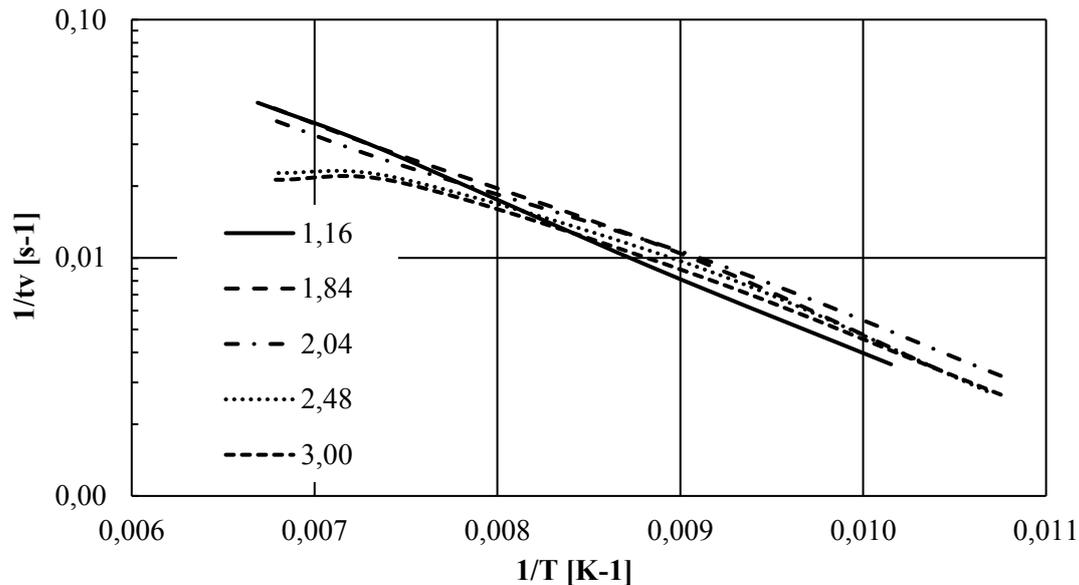


Abbildung 94: Reziproke der Verweilzeit gegen die Reziproke der absoluten Temperatur der Formmasse PF6510 in Abhängigkeit des absoluten Wasseranteils

Hinsichtlich der resultierenden notwendigen Aktivierungsenergie weist ein steilerer Kurvenanstieg auf eine höhere Aktivierungsenergie. Dies bedeutet, dass es bei der Formmasse PF6510 bei einer Werkzeugtemperatur von 160°C ab einer Materialfeuchte von ca. 2,5 % zu einem signifikanten, spontanem Abfall der notwendigen Aktivierungsenergie kommt. Bei der Formmasse PF1110 hingegen liegt mit steigender Materialfeuchte ein nahezu linearer Abfall der Aktivierungsenergie vor. Bei geringerem Harzanteil ist die reaktionsbeschleunigende Wirkung des Wassers auf die Formmasse größer.

Zusammengefasst kann mit den rheologischen Untersuchungen nur durch die minimalen Drehmomente des Messkneters eine höhere Fließfähigkeit mit steigender Materialfeuchte nachgewiesen werden. Des Weiteren kann eine Erhöhung der Reaktivität durch die steigende Materialfeuchte nur anhand der berechneten Aktivierungsenergien bei einer Kammertemperatur von 160°C am Messkneter zuverlässig bestimmt werden. Aus den Ergebnissen kann somit eine höhere Reaktivität ab einer bestimmten Materialfeuchte ermittelt werden, welche aufgrund unterschiedlicher Einflussgrößen jedoch nicht mit allen Messgeräten in allen Versuchspunkten detektiert werden kann.

Zur Verifizierung der Erkenntnisse werden die Korrelationskoeffizienten zwischen der ansteigenden Materialfeuchte und den reaktionscharakterisierenden Größen aus der DSC (Reaktionsstarttemperatur, Reaktionsenthalpie) gebildet. Diese sind in Tabelle 6 dargestellt. Ein positiver Koeffizient bedeutet, dass mit steigender Materialfeuchte auch die Reaktionsstarttemperatur steigt.

Tabelle 6: Korrelationskoeffizienten zwischen den Reaktionsstarttemperaturen (HPDSC) und der steigenden Materialfeuchte in Abhängigkeit der Formmasse

Korrelationskoeffizient mit höherer Materialfeuchte	HPDSC-Reaktionsstarttemperatur (1 bar)	HPDSC-Reaktionsstarttemperatur (10 bar)	HPDSC-Reaktionsstarttemperatur (30 bar)
PF1110	0,41	0,79	0,97
PF6510	0,88	1,00	0,89

In der Tabelle wird deutlich, dass eine höhere Materialfeuchte zu einer höheren Reaktionsstarttemperatur führt. Dies ist bei einem geringeren Harzgehalt und höherem Messumgebungsdruck ausgeprägter. Die Verschiebungen sind als gering zu bewerten und somit für den Spritzgussprozess wahrscheinlich nicht relevant. Zur Detektion des Feuchteinflusses auf den Reaktionsverlauf wird anschließend auf die ermittelten Korrelationskoeffizienten zwischen der Reaktionsenthalpie und der steigenden Materialfeuchte eingegangen, welche in Tabelle 7 dargestellt sind. Ein positiver Koeffizient bedeutet, dass mit steigender Materialfeuchte auch die Reaktionsenthalpie steigt.

Tabelle 7: Korrelationskoeffizienten zwischen den Reaktionsenthalpien (HPDSC) und der steigenden Materialfeuchte in Abhängigkeit der Formmasse

Korrelationskoeffizient mit höherer Materialfeuchte	HPDSC-Reaktionsenthalpie (1 bar)	HPDSC-Reaktionsenthalpie (10 bar)	HPDSC-Reaktionsenthalpie (30 bar)
PF1110	-0,64	-0,65	-0,98
PF6510	-0,71	-0,89	-0,91

In Tabelle 7 wird deutlich, dass die Korrelationskoeffizienten alle negativ sind; mit höherem Druck steigen die Koeffizienten an. Dies bedeutet, dass mit einer höheren Materialfeuchte eine geringere Reaktionsenthalpie gemessen wird und diese mit höherem Druck ansteigt. Für den Spritzgussprozess bedeutet dies, dass eine deutliche Beeinflussung der chemischen Reaktion durch Druck und Wasseranteil vorhanden ist.

Die Werte in Tabelle 8 bestätigen die getroffene Aussage, dass mit höherer Feuchte jeweils eine geringere Reaktionszeit detektiert werden kann, wobei die Reduktionshöhe mit höherem Druck ansteigt. Dies ist wiederum systematisch zu den höheren Korrelationskoeffizienten mit steigendem Druck in Tabelle 7.

Tabelle 8: ‚Reaktionszeiten‘ in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte und des Messumgebungsdrucks der Formmassen PF6510

Absolute Materialfeuchte [%]	HPDSC-Reaktionszeit (1 bar)	HPDSC-Reaktionszeit (10 bar)	HPDSC-Reaktionszeit (30 bar)
0,87	110,6 s	112,4 s	114,8 s
1,12	109,6 s	111,8 s	110,1 s
2,04	108,2 s	109,4 s	104,4 s
3,00	106,9 s	108,3 s	100,8 s

Im folgenden Abschnitt werden getroffene Annahmen hinsichtlich der Formmassenzusammensetzung diskutiert.

7.2.2. Einfluss der Formmassenzusammensetzung

Aus diesem Abschnitt können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- (1) Die zu 55 % gefüllten Formmassen PF6510 und PF6680 verringern den Fließwiderstand (detektiert am minimalen Drehmoment des Messkneters) parallel zueinander; die Formmasse PF1110 zeigt bei geringen Temperaturen die geringsten Fließwiderstände und bei höheren Temperaturen die höchsten Fließwiderstände.
- (2) Die Reaktivität (detektiert anhand der Aktivierungsenergie am Messkneter) ist bei den Formmassen PF1110 und PF6510 identisch; die Formmasse PF6680 zeigt die geringste Reaktivität bei geringen Temperaturen und die höchste Reaktivität bei hohen Temperaturen.
- (4) Mit steigendem Umgebungsdruck in der HPDSC steigt die Reaktionsenthalpie aufgrund der Verschiebung der Wasserverdampfung bei allen Formmassen an.
- (5) Die Ergebnisse vom Platte-Platte-Rheometer sind aufgrund der überlagerten Polykondensation nicht aussagefähig.
- (6) Die Vergleichbarkeit der HPDSC mit der klassischen DSC ist aufgrund der instabilen Basislinie nicht möglich (die Formmasse PF6510 zeigt die geringste Reaktionsenthalpie).

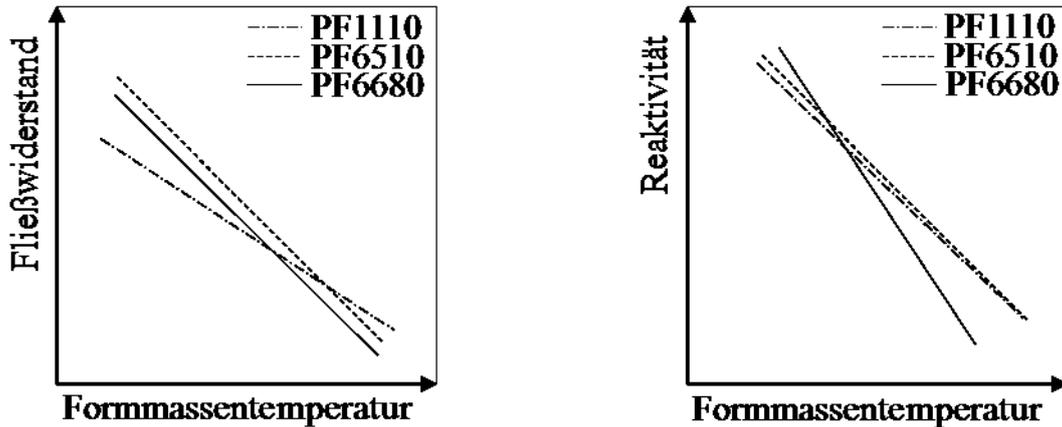


Abbildung 95: Abhängigkeit des Fließwiderstandes und der Reaktivität von der Formmassentemperatur

Die aufgeführten Aussagen werden auf Basis folgender Diskussionspunkte getroffen:

Zu Beginn werden wiederum die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen beschrieben. Dabei sind in Abbildung 96 die minimalen Drehmomente aus den Messkneteneruntersuchungen bei verschiedenen Knetkammertemperaturen in Abhängigkeit der duroplastischen Formmasse dargestellt. Die Bezugstemperatur ist dabei jeweils die gemessene Temperatur in der Knetkammer.

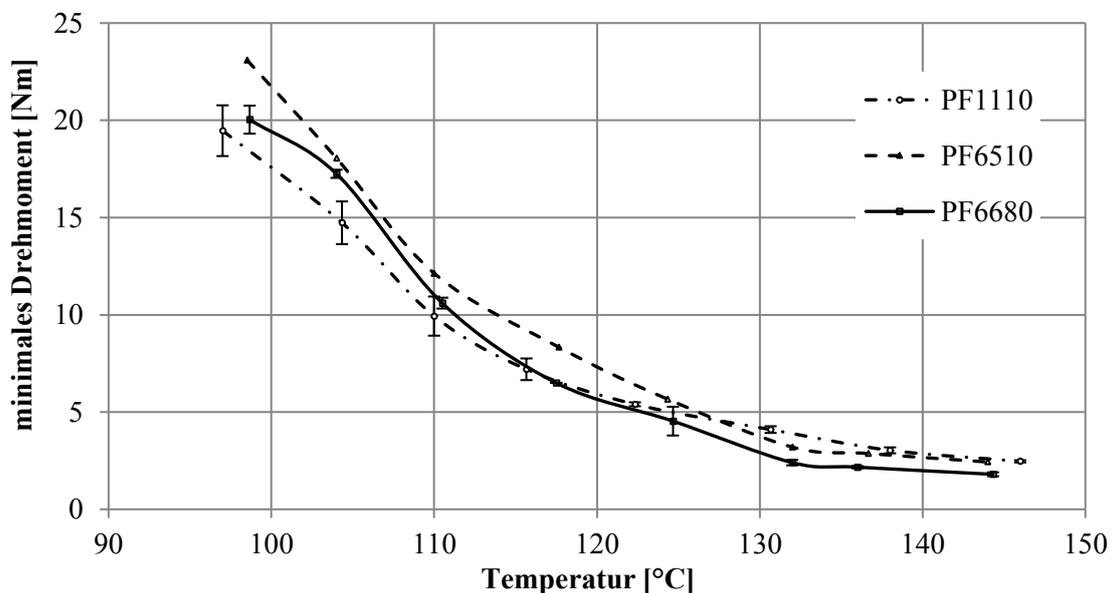


Abbildung 96: Minimale Drehmomente bei verschiedenen Knetkammertemperaturen in Abhängigkeit der Formmasse

In Abbildung 96 wird deutlich, dass bei höherer Knetkammertemperatur ein geringerer Fließwiderstand bei allen Formmassen vorhanden ist, wobei die absoluten Unterschiede bei den hohen Knetkammertemperaturen geringer ausfallen. Die

Höhe der minimalen Drehmomente ergeben sich in Abhängigkeit von Füllstoffgehalt und Harzansatz. Der Verlauf des minimalen Drehmoments über die Knetkammertemperatur und die dazugehörigen Massetemperaturen sind maßgeblich beeinflusst durch den Füllstoffgehalt. Bei einem hohen Füllstoffgehalt liegt insbesondere bei den höchsten Knetkammertemperaturen die größte Schererwärmung vor. Somit steigt bei diesen Temperaturen die Wahrscheinlichkeit der Mesung anreagerter Teilchen und deren Einfluss auf das gemessene Drehmoment ist bei geringen Harzanteilen höher. Für den Spritgussprozess kann deshalb von einem ähnlichen Verhalten der beiden gering gefüllten Formmassen ausgegangen werden, wobei für die Formmasse PF6680 ein geringerer Einspritzdruckbedarf angenommen werden kann. Bei der Formmasse PF1110 ist das Verhalten abhängig von der vorhandenen Einspritztemperatur, aber prinzipiell liegt eine geringere Abhängigkeit des minimalen Drehmoments von der Temperatur vor.

Die beschriebenen Zusammenhänge sollen mit den Erkenntnissen vom Rheometer verifiziert werden, ohne jedoch (aufgrund der beschriebenen messtechnischen Besonderheiten) auf Absolutwerte einzugehen. Hierzu sind in Abbildung 97 die minimalen komplexen Viskositäten und die Verweilzeiten aus den Untersuchungen am Platte-Platte-Rheometer bei verschiedenen Heizraten in Abhängigkeit der Formmasse dargestellt.

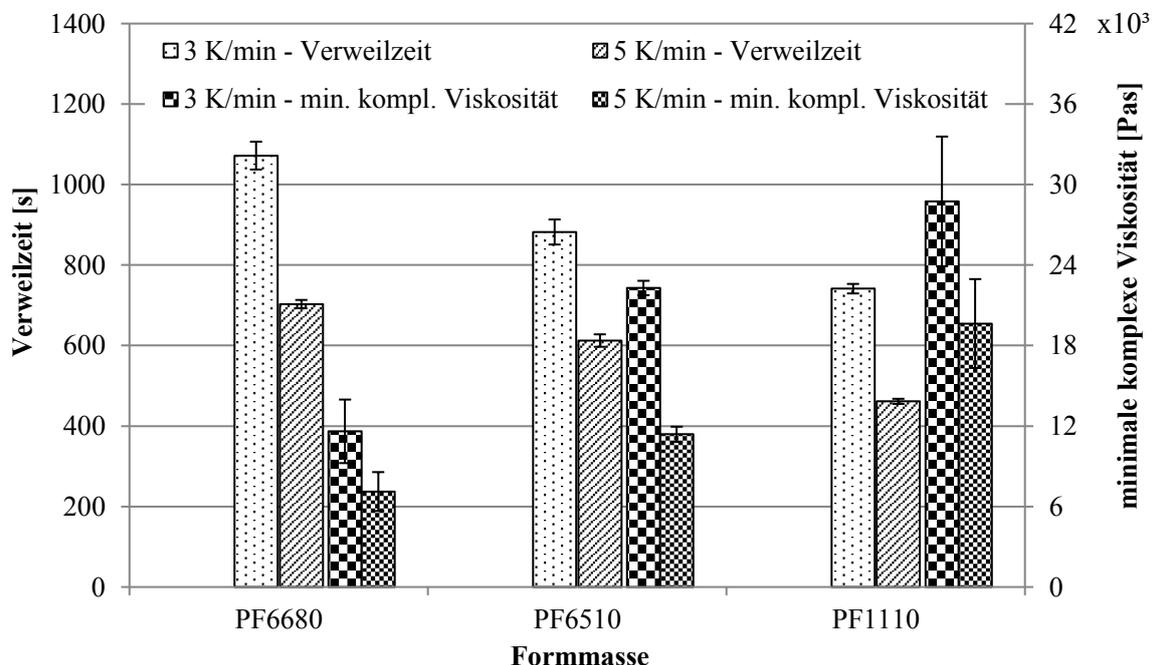


Abbildung 97: Verweilzeit der Formmassen und minimale komplexe Viskositäten in Abhängigkeit der Heizrate am Rotationsrheometer

Es wird deutlich, dass aus einer höheren Heizrate eine geringere minimale komplexe Viskosität aufgrund der geringeren Härtingszeit resultiert. Des Weiteren

kann eine geringere Verweilzeit aufgrund der geringeren Aufheizzeit detektiert werden. Die Tendenzen in den Absolutwerten sind nur eingeschränkt mit den Messkneteneruntersuchungen zu vergleichen und keinem werkstoffspezifischen Unterschied zuzuordnen. Die prozentualen Unterschiede liegen dabei in einem ähnlichen Bereich und lassen keine Rückschlüsse auf den Spritzgussprozess zu. Sowohl hinsichtlich der Fließfähigkeit als auch hinsichtlich der Reaktivität können somit aus dem Rotationsrheometer keine zuverlässigen werkstoffspezifischen Parameter ermittelt werden.

Um eine Aussage zur Reaktivität der Formmassen in Abhängigkeit der Temperatur treffen zu können, werden in der Folge die Reziproken der Verweilzeiten gegen die Reziproken der absoluten Temperaturen dargestellt und die Aktivierungsenergien berechnet. In Abbildung 88 sind die Reziproken der Verweilzeiten gegen die Reziproken der absoluten Temperaturen (ab einer Knetkammertemperatur von 110°C) für die verschiedenen Formmassen aufgetragen.

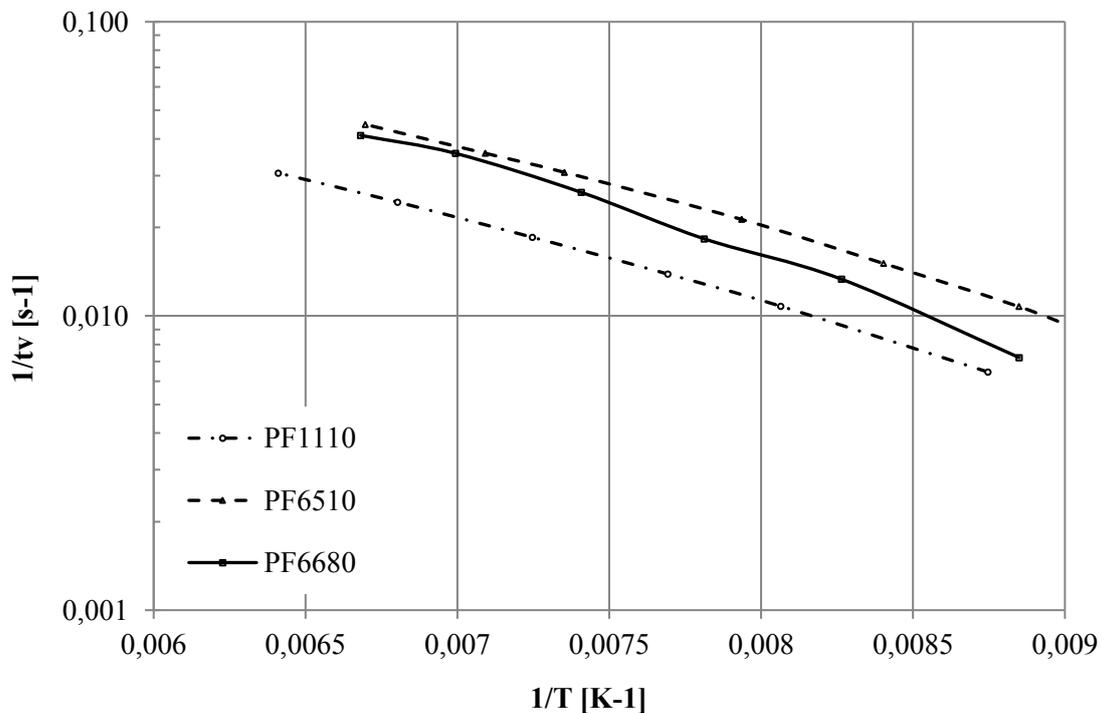


Abbildung 98: Reziproke der Verweilzeit gegen die Reziproke der absoluten Temperatur in Abhängigkeit der Formmasse

Bei Betrachtung der Steigungen wird deutlich, dass die Formmassen mit den ähnlichen Harzansätzen (PF6510, PF1110) parallel zueinander verlaufen und die Formmasse mit einer abweichenden Harzzusammensetzung (PF6680) einen unterschiedlichen Kurvenverlauf aufweist. Es ist bei geringen Knetkammertemperaturen eine höhere Steigung und bei hohen Knetkammertemperaturen eine geringere Steigung vorhanden. Dies bedeutet, dass bei geringen Temperaturen höhere Aktivierungsenergien und bei hohen Temperaturen geringere Aktivierungsenergien benötigt werden, um die Reaktion zu starten. Um den beschriebenen Effekt

numerisch zu belegen, sind in der folgenden Abbildung die berechneten Aktivierungsenergien aufgeführt. Die dargestellten Aktivierungsenergien können dabei genutzt werden, um die theoretische Eignung für den Spritzgussprozess zu belegen.

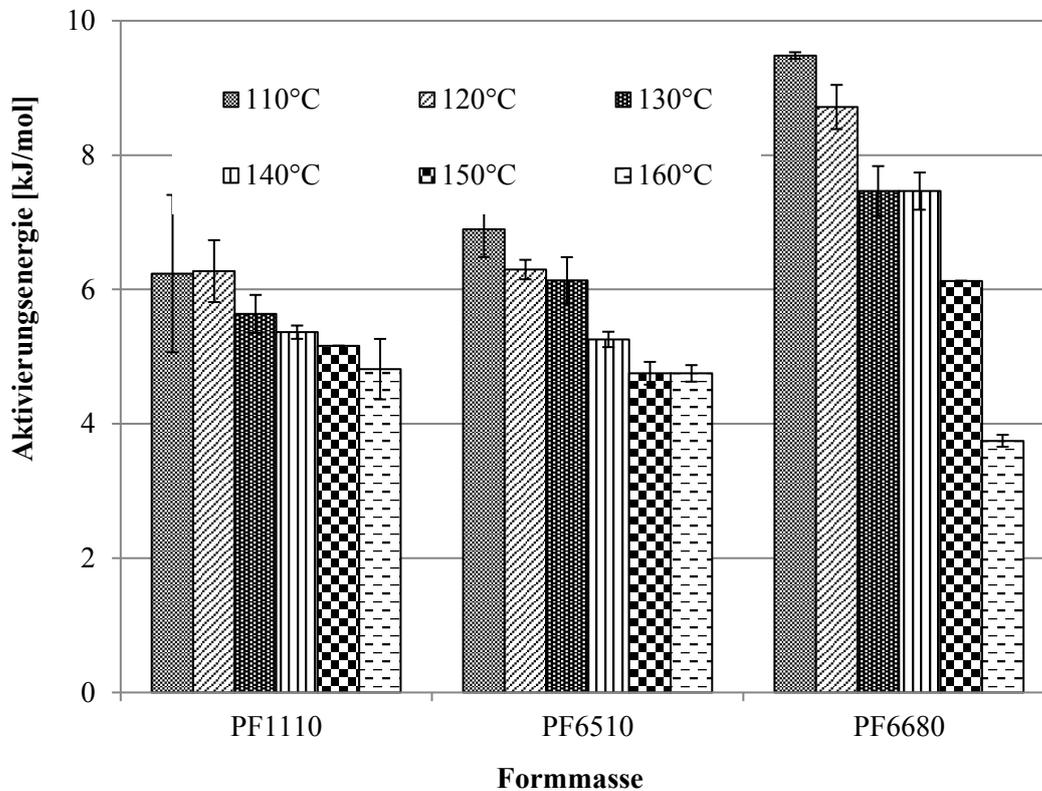


Abbildung 99: Aktivierungsenergien der Formmassen in Abhängigkeit der Knetkammertemperaturen

Die Formmassen mit gleichem Harzansatz (PF1110, PF6510) sind demnach empfindlicher gegenüber Temperaturspitzen in der Plastifizierung und weisen somit eine größere Gefahr der Vorreaktion im Temperaturbereich unter 120°C auf. Gleichzeitig ist ein Reaktionsstart in der Einspritzphase (110°C beim Ausspritzen bis 140°C im Angussystem) möglich und kann somit die anschließende Aushärtezeit verringern. Die Formmasse PF6680 hingegen benötigt sehr viel mehr Energie, um die Reaktion bei plastifizierten Temperaturen zu starten und weist somit eine hohe Robustheit hinsichtlich des Prozesses auf. Allerdings muss ebenfalls viel Energie zugeführt werden, um die Reaktion bei hohen Temperaturen zu starten. Bei der höchsten Knetkammertemperatur benötigt die Formmasse PF6680 die geringste Aktivierungsenergie. Daraus kann geschlossen werden, dass die Formmasse PF6680 das größte Prozessfenster besitzt und zum Reaktionsstart im Werkzeug möglichst schnell über 160°C erwärmt werden muss. Die Aktivierungsenergie ist somit maßgeblich abhängig von der Harz-Härter-Zusammensetzung und nicht vom Füllstoffanteil.

Um die Formmassenanalytik abzuschließen, sollen die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen der Formmassen an unterschiedlichen Messgeräten und bei unterschiedlichen Umgebungsdrücken hinsichtlich ihrer Aussagefähigkeit untersucht werden. Bezüglich der Reaktionsstarttemperatur können keine systematischen Einflüsse des Umgebungsdrucks detektiert werden. Dies zeigt sich ebenfalls anhand der in Tabelle 9 dargestellten Korrelationskoeffizienten, welche alle unter 0,4 liegen.

Tabelle 9: Korrelationskoeffizienten zwischen der Reaktionsenthalpie (HPDSC) und der Reaktionsstarttemperatur (HPDSC) mit steigendem Umgebungsdruck in Abhängigkeit der Formmasse

Korrelationskoeffizienten mit höheren Umgebungsdruck	HPDSC-Reaktionsenthalpie	HPDSC-Reaktionsstarttemperatur
PF6680	0,67	-0,39
PF6510	0,87	-0,09
PF1110	0,84	-0,33

In Tabelle 9 sind zusätzlich zu den Korrelationskoeffizienten der Reaktionsstarttemperatur die Korrelationskoeffizienten der Reaktionsenthalpie mit höherem Messumgebungsdruck dargestellt. Dabei können Koeffizienten von bis zu 0,87 ermittelt werden. Somit liegt ein systematischer Zusammenhang vor. Mit steigendem Umgebungsdruck können auch steigende Reaktionsenthalpien detektiert werden. Die Begründung hierfür ist, wie bereits beschrieben, die Verschiebung der Wasserverdampfung zu höheren Temperaturen. In Abbildung 100 sind die ermittelten Reaktionsenthalpien in Abhängigkeit des Messgeräts und des Umgebungsdrucks dargestellt.

Es wird deutlich, dass die Messungen an der klassischen DSC die höchsten Reaktionsenthalpien aufweisen. Die Formmassen PF6680 und PF1110 weisen, bezogen auf den Harzgehalt, eine identische Reaktionsenthalpie auf, während die Formmasse PF6510 eine ca. 35 % geringere Reaktionsenthalpie zeigt. Daraus kann auf eine geringere Vernetzungsdichte aufgrund der niedrigeren Anzahl an gebildeten Vernetzungsstellen geschlossen werden. Dies wird in Abschnitt 7.4.2 anhand des Tg beurteilt. In Bezug auf die Ergebnisse der HPDSC wird deutlich, dass die gemessenen Reaktionsenthalpien teilweise nicht einmal 10 % der mittels klassischer DSC ermittelten Werte betragen. Dennoch kann ein Anstieg der Reaktionsenthalpie mit steigendem Umgebungsdruck bei allen Formmassen nachgewiesen werden. Dabei können die Ergebnisse jedoch nur relativ zueinander betrachtet, ausgewertet und interpretiert werden.

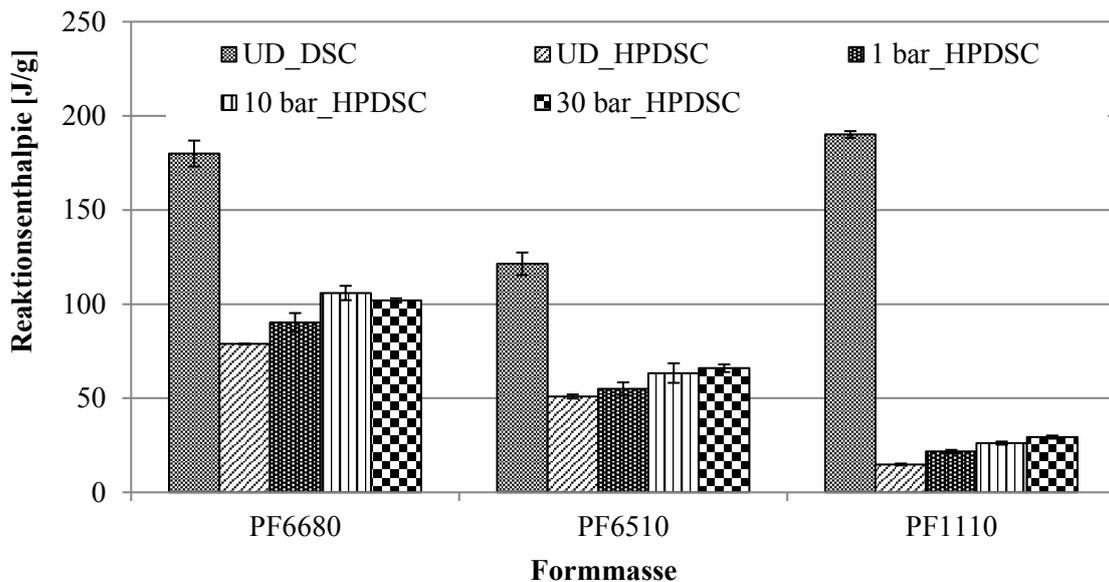


Abbildung 100: Reaktionsenthalpien der Formmassen in Abhängigkeit des Messgerätes und des Umgebungsdrucks

Ein Vergleich der Messsysteme ist aufgrund der unterschiedlichen Kalibrationen und der unterschiedlichen Basislinien nicht möglich. Die absoluten Werte der HPDSC werden nicht weiter betrachtet. Für die Berechnung der Aushärtegrade werden die in der klassischen DSC an offenen Tiegel gemessenen Reaktionsenthalpien genutzt und die Fehlergröße der Wasserverdampfung wird beachtet. Die Erkenntnis aus der HPDSC ist, dass eine Messung in geschlossenen Tiegel bis zu einem Druck von 100 bar nicht sinnvoll erscheint, da eine unkontrollierte Druckentwicklung im Tiegel vorliegt und somit die Reaktion unkontrollierbar beeinflusst wird. Offene Tiegel ermöglichen, abgesehen von den dargestellten systematischen Fehlern, eine konstante Messumgebung.

7.3. Aussagefähigkeit von Spritzgussparametern

7.3.1. Formmassenzustands im Spritzgussprozess

Aus diesem Abschnitt können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- (1) Höhere Einspritzgeschwindigkeiten und höhere Werkzeugtemperaturen führen zu geringeren Rückflüssen und zu geringeren Plastifizierdrehmomenten.
- (2) Ab einer gewissen Formmassenfeuchte kommt es zu einem verstärkten Rückfluss über die Schnecke und somit zu höheren Plastifizierdrehmomenten.

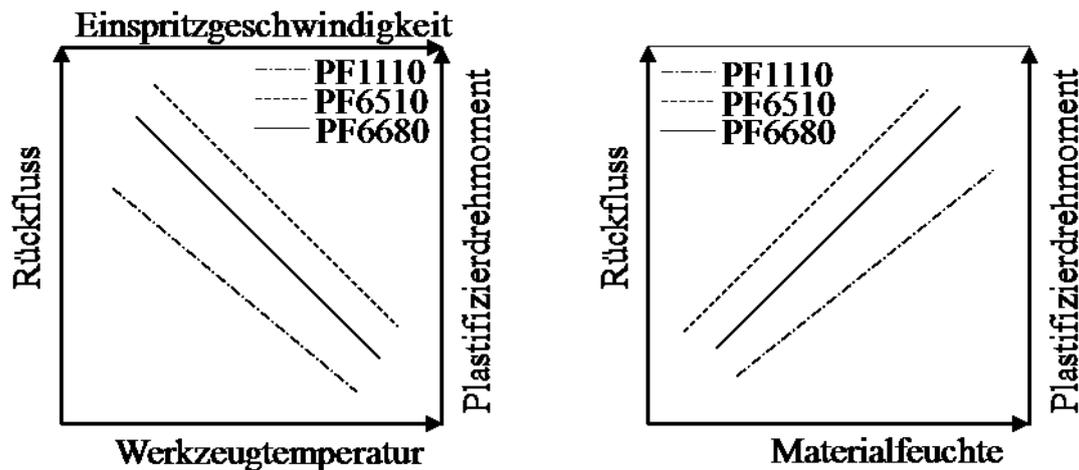


Abbildung 101: Abhängigkeit des Rückflusses und des Plastifizierdrehmoments von der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Materialfeuchte

- (3) Je höher der Harzgehalt, desto höher ist der Anstieg des Plastifizierdrehmoments mit steigendem Rückfluss und desto geringer ist der Feuchteinfluss auf den Rückfluss.
- (4) Das Plastifizierdrehmoment korreliert mit dem Rückfluss.

Die aufgeführten Aussagen werden auf Basis folgender Diskussionspunkte getroffen:

Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie durch Nutzung der Maschinendaten auf die Formfüllung zurückgeschlossen werden kann. Hierbei wird insbesondere auf die Nutzbarkeit des aufgenommenen Plastifizierdrehmoments zur Detektion des Rückflusses eingegangen. Es wird die Abhängigkeit der Plastifizierdrehmomente der verschiedenen Formmassen von den Prozessparametern beschrieben und in Abbildung 102 dargestellt.

Es können systematische Unterschiede zwischen den Plastifizierdrehmomenten der verschiedenen Formmassen detektiert werden. Bei einem geringeren Harzanteil kann ein geringeres Plastifizierdrehmoment festgestellt werden. Diese Ergebnisse passen tendenziell zu den im Messknetzer bei einer Knetkammertemperatur von 100°C gemessenen Drehmomenten. In Abhängigkeit der Prozessparameter wird mit einer höheren Werkzeugtemperatur und einer höheren Einspritzgeschwindigkeit ein geringeres Plastifizierdrehmoment detektiert. An dieser Stelle werden die Plastifizierdrehmomente nun mit den aufgenommenen prozentualen Rückflüssen korreliert.

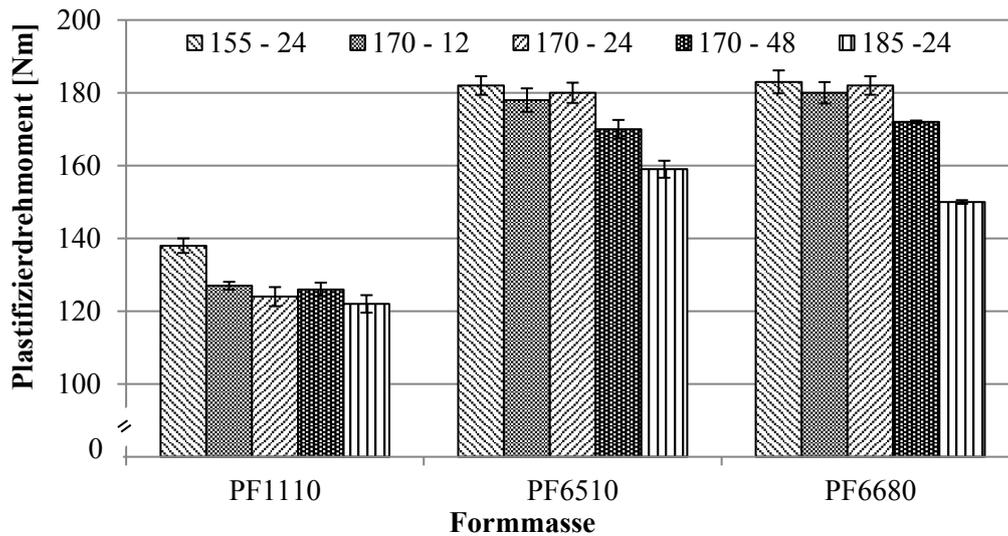


Abbildung 102: Plastifizierdrehmomente der Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit und Werkzeugtemperatur

Die Rückflüsse werden über das Verhältnis von dosiertem Volumen zu Fließspiralenvolumen berechnet. Sie sind unabhängig vom gewählten Dosiervolumen und dem Ausnutzungsgrad des möglichen Plastifiziervolumens. In Abbildung 103 sind die prozentualen Rückflüsse in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Formmasse dargestellt. Da eventuelle Kompressionseffekte aufgrund der äquivalenten Materialzustände im Plastifizierzylinder und den resultierenden konstanten Materialdichten ausschließlich einen Einfluss auf die absoluten Werte und nicht auf das Verhältnis zwischen den Versuchspunkten haben, werden diese nicht beachtet.

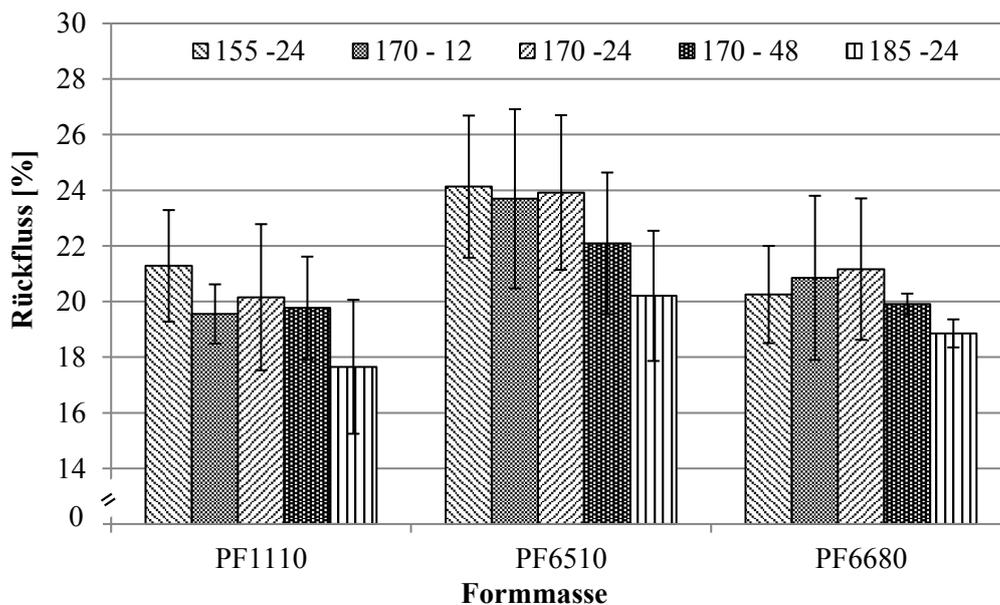


Abbildung 103: Rückflüsse der Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit und der Werkzeugtemperatur

In Abbildung 103 wird deutlich, dass eine Erhöhung der Werkzeugtemperatur und eine Erhöhung der Einspritzgeschwindigkeit tendenziell zu einer Verringerung des Rückflusses führen. Der Rückfluss verhält sich nicht systematisch zum Füllstoffgehalt oder den Harzansätzen. Der Einfluss der Werkzeugtemperatur auf den Rückfluss im Plastifizierzylinder kann dabei durch die Verringerung des rheologischen Widerstandes im Werkzeug aufgrund des höheren Aufschmelzeffekts der Formmasse bei höheren Temperaturen begründet werden. Dies ist übertragbar auf den Effekt der Einspritzgeschwindigkeit, da eine höhere Einspritzgeschwindigkeit zu einer höheren Scherung in der Maschinendüse und somit zu einer höheren Massetemperatur führt. Diese resultiert wiederum in einer geringeren Viskosität. Zudem können viskoelastische Effekte den Rückfluss beeinflussen.

In Tabelle 10 sind die Korrelationskoeffizienten der Plastifizierdrehmomente mit den prozentualen Rückflüssen jeweils in Abhängigkeit der Prozessparameter dargestellt. Ein positiver Koeffizient bedeutet, dass mit steigendem Rückfluss auch das Plastifizierdrehmoment steigt.

Tabelle 10: Korrelationskoeffizienten des Plastifizierdrehmoments mit dem [%]-Rückfluss in Abhängigkeit der Prozessparameter

	PF1110	PF6510	PF6680
Korrelationskoeffizienten	0,80	1,00	0,91

Es wird deutlich, dass über alle Formmassen hinweg ein hoher Korrelationskoeffizient von mind. 0,8 vorliegt. Dies bedeutet, dass mit steigendem Rückfluss ebenfalls das Plastifizierdrehmoment zunimmt. Der Grund für diesen Zusammenhang liegt darin, dass mehr aufgeschmolzenes Material in den Schneckengängen vorhanden ist und somit eine größere Kontaktfläche mit der Zylinderwand besteht. Dadurch muss mehr Material von der Schnecke relativ zur Zylinderwand transportiert werden, was in einem höheren Plastifizierdrehmoment resultiert. Die getroffenen Annahmen sollen in der Folge mit den Ergebnissen der konditionierten Proben verifiziert werden.

In Abbildung 104 sind die Plastifizierdrehmomente in Abhängigkeit der vorhandenen Materialfeuchte dargestellt. Dabei wurden die Plastifizierdrehmomente beim erstmaligen linearen Verlauf aus den Kurven entnommen.

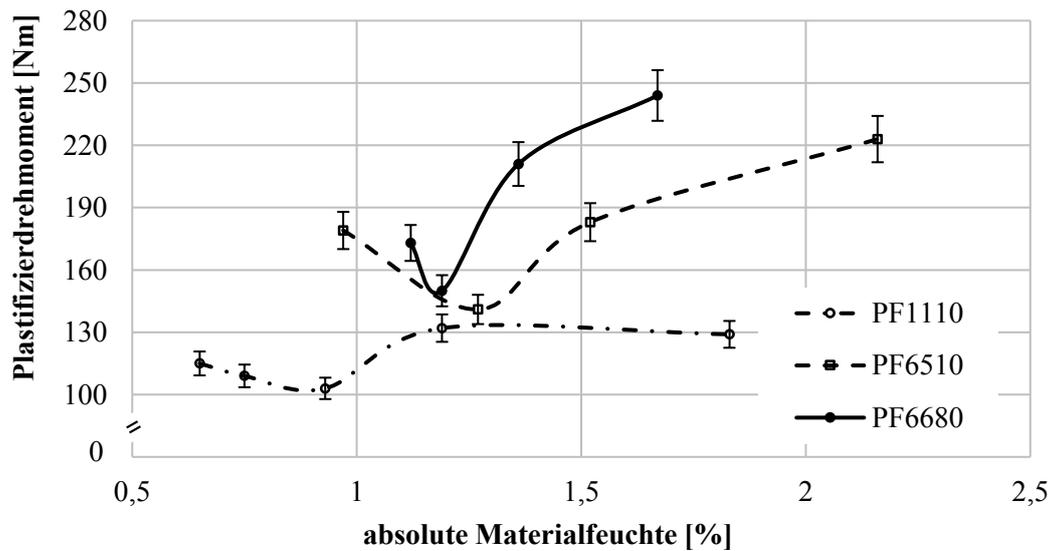


Abbildung 104: Plastifizierdrehmomente der Formmassen in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte

In Abbildung 104 wird wiederum deutlich, dass mit einem geringeren Harzanteil ein geringes Plastifizierdrehmoment vorliegt. Zudem kann bei allen Formmassen nach einer ersten Reduktion des Plastifizierdrehmoments mit höherer Feuchte ein Anstieg dessen bei einem weiteren Anstieg der Materialfeuchte detektiert werden. Bei einem geringen Harzanteil fällt dieser Anstieg geringer aus. Die Ergebnisse werden mit den prozentualen Rückflüssen korreliert. Diese sind in Abbildung 105 in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte dargestellt.

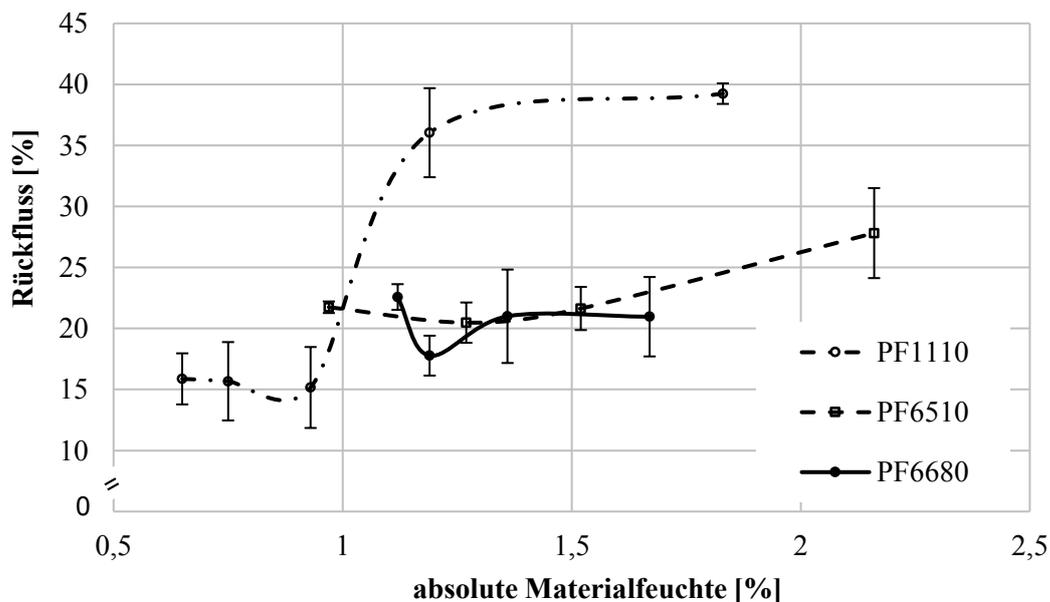


Abbildung 105: Rückflüsse der Formmassen in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte

In Abbildung 105 können tendenziell ähnliche Verläufe der Rückflüsse detektiert werden. Diese sind bis zu einem Punkt der Materialfeuchte konstant und steigen ab diesem aufgrund des verringerten Fließwiderstands sprunghaft bei allen Formmassen an. Dieser Anstieg ist bei den geringeren Harzanteilen wesentlich größer und somit kann der Materialfeuchte ein größerer Einfluss auf das Verarbeitungsverhalten zugeschrieben werden.

Im Hinblick auf die Korrelation der Plastifizierdrehmomente mit den prozentualen Rückflüssen muss somit beachtet werden, dass die Materialfeuchtesteigerung den größten Einfluss auf die Plastifizierdrehmomente der zu 55 % gefüllten Formmassen hat, während der Einfluss auf die prozentualen Rückflüsse bei der zu 80 % gefüllten Formmasse am größten ausfällt. Dies bedeutet, dass neben dem Rückfluss noch weitere Einflussgrößen auf die Plastifizierdrehmomente vorhanden sind. Neben dem beschriebenen unterschiedlichen Dosierverhalten mit höherer Materialfeuchte, welches zu unterschiedlichen Fließweglängen führt, ist ebenfalls eine höhere Klebeneigung durch den ansteigenden Feuchtegehalt vorhanden. Zusätzlich erschwert die mit steigender Materialfeuchte geringere Prozesskonstanz die Auswertung. Dennoch kann zusammenfassend gesagt werden, dass mit einer erhöhten Materialfeuchte eine geringere Viskosität vorliegt, die den Rückfluss über die Schneckengänge begünstigt. In Tabelle 11 sind die Korrelationskoeffizienten der Plastifizierdrehmomente mit den prozentualen Rückflüssen der unterschiedlichen Formmassen in Abhängigkeit der Materialfeuchte dargestellt.

Tabelle 11: Korrelationskoeffizienten des Plastifizierdrehmoments mit dem [%]-Rückfluss in Abhängigkeit der Materialfeuchte

	PF1110	PF6510	PF6680
Korrelationskoeffizienten	0,93	0,91	0,43

Es wird deutlich, dass bei den Formmassen PF1110 und PF6510 eine hohe Korrelation vorliegt. Der Korrelationskoeffizient der Formmassen PF6680 liegt nur bei 0,43, dies ist jedoch durch die beiden instabilen Prozesspunkte bei den höchsten Materialfeuchten zu erklären. Es konnte somit aufgezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen dem prozentualen Rückfluss und den Plastifizierdrehmomenten existiert. Für den Serienprozess wird somit eine Überwachung des Plastifizierdrehmoments empfohlen, um Materialschwankungen zu detektieren, welche Einflüsse auf die Formfüllung besitzen. In einem nächsten Entwicklungsschritt kann, aufbauend auf diesen Ergebnissen, eine Prozessregelung installiert werden.

Im folgenden Abschnitt wird auf die Auswirkungen der Prozessparameter und der Materialfeuchten auf im Werkzeug detektierbare Formmassenzustände in Abhängigkeit der duroplastischen Formmasse eingegangen.

7.3.2. Fließ-Härtungsverhalten bei Werkzeugformfüllung

Aus diesem Abschnitt können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- (1) Die scheinbare Viskosität nimmt tendenziell mit steigender Einspritzgeschwindigkeit ab und es sind systematische Unterschiede in Abhängigkeit von der Zeit zur Wärmeleitung und der Schererwärmung vorhanden.
- (2) Die scheinbare Viskosität nimmt bei allen Formmassen am Fließweganfang mit steigender Temperatur ab und am Fließwegende gibt es bei allen Formmassen bei der höchsten Werkzeugtemperatur erste Härtungseffekt
- (3) Bei allen Formmassen an nahezu allen Messstellen führt ein steigender absoluter Wasseranteil zu einer Verringerung der scheinbaren Viskosität

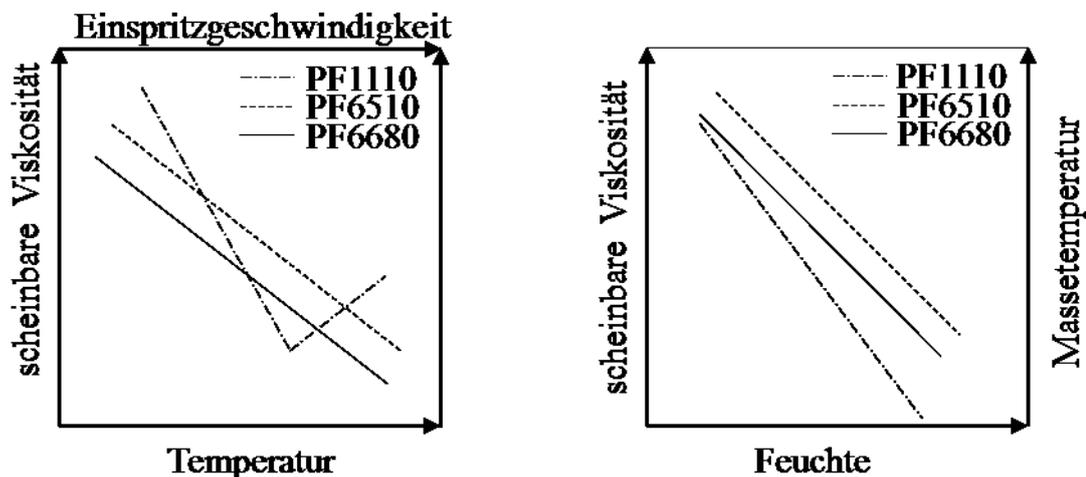


Abbildung 106: Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Materialfeuchte

- (4) Bei einem geringeren Harzanteil (PF1110) sind ein größerer Aufschmelzeffekt im Werkzeug, eine größere Gefahr der vorzeitigen Härtung in der Einspritzphase und ein größerer Feuchteinfluss vorhanden.
- (5) Eine höhere Materialfeuchte führt zu einer geringeren Formmassentemperatur aufgrund der niedrigeren Schererwärmung infolge der geringeren Viskosität.
- (6) Es ergibt sich ein komplexes Temperaturverhalten über den Spritzgusszyklus mit druck- und scherratenabhängiger Temperaturerhöhung bis über die Werkzeugtemperatur, wobei die identischen Harzansätze der Formmassen PF6510 und PF1110 größere Effekte aufzeigen.

Die aufgeführten Aussagen werden auf Basis folgender Diskussionspunkte getroffen:

Scheinbare Viskositäten

Zu Beginn werden die scheinbaren Viskositäten dargestellt, welche sich aus den Druckdifferenzkurven und den Scherraten ergeben. Die scheinbaren Viskositäten wurden jeweils beim erstmaligen Überfließen des zweiten Sensors der Messstrecke berechnet, da nur an diesem Punkt die korrekte Scherrate über die zeitliche Differenz beim Überfließen der Sensoren berechnet werden kann. In Abbildung 107 sind die scheinbaren Viskositäten in Abhängigkeit der Formmasse und der Einspritzgeschwindigkeit dargestellt. Des Weiteren wird zwischen den unterschiedlichen Messpositionen unterschieden. Die angegebene Fließweglänge bezieht sich auf die Entfernung des mittleren der drei Sensoren auf der jeweiligen Messstrecke. Die implementierten Kästchen beinhalten jeweils die Ergebnisse der drei Einspritzgeschwindigkeiten einer Formmasse am jeweiligen Messpunkt, wobei die aufsteigende Einspritzgeschwindigkeit nach rechts aufgetragen ist. Des Weiteren sind von links nach rechts zuerst die Ergebnisse der Formmasse PF6680, dann der Formmasse PF6510 und dann der Formmasse PF1110 am jeweiligen Messpunkt dargestellt.

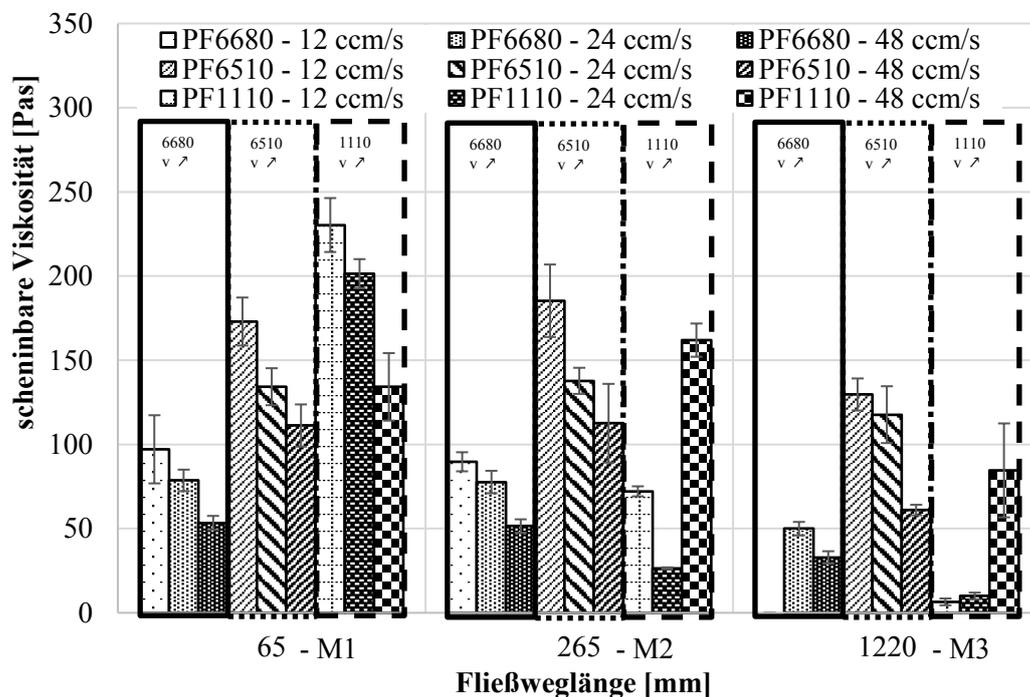


Abbildung 107: Scheinbare Viskositäten der Formmassen in Abhängigkeit von der Einspritzgeschwindigkeit an den verschiedenen Messpunkten über den Fließweg

In Abbildung 107 wird deutlich, dass die scheinbare Viskosität mit einer steigender Einspritzgeschwindigkeit abnimmt. Dies ist durch die höhere Schererwärmung in der Düse und im Angusskanal zu begründen. Bei der Formmasse mit geringerem Harzanteil kann über den Fließweg eine Umkehrung dieser Tendenz durch die geringere Zeit zur Wärmeübertragung von der Werkzeugwand detektiert werden. Die höchstgefüllte Formmasse PF1110 zeigt somit die höchste Sensitivität auf Wärmeleitungseffekte von der Werkzeugwand und das größte Aufschmelzvermögen über den Fließweg. Die zu 55 % gefüllten Formmassen weisen geringere scheinbare Viskositäten, insbesondere am Fließweganfang, äquivalent zur höheren Schererwärmung bei größeren Einspritzgeschwindigkeit und eine geringe Sensitivität gegenüber Wärmeleitungseffekten auf.

In Abbildung 108 sind die scheinbaren Viskositäten der untersuchten Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur dargestellt. Die Darstellungsform des Diagramms ist äquivalent zu Abbildung 107.

Aus Abbildung 108 können im Wesentlichen folgende Schlussfolgerungen getroffen werden: Am Fließweganfang kann bei allen Formmassen mit einer höheren Werkzeugtemperatur eine geringere scheinbare Viskosität ermittelt werden. Eine Verringerung der scheinbaren Viskosität über den Fließweg ist insbesondere bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C vorhanden. Bei höheren Werkzeugtemperaturen sind entweder minimale Fließwiderstände vorhanden, welche keine weitere Reduktion ermöglichen, oder es sind Härtungseffekte zu detektieren.

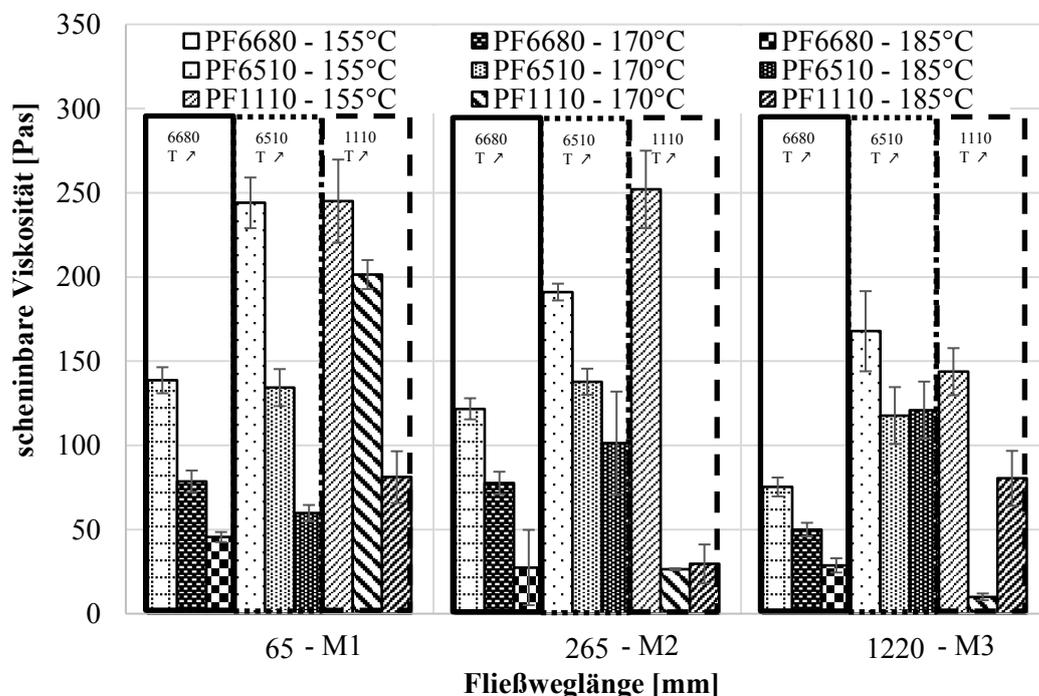


Abbildung 108: Scheinbare Viskositäten der Formmassen in Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur an den verschiedenen Messpunkten über den Fließweg

Diese Härtungseffekte sind bei allen Formmassen bei einer Werkzeugtemperatur von 185°C vorhanden und führen zu einem Anstieg der scheinbaren Viskosität über den Fließweg, wobei dieser bei der Formmasse mit dem geringsten Harzanteil am höchsten ausfällt. Die Formmasse PF6680 zeigt die geringste scheinbare Viskosität und absolut betrachtet ebenfalls den geringsten Einfluss der Werkzeugtemperatur auf die Fließfähigkeit der Formmasse. Die Formmasse PF1110 mit dem geringsten Harzanteil zeigt den größten Aufschmelzeffekt über den Fließweg.

In Abbildung 109 sind die scheinbaren Viskositäten in Abhängigkeit der Formmasse und der Materialfeuchte dargestellt. Die Darstellungsform des Diagramms ist äquivalent zu jenen aus Abbildung 107 und Abbildung 108.

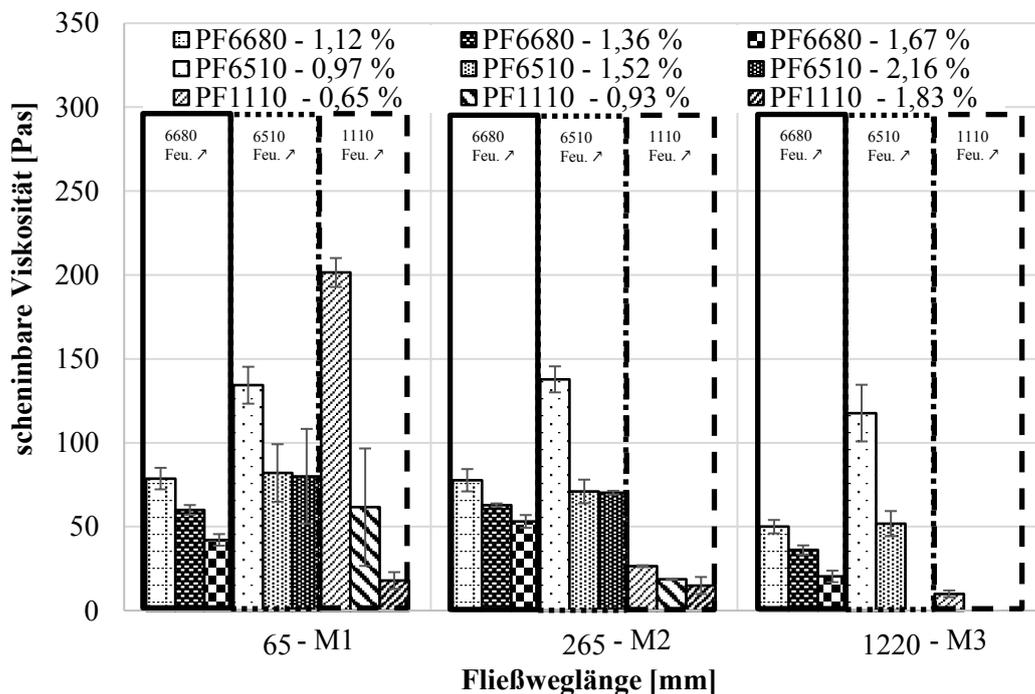


Abbildung 109: Scheinbare Viskositäten der Formmassen in Abhängigkeit von der absoluten Materialfeuchte an den verschiedenen Messpunkten über den Fließweg

Zusammengefasst kann mit steigendem absoluten Wasseranteil bei allen Formmassen eine verringerte scheinbare Viskosität detektiert werden. Aufgrund der geringen Aufschmelzeffekte der zu 55 % gefüllten Formmassen sind die Viskositätsunterschiede bei diesen über den gesamten Fließweg nahezu konstant. Bei der höchstgefüllten Formmasse ist bei höchster Materialfeuchte bereits am Fließweganfang die Minimalviskosität vorhanden und es können keine weiteren Aufschmelzeffekte detektiert werden. Bei geringeren Feuchteanteilen sind die hohen Aufschmelzeffekte der Formmasse PF1110 noch zu detektieren. Eventuelle Effekte der Feuchte auf die Aushärtung können nicht nachgewiesen werden.

Temperaturdifferenzen

Abschließend wird noch auf die in Punkt 5.2 beschriebenen Temperaturverläufe an der Temperaturmessstelle 1 kavitätsberührend eingegangen. Dabei werden wiederum die Abhängigkeiten von den Prozessparametern und den absoluten Materialfeuchten berücksichtigt. Die Tendenzen der Temperaturänderungen der Formmasse PF1110 sind nahezu identisch mit denen der Formmasse PF6510. Dies bedeutet, dass der höhere Füllstoffgehalt keinen bzw. kaum Einfluss auf die Tendenz der Formmassentemperaturentwicklung im Werkzeug hat. Hinsichtlich des Einflusses der Feuchte ist bei dem höheren Füllgrad ein um ca. 30 % größerer Einfluss auf die Formmassentemperatur vorhanden. Aufgrund der Ähnlichkeiten wird der Temperaturverlauf der Formmasse PF1110 nicht separat dargestellt.

In Abbildung 110 sind anhand einer exemplarischen Temperaturkurve die vier Bezugspunkte und der dazugehörige Einspritzdruck dargestellt.

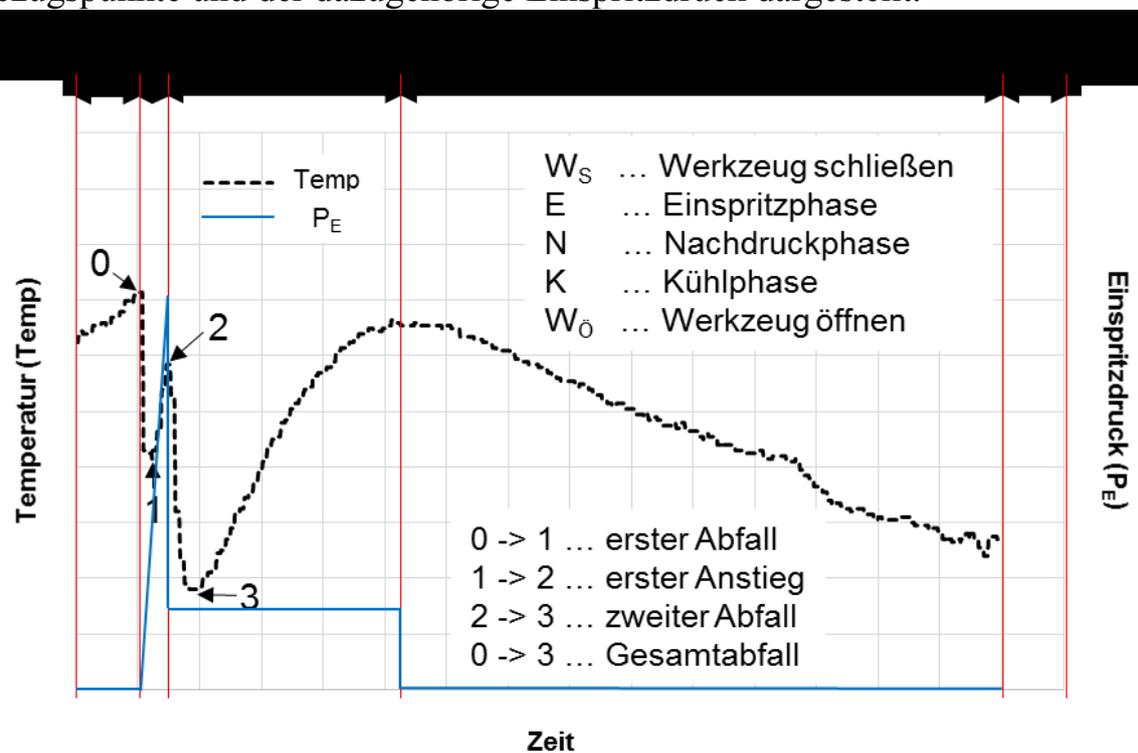


Abbildung 110: Darstellung der gemessenen Temperaturkurve mit den jeweiligen Messpunkten und den resultierenden Auswertebereichen

Die Temperaturkurven wurden in vier Auswertebereiche eingeteilt: den ersten Abfall der Temperatur, den anschließenden Anstieg und den folgenden erneuten Abfall der Temperatur. Im Anschluss wird der Gesamtabfall berechnet. Der Temperaturanstieg liegt immer bis zum Ende der Einspritzphase vor, also bis zum höchsten Prozessdruck. Der anschließende Abfall der Temperatur ist durch den geringeren Massedruck beim Umschalten auf Nachdruck (400 bar) begründet.

Dies ist durch die höhere Formmassentemperatur bei höherem Massedruck begründet. Des Weiteren wirkt durch den geringeren Massedruck eine geringere Kraft auf den Temperatursensor, was in einem schlechteren Wärmeübergang auf den Temperatursensor resultiert. Im Effekt der höheren Wärmeleitfähigkeit bei höherem Druck kann ebenfalls eine mögliche Begründung für das beschriebene Temperaturverhalten vorliegen.

In Abbildung 111 sind die Temperaturdifferenzen zur Ausgangswerkzeugtemperatur der Formmasse PF6680 in Abhängigkeit der Prozessparameter dargestellt.

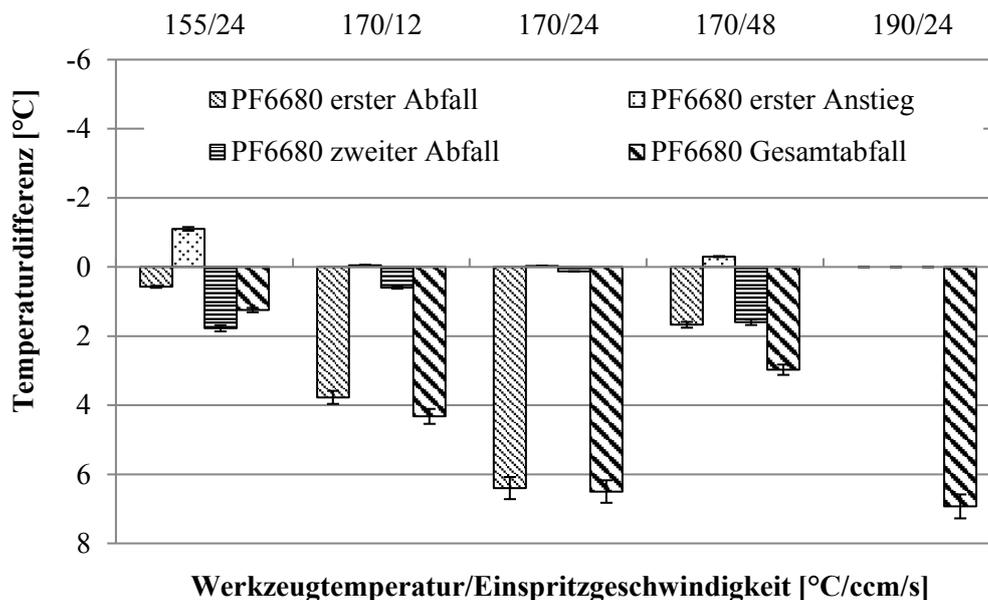


Abbildung 111: Temperaturdifferenzen zwischen definierten Punkten über den Spritzgussprozess der Formmasse PF6680 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und der Einspritzgeschwindigkeit

Es ist erkennbar, dass bei geringeren Werkzeugtemperaturen die Massetemperatur der Formmasse PF6680 in der Einspritzphase über die Werkzeugtemperatur erhöht werden kann und bei höchsten Werkzeugtemperaturen nicht mehr. Bei der Betrachtung des Einflusses der Einspritzgeschwindigkeit wird deutlich, dass diese beiden Effekte der Temperatureinbringung nicht getrennt voneinander beurteilt werden können. Bei 12 ccm/s hat die längere Wärmeleitungszeit und bei 48 ccm/s die höhere Schererwärmung eine höhere Formmassentemperatur zur Folge.

Die Korrelation zur scheinbaren Viskosität ist schwierig, da keine Informationen zum Verlauf über den Prozess gemessen werden können. Die Bewertung der Ergebnisse soll durch den Vergleich der Temperaturentwicklungen mit der Formmasse PF6510 durchgeführt werden. In Abbildung 112 sind die Abhängigkeiten der gemessenen Temperaturdifferenzen zur Ausgangswerkzeugtemperatur bei den jeweiligen Prozessparametern dargestellt.

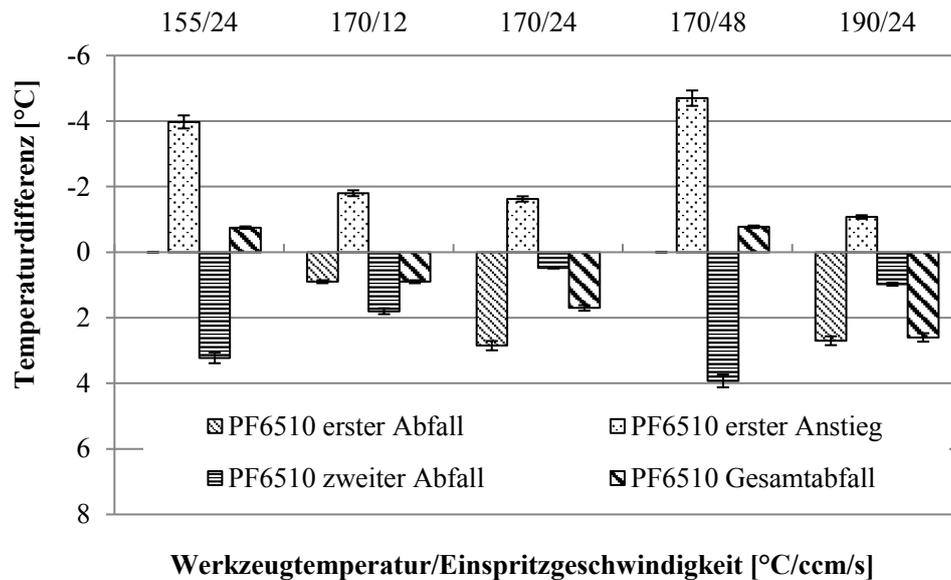


Abbildung 112: Temperaturdifferenzen zwischen definierten Punkten über den Spritzgussprozess der Formmasse PF6510 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und der Einspritzgeschwindigkeit

Bei der Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass die Formmassentemperatur der Formmasse PF6510 unabhängig von den weiteren Prozessparametern über der Werkzeugtemperatur liegt, wobei dieser Effekt mit höherer Werkzeugtemperatur sinkt. Des Weiteren resultiert die höchste Einspritzgeschwindigkeit in größeren Schererwärmungseffekten.

Zusammengefasst zeigen die Formmassen PF1110 und PF6510 (ähnliche Harz-Härter-Ansätze) höhere Schererwärmungseffekte oder eine wesentlich bessere Wärmeleitung im Vergleich zur Formmasse PF6680. Tendenziell wird der Effekt der höheren Schererwärmung infolge der höheren Viskosität, ggf. durch höheres Ausgangsmolekulargewicht, größer eingeschätzt. Ein Nachweis ist aufgrund des Vielstoffgemisches nicht möglich.

Abschließend wird noch auf die Abhängigkeit der Formmassentemperaturentwicklung von der absoluten Materialfeuchte eingegangen. In Abbildung 113 sind die Temperaturdifferenzen zur Ausgangswerkzeugtemperatur in Abhängigkeit der Materialfeuchte der Formmasse PF6680 dargestellt.

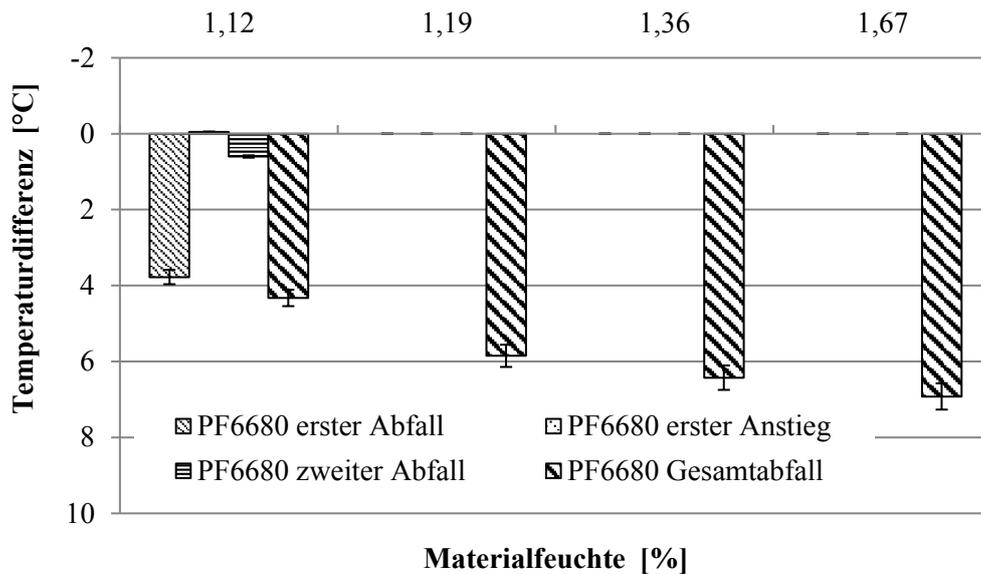


Abbildung 113: Temperaturdifferenzen zwischen definierten Punkten über den Spritzgussprozess der Formmasse PF6680 in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte

In Abbildung 113 wird die klare Tendenz deutlich, dass eine Erhöhung der Materialfeuchte zu einer größeren Temperaturdifferenz und somit zu einer geringeren Formmassentemperatur führt. Dies kann mit der Viskositätsverringering begründet werden, welche eine Verringerung der Schererwärmung zur Folge hat. Zusätzlich können nicht zu quantifizierende höhere Wärmeisolationseffekte oder höhere Verdampfungsenthalpien mit höherem absolutem Wasseranteil einen Einfluss haben. Da die Formmasse PF6510 eine höhere Sensitivität der Formmassentemperatur gegenüber der Schererwärmung besitzt, sollen abschließend zur Thematik die Temperaturdifferenzen zur Ausgangswerkzeugtemperatur bei steigender Materialfeuchte anhand dieser Formmasse beschrieben und die Theorie der verringerten Schererwärmung untersucht werden.

In Abbildung 114 wird deutlich, dass der gleiche Effekt wie bei der Formmasse PF6680 zu detektieren ist. Mit steigender Materialfeuchte wird der Temperaturüberschlagspeak (‘erster Anstieg’) geringer, bis bei der höchsten Materialfeuchte ausschließlich ein Temperaturabfall vorhanden ist. Anhand der beschriebenen Ergebnisse kann die Theorie der geringeren Schererwärmung infolge der geringeren Viskosität durch die höhere absolute Materialfeuchte bestätigt werden.

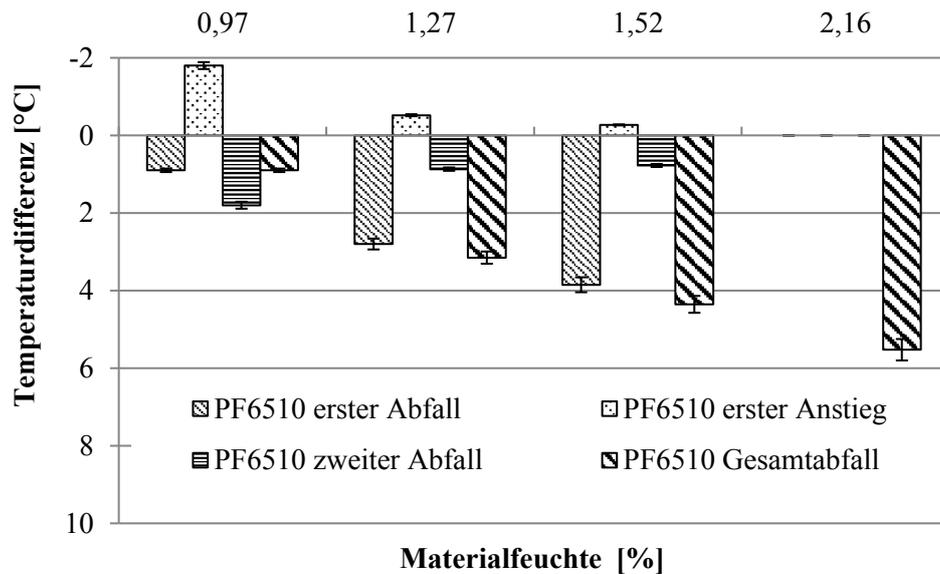


Abbildung 114: Temperaturdifferenzen zwischen definierten Punkten über den Spritzgussprozess der Formmasse PF6510 in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte

Auf die Scherratenverläufe über den Prozess wird an dieser Stelle nicht eingegangen. Es wird nur kurz beschrieben, dass diese nicht, wie in der Literatur beschrieben, über den Prozess konstant sind.

7.3.3. Vergleichbarkeit der Labordaten mit Spritzgussdaten

Beim Vergleich der im Spritzgussprozess aufgenommenen Daten mit den offline ermittelten Daten wird deutlich, dass teilweise Übereinstimmungen vorhanden sind, aber kein abgeschlossener Zusammenhang zwischen den Messgrößen vorliegt. Eine gute Übereinstimmung ergibt sich hinsichtlich folgender Erkenntnisse:

- (1) In Bezug auf die Fließfähigkeit bei geringen Temperaturen können die Viskositäten an Messstelle 1 oder die hydraulischen Einspritzdrücke genutzt werden. Hierbei ist eine gute Übereinstimmung mit den minimalen Drehmomenten am Rheometer und den Messknetertests bei hohen Temperaturen (über 140°C Knetkammertemperatur) vorhanden.
- (2) Die Messknetertests bei hohen Temperaturen deuten beim Vergleich der Formmassen auf eine gute Übereinstimmung mit detektierten Härtungseffekten im Spritzgussprozess bei höchsten Temperaturen hin, aber eine direkte Quantifizierung ist nicht möglich.
- (3) Die höchste Reaktivität der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der Temperatur, welche sich im Spritzgussprozess durch die höchsten Härtungseffekte

bei 185°C zeigt, kann mit der DSC, dem Rheometer und dem beschriebenen Drehmomentanstieg am Messkneteter gemessen werden.

Wie in Abschnitt 7.2 beschrieben, können die Rheometerergebnisse aufgrund der messspezifischen Besonderheiten nur eingeschränkt genutzt werden bzw. besitzen keine hohe Aussagefähigkeit. Die Übereinstimmungen und teilweise vorhandenen Korrelationen können keinen spezifischen Materialgrößen zugeordnet werden. Des Weiteren können einige spritzgusstechnische Einflüsse und Besonderheiten nicht über die Labordaten abgebildet werden:

- (1) Die Abhängigkeit der Fließfähigkeit über Temperatur zeigt zwar teilweise eine Übereinstimmung mit dem Verlauf der minimalen Drehmomente am Messkneteter bei unterschiedlichen Knetkammertemperaturen, aber der hohe Aufschmelzeffekt der Formmasse PF1110 kann mit keinem der laboranalytischen Messverfahren detektiert werden.
- (2) Keine Korrelation der Heizratenabhängigkeit am Rheometer mit Spritzgussdaten
- (3) Der Einfluss der am Messkneteter bei unterschiedlichen Knetkammertemperaturen ermittelten, unterschiedlichen Aktivierungsenergien kann im Spritzgussprozess nicht nachgewiesen werden, da nur die Einspritzphase betrachtet wird und in dieser zu geringe Temperaturunterschiede vorhanden sind.
- (4) Der hohe Temperatureinfluss auf die Aktivierungsenergie der Formmasse PF6680 kann somit ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Zusammengefasst ist mit keinem der Messverfahren eine gesamtheitliche Aufnahme des Materialspektrums möglich, aber teilweise können systematische Informationen in Bezug auf das Verhalten im Spritzguss gewonnen werden. Der Zusammenhang zwischen einer höheren Reaktionsenthalpie, der resultierenden höheren Vernetzungsdichte und eines daraus folgenden höheren Tg wird im folgenden Abschnitt aufgezeigt.

7.4. Möglichkeiten der Beurteilung der Bauteilqualität

7.4.1. Ermittlung der thermischen Glasübergänge

Aus diesem Abschnitt können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- (1) T_g ist unabhängig von der Einspritzgeschwindigkeit und der Werkzeugtemperatur.
- (2) Eine steigende Ausgangsmaterialfeuchte führt zu einem geringeren T_g .
- (3) Es sind systematische Formmassen- und Messgeräteunterschiede hinsichtlich der Ermittlung des T_g vorhanden, welche zusätzlich durch das gewählte Auswerteverfahren beeinflusst werden.

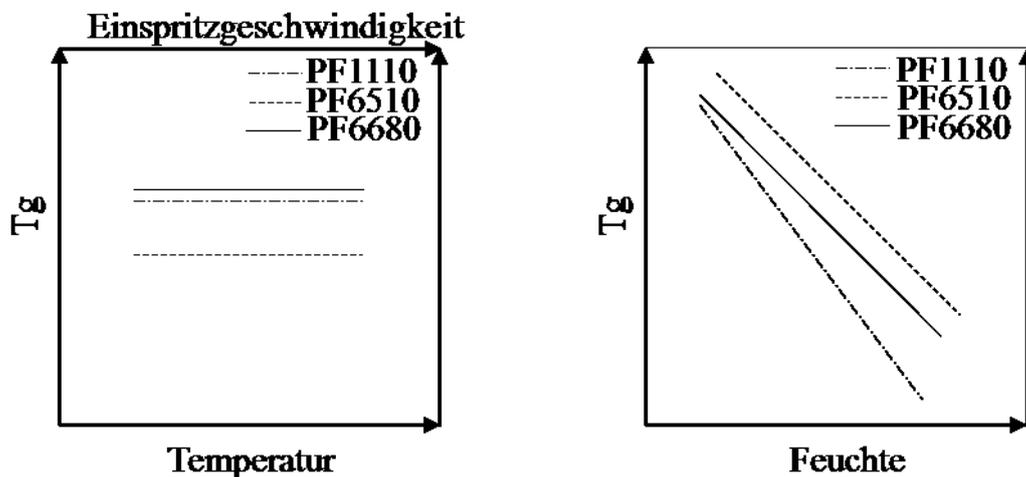


Abbildung 115: Abhängigkeit des T_g von der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Materialfeuchte

Die aufgeführten Aussagen werden auf Basis folgender Diskussionspunkte getroffen:

Im abschließenden Kapitel der Diskussion wird die Eignung der verschiedenen thermischen Analyseverfahren zur Detektion der Bauteilqualität beschrieben. Als Qualitätskriterium wird dabei zunächst auf die thermische Glasübergangstemperatur eingegangen. In Abbildung 116 sind die thermischen Glasübergangstemperaturen der unterschiedlichen Formmassen gemessen in der DSC, der TMA und der DMA, in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit dargestellt. Die thermischen Glasübergänge sind Mittelwerte der angussnah und angussfern entnommenen Proben.

Aus Abbildung 116 wird deutlich, dass die thermischen Glasübergänge nicht von der Einspritzgeschwindigkeit abhängen. Dies bedeutet, dass eventuelle Effekte der beschriebenen Änderungen der Fließfähigkeit und der Materialtemperatur durch die Aushärtephase ausgeglichen werden und somit keinen Einfluss auf die Strukturbildung haben. Des Weiteren kann, insbesondere in der TMA, ein – verglichen mit den anderen Formmassen – geringerer Tg der Formmasse PF6510 ermittelt werden. Dies ist entweder mit einem geringeren Aushärtegrad oder einer geringeren Vernetzungsdichte zu begründen. In Abschnitt 7.4.2 wird detailliert auf die Aushärtegrade eingegangen und es wird deutlich, dass sich diese nicht unterscheiden. Die Formmasse PF6510 zeigt somit eine geringere Vernetzungsdichte und eine geringere thermische Stabilität.

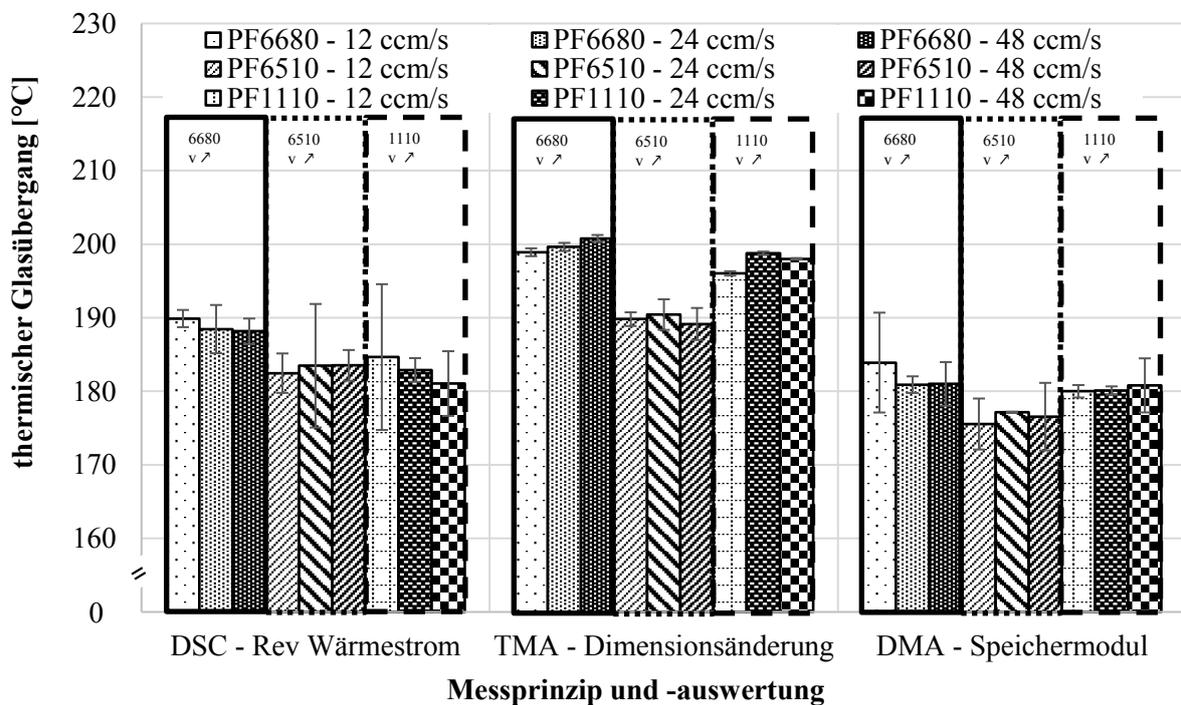


Abbildung 116: Tg der Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit gemessen mit unterschiedlichen Messsystemen

An dieser Stelle werden nicht explizit die Unterschiede zwischen den Messverfahren thematisiert, aber durch Analyse der Standardabweichungen soll kurz auf deren Reproduzierbarkeit eingegangen werden. Die Messungen an der TMA weisen die geringsten Standardabweichungen auf. Bei den DSC-Messungen sind teilweise nur geringe Reproduzierbarkeiten vorhanden, da trotz des angepassten Versuchsdesigns noch Einflussgrößen in der Probenpräparation und in der Auswertung des Tg vorhanden sind. Die nachweisbaren Effekte sind insbesondere bei der Formmasse PF1110 gering. Die DMA-Messungen zeigen aufgrund der geringen Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Bauteilqualität eine hohe Standardabweichung.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden nun anhand der thermischen Glasübergänge in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur diskutiert. Diese sind in Abbildung 117, gemessen in der DSC, der TMA und der DMA, für die drei Formmassen dargestellt. Abbildung 117 kann entnommen werden, dass die thermischen Glasübergänge bei den gewählten Aushärtungszeiten nicht von der Werkzeugtemperatur abhängig sind. Da die Aushärtungszeiten hinsichtlich eines konstanten Tg der Formmasse PF6680, gemessen in der TMA, ausgelegt wurden, war von diesem Zusammenhang auszugehen. Interessant ist die Übertragbarkeit auf die anderen Formmassen, welche somit ein identisches Aushärteverhalten über Temperatur und Zeit aufweisen. Die Formmasse PF6510 zeigt insbesondere in der TMA wiederum die geringsten thermischen Glasübergangstemperaturen. Diese Erkenntnisse sind nur eingeschränkt auf die DSC-Messungen und gar nicht auf die DMA-Messungen übertragbar.

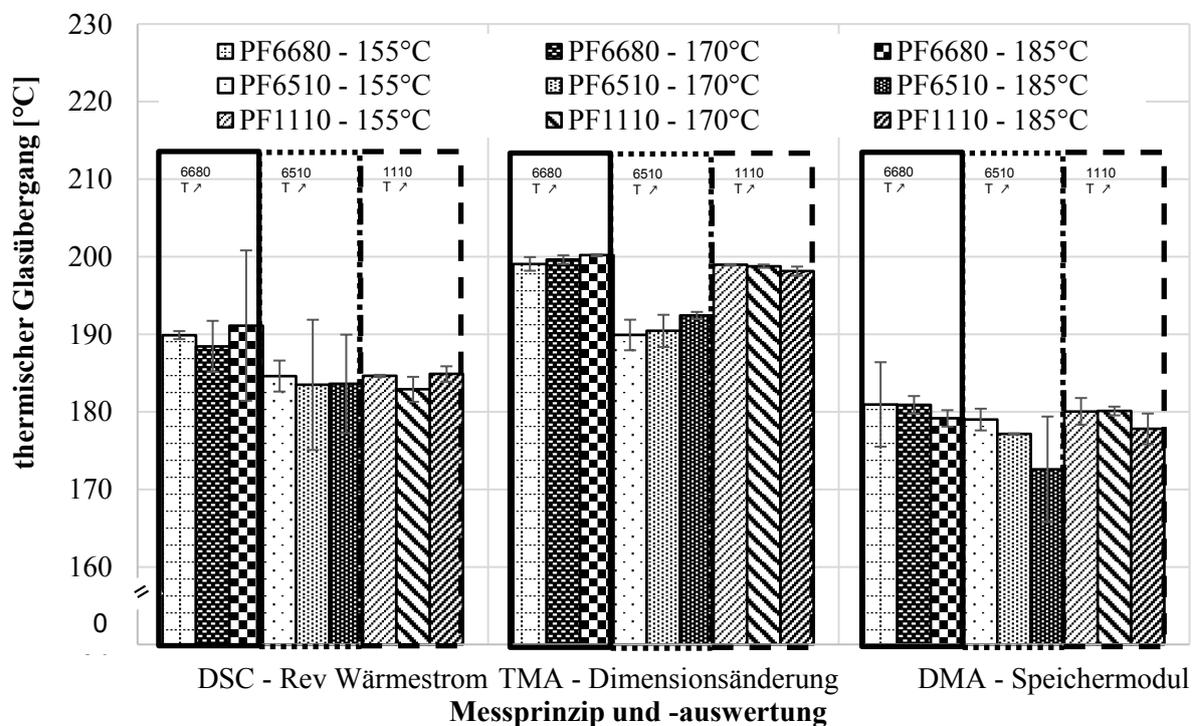


Abbildung 117: Tg der Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur, gemessen mit unterschiedlichen Messsystemen

Bei den DMA-Messungen wird dies mit der Auswertung am Speichermodul begründet. Eine Auswertung am Maximum des Verlustmoduls wird nicht genutzt, da sich diese Temperaturen im Bereich der Nachhärtung befinden und deshalb nicht dem Tg des spritzgussfallenden Bauteils entsprechen. Hinsichtlich der Tg-Messungen in der DSC muss die geringe Ausprägung der thermischen Glasübergangsstufe beachtet werden. Diese ist prinzipiell im ‚Reversing-Signal‘ zu detektieren. Insbesondere bei der Formmasse PF1110 ist dieses Signal trotz der optimierten Versuchsparameter aufgrund des ungünstigen Harz-Füllstoff-

verhältnisses nur schwer zu detektieren und die Auswertegrenzen sind bedienerabhängig. Eine abschließende Aussage zur Eignung der Messmethoden wird zum Ende des Abschnitts getroffen.

Zusätzlich wird an dieser Stelle der Einfluss der Materialfeuchte anhand der thermischen Glasübergangstemperaturen diskutiert. In Abbildung 118 sind die thermischen Glasübergangstemperaturen der Formmassen in Abhängigkeit der Materialfeuchte dargestellt, gemessen in der DSC, der TMA und der DMA

Es wird deutlich, dass eine steigende Materialfeuchte zu einem geringeren T_g führt. Da die Ergebnisse teilweise innerhalb der Standardabweichung liegen, kann der Effekt nicht vollständig statistisch belegt werden. Auf die DMA-Ergebnisse wird aufgrund der beschriebenen Besonderheit hinsichtlich der Auswertung nicht im Detail eingegangen. Bei der Betrachtung des absinkenden T_g der Formmassen mit steigender Materialfeuchte kann bei den zu 55 % gefüllten Formmassen ein gemittelter Abfall um 4,7 % detektiert werden (bei der zu 80 % gefüllten Formmasse um 8,35 %).

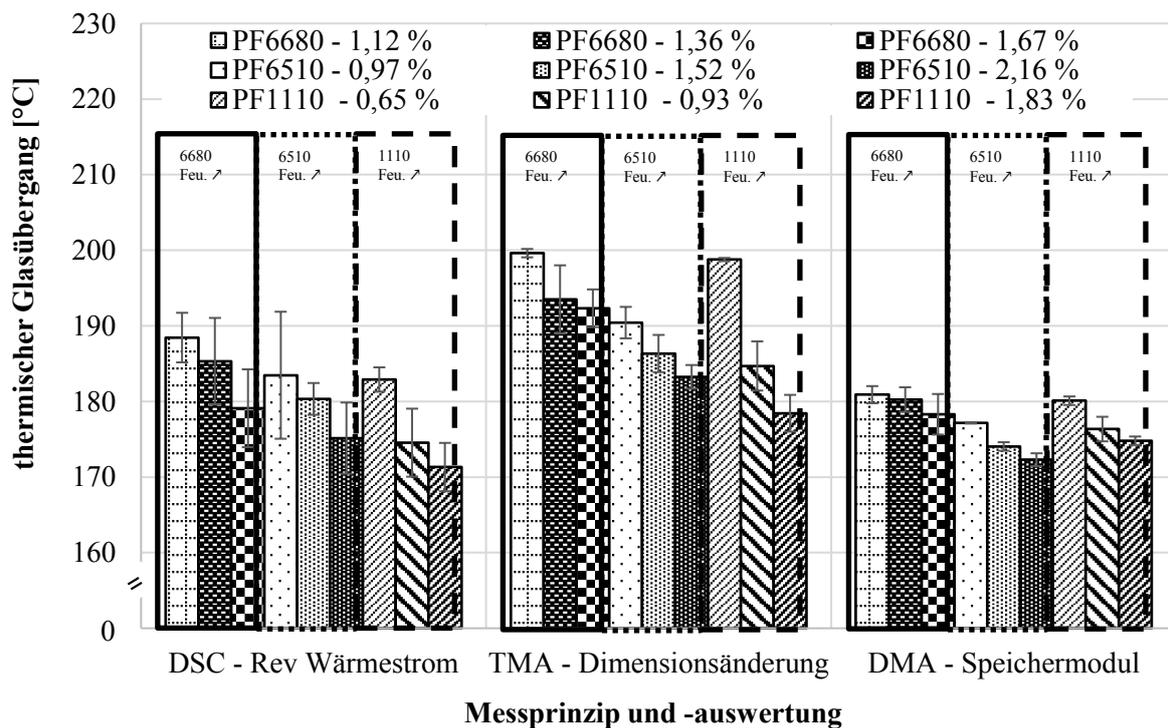


Abbildung 118: T_g der Formmassen in Abhängigkeit der Materialfeuchte, gemessen mit unterschiedlichen Messsystemen

Der beschriebene Zusammenhang deutet auf eine direkte Abhängigkeit des T_g des Harzgehalts von der Materialfeuchte hin. Es wird davon ausgegangen, dass bei einem höheren Feuchteanteil nach der Hydrolyse des Hexa noch ungebundenes Wasser vorliegt. Infolge der Temperaturerhöhung bei der Aushärtung verdampft das ungebundene Wasser und hinterlässt Fehlstellen in der angehärteten

Formmasse. Die Anhäufung an Fehlstellen resultiert in einer Verringerung der thermischen Stabilität und somit in einem geringeren Tg. Eine Blockade der Vernetzungsstellen durch die Wassermoleküle wird ausgeschlossen, da aufgrund der geringeren Anzahl an Vernetzungspunkten und vergleichbaren Materialfeuchten die Formmasse PF6510 größere Effekte im Vergleich zum PF6680 aufweist. Der Wirkmechanismus kann nicht endgültig bewiesen werden und muss über weitere Untersuchungen analysiert werden.

Zusammenfassend kann beschrieben werden, dass ein steigender Wassergehalt zu einer Reduzierung der thermischen Stabilität führt und somit möglichst vermieden werden sollte.

Nachfolgend werden die Unterschiede hinsichtlich der verschiedenen Messverfahren beschrieben und mögliche Erklärungsansätze geliefert. Grundlegend sind die Unterschiede zwischen den Glasübergangstemperaturen aus den verschiedenen Messsystemen als ungeklärte Forschungsfrage zu definieren. In der Literatur wurde an duroplastischen Gießharzsystemen beschrieben, dass in der DMA im Vergleich zur DSC ca. 8 K höhere Glasübergangstemperaturen und in der DMA im Vergleich zur TMA ca. 4 K höhere Glasübergangstemperaturen detektiert werden, wobei die Unterschiede bis zu 15 K betragen können.

In den eigenen Untersuchungen sind die Unterschiede zwischen den Messverfahren nahezu unabhängig von der Formmasse. Des Weiteren werden in der TMA immer größere Glasübergangstemperatur im Vergleich zur DSC und zur DMA ermittelt.

In Bezug auf die DMA sind die Unterschiede nahezu unabhängig von der Formmasse bei ca. 17 K. Der grundlegende Unterschied besteht in der unterschiedlichen Heizrate der Verfahren von 10 K/min (TMA) und 3 K/min (DMA). Da in Vorversuchen allerdings eine Unabhängigkeit des thermischen Glasüberganges von der Heizrate in der TMA detektiert werden konnte, kann dies nicht als alleiniger Grund definiert werden. Ein weiterer Unterschied besteht in der Probengröße, welche während der Messung homogen temperiert werden muss. Die DMA-Probe mit 1400 mm³ benötigt dabei wesentlich mehr Zeit zur Durchwärmung als die TMA-Probe mit 64 mm³. Dies würde zu einem höheren Tg in der DMA aufgrund des zeitlich verzögerten Effektes führen. Es liegt der gegenteilige Effekt vor, da die Auswertung des Tg in Abhängigkeit der Nachhärtung des Probekörpers beachtet werden muss. Während in der TMA (Onset-Temperatur) die Dimensionsänderung nahezu unabhängig von der Nachhärtung verläuft, kommt es in der DMA (halbe Höhe) am Speichermodul zu einem Anstieg nach Durchlaufen des Tg durch die Nachhärtung. Aufgrund dieses Anstiegs verschiebt sich die untere Auswertegrenze zu höheren Temperaturen und somit ebenfalls der Tg

zu höheren Werten. Ein Vergleich der unterschiedlichen Auswertemethoden in der DMA wird an dieser Stelle nicht durchgeführt bzw. bereits im oberen Abschnitt begründet.

In der MDSC sind die Heizraten mit 2 K/min noch geringer, um eine hinreichend große Anzahl an Schwingungen im Bereich des Tg zu gewährleisten. Hinsichtlich der Auswertung kann mit der MDSC eine Trennung von der Nachhärtung durch Detektion des Tg im ‚Reversing-Signal‘ vorgenommen werden. Der Grund für die Verschiebung zu geringeren Temperaturen im Vergleich zur TMA ist in diesem Zusammenhang die unterschiedliche Einwaagemenge, welche wiederum homogen temperiert werden muss. Diese liegt in der TMA bei ca. 150–200 mg und in der MDSC bei 10 mg, wodurch der beschriebene Effekt der zeitlichen Verschiebung eintritt.

Zusammengefasst können die Literaturangaben nicht bestätigt werden, da bei den duroplastischen Spritzgussmassen die beschriebenen zusätzlichen Effekte und Besonderheiten im Vergleich zu den thermoplastischen Kunststoffen vorliegen. Zur Beurteilung des Tg duroplastischer Formmassen ist die Angabe des Messverfahrens zwingend notwendig. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen bei der zukünftigen Beurteilung der thermischen Glasübergangstemperaturen helfen.

In dem folgenden Abschnitt wird die Korrelation des thermischen Glasüberganges mit dem tatsächlich messbaren Aushärtegrad durchgeführt, welche bisher nur indirekt aus den theoretischen Materialzuständen nach dem Verarbeitungsprozess abgeleitet wurde.

7.4.2. Ermittlung der thermischen Aushärtegrade

Aus diesem Abschnitt können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- (1) Die Aushärtegrade liegen bei ca. 85 % bei den zu 55 % gefüllten Formmassen und bei ca. 75 % bei der zu 80 % gefüllten Formmasse; es ist kaum eine Abhängigkeit von den Versuchsparametern vorhanden.
- (2) Mit höherer Materialfeuchte kommt es zu einem Abfall des Aushärtegrades.
- (3) Die thermischen Aushärtegrade korrelieren mit den thermischen Glasübergängen und es liegen alle Korrelationskoeffizienten über 0,76.

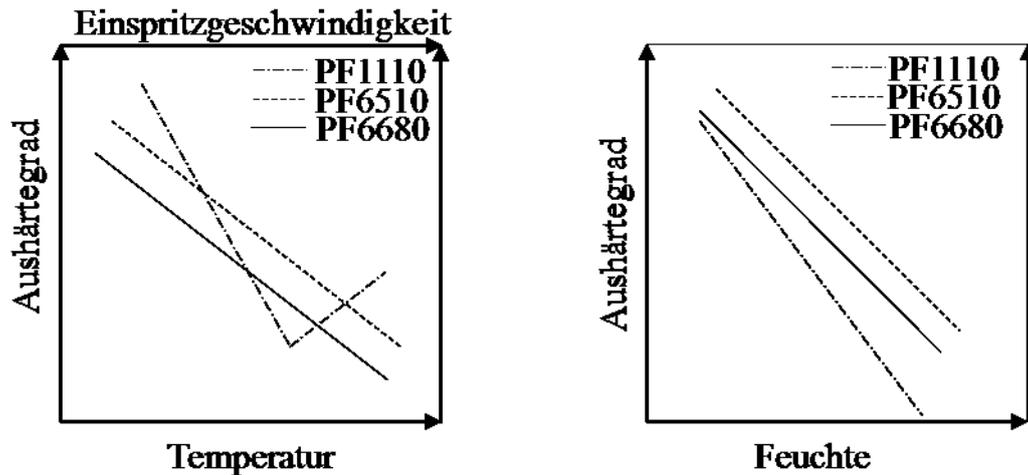


Abbildung 119: Abhängigkeit des Aushärtegrades von der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Materialfeuchte

Die aufgeführten Aussagen werden auf Basis folgender Diskussionspunkte getroffen:

In Abbildung 120 sind zunächst die thermischen Aushärtegrade dargestellt, ermittelt aus den Reaktionsenthalpien der DSC für die Ausgangsformmassen und der MDSC (Nonreversing-Signal) für die Spritzgussbauteile.

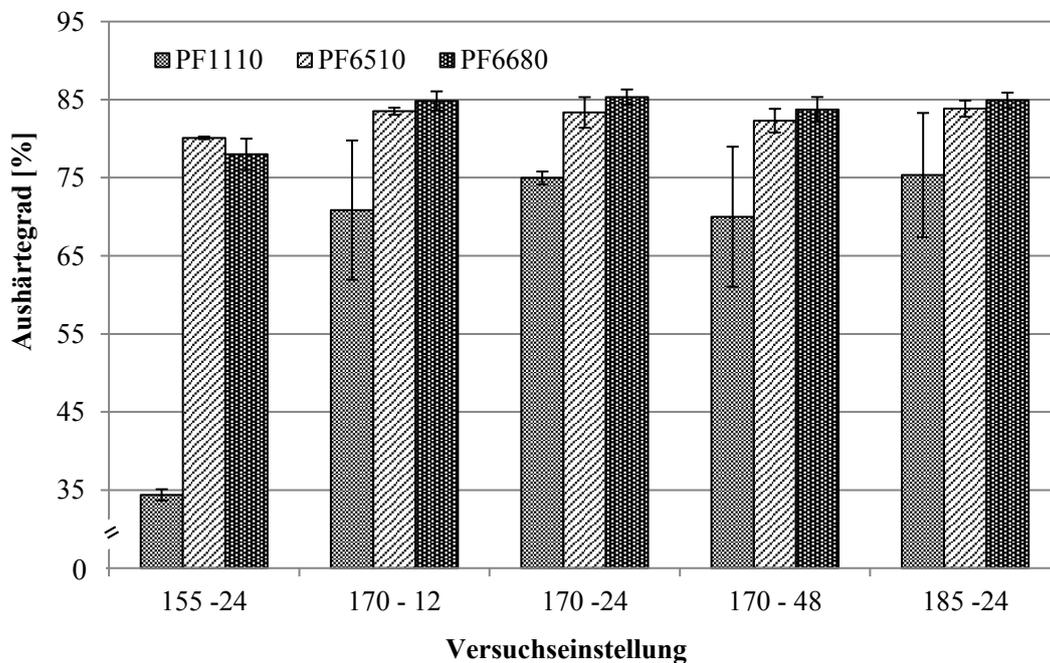


Abbildung 120: Aushärtegrad aus der DSC in Abhängigkeit der Versuchseinstellung und der Formmasse

In den Ergebnissen wird deutlich, dass die thermischen Aushärtegrade nahezu unabhängig von den Versuchsparameter sind, ausgenommen der Ergebnisse bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C. Unterschiede zwischen den Formmassen ergeben sich nur in Abhängigkeit des Harzgehalts, wobei ein geringerer Harzgehalt einen geringeren Tg zu Folge hat. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C. Der geringere Aushärtegrad resultiert aus den sterischen Behinderungen über die Bauteildicke, wodurch die reaktionsfähigen Gruppen nicht miteinander verknüpft werden können. Dieser Effekt wirkt sich bei der niedrigeren Anzahl vorhandener reaktionsfähiger Gruppen stärker aus.

Bei konstanten Prozessparametern ergibt sich dennoch eine Korrelation des Tg mit dem thermischen Aushärtegrad. Somit können die Auswirkungen von unterschiedlichen Formmassenzuständen, in diesem Zusammenhang wiederum der absoluten Materialfeuchte, untersucht werden. In Abbildung 121 sind die thermischen Aushärtegrade der verschiedenen Formmassen in Abhängigkeit der Feuchte aufgetragen und in Tabelle 12 die Korrelationskoeffizienten mit den thermischen Glasübergängen angegeben.

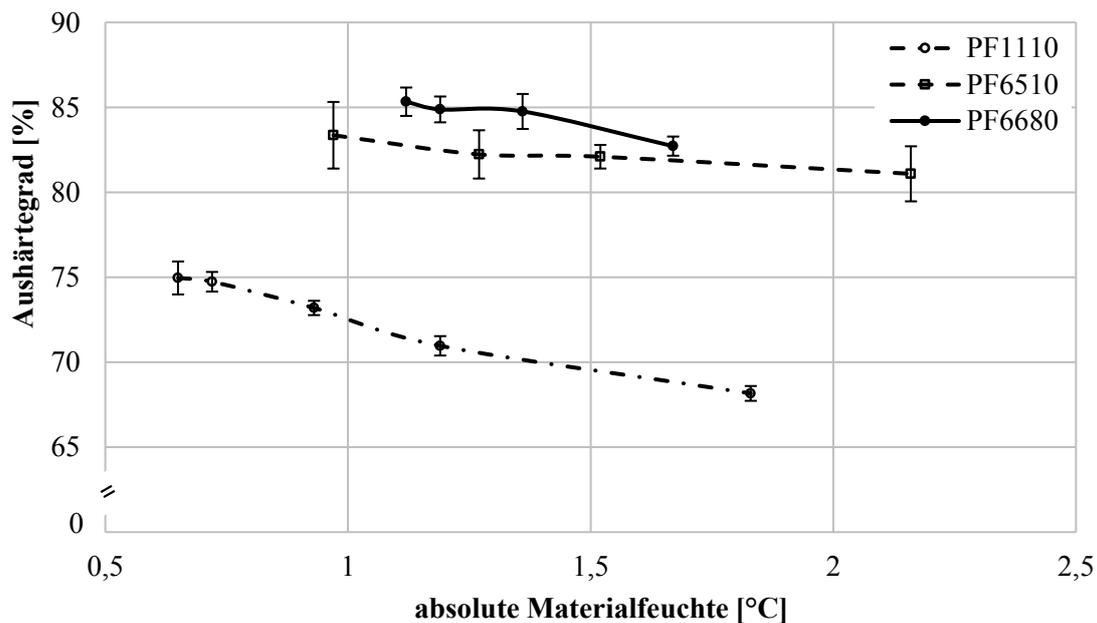


Abbildung 121: Aushärtegrad aus der DSC in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte und der Formmasse

Bei der Betrachtung der thermischen Aushärtegrade in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte wird deutlich, dass diese mit höherer Materialfeuchte abnehmen. Der Effekt der Abnahme ist dabei mit geringerem Harzgehalt höher. Die möglichen Begründungen hierfür sind identisch zu den bereits aufgeführten hinsichtlich des Einflusses der absoluten Materialfeuchte auf den Tg. Wie bereits beschrieben, sind in Tabelle 12 die Korrelationskoeffizienten zwischen den thermischen Glasübergängen und den ermittelten Aushärtegraden aufgeführt.

Tabelle 12: Korrelationskoeffizienten des Tg (gemessen mit unterschiedlichen Messsystemen) zum Aushärtegrad in Abhängigkeit der Materialfeuchte

Korrelationskoeffizienten zum Aushärtegrad in Abhängigkeit der Materialfeuchte	Tg aus DSC-Re- vWärmestrom	Tg aus TMA-Di- mensionsände- rung	Tg aus DMA- Speichermodul
PF1110	0,88	0,90	0,88
PF6510	0,76	0,99	0,87
PF6680	0,80	0,84	0,91

Es wird deutlich, dass mit steigendem Feuchtegehalt unabhängig von der verwendeten duroplastischen Formmasse und unabhängig vom Analyseverfahren jeweils hohe Korrelationskoeffizienten zwischen den beiden Kenngrößen vorliegen.

Eine zuverlässige Beurteilung des Zustands der Aushärtung in Abhängigkeit des Formmassenzustands über den Tg ist somit möglich und als sinnvoll zu beurteilen. Aufgrund der einfachen Messmethodik und Probenpräparation sollte die Bestimmung der Tg über die TMA erfolgen.

7.4.3. Ermittlung der mechanischen Eigenschaften

In den vorgestellten Untersuchungen wurde eine Vielzahl an komplexen Zusammenhängen aufgezeigt und Einschränkungen zu geschlossenen Ursache-Wirkungsbeziehungen wurden beschrieben. Trotz dieses komplexen, von mehreren Parametern abhängigen und sich bedingenden Verarbeitungsverhaltens ist eine reproduzierbare Fertigung von phenolgebundenen Kunststoffbauteilen mit sehr hohen mechanischen Eigenschaften möglich. Unter anderem wird teilweise kontrovers über den Einfluss der Werkzeugtemperatur und die Notwendigkeit von geringsten Temperaturtoleranzen zur Herstellung duroplastischer Hochleistungsbauteile diskutiert. In Abbildung 122 sind deshalb die Abhängigkeiten der Biegefestigkeiten von der Werkzeugtemperatur dargestellt. Die einzige Variationsgröße neben der Werkzeugtemperatur ist eine angepasste Härtezeit.

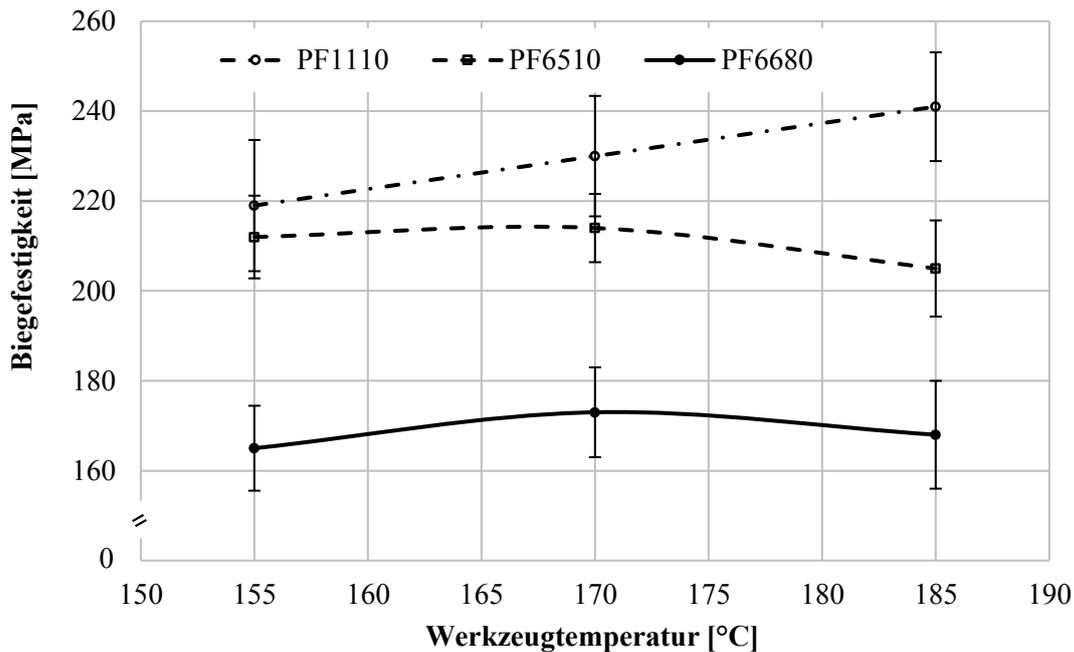


Abbildung 122: Biegefestigkeiten der duroplastischen Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur

In Abbildung 122 wird deutlich, dass kaum eine Abhängigkeit der Biegefestigkeit von der Werkzeugtemperatur bei den untersuchten duroplastischen Formmassen vorliegt. Es sind formmassenspezifische Unterschiede infolge der verschiedenen Harzansätze und Füllstoffgehalten vorhanden, ebenso wie Unterschiede zu den Datenblattwerten detektierbar sind. Diese Unterschiede wurden bereits durch die ungünstige Entformung und die eventuelle Beeinflussung der mechanischen Prüfung durch die Fließwegmarkierungen begründet. Trotz dieser ungünstigen Bedingungen sind nahezu konstante, einfache Standardabweichungen von ca. 10 MPa vorhanden. Diese Standardabweichungen sind auf alle Versuchspunkte in Abhängigkeit von der jeweiligen Formmasse und der Werkzeugtemperatur zu übertragen. In den Mittelwerten zeigt ausschließlich die Formmasse PF1110 einen leichten Anstieg der Biegefestigkeit mit steigender Werkzeugtemperatur, welcher allerdings innerhalb der Standardabweichung liegt. Eine reproduzierbare Bauteilfertigung ist somit, auch bei der für die Ermittlung der mechanischen Parameter ungünstigen Fließspirale, möglich. Bei angepasster Heizzeit und einem somit nahezu identischen Aushärtegrad kann deshalb von einer homogenen und zuverlässigen Bauteilfertigung ausgegangen werden.

Die Erkenntnisse der quasistatischen Biegeprüfung werden abschließend noch mit den Ergebnissen der ‚dynamischen‘ Schlagzähigkeitsprüfung verglichen. Hierfür sind in Abbildung 123 die Schlagzähigkeiten der untersuchten Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur dargestellt.

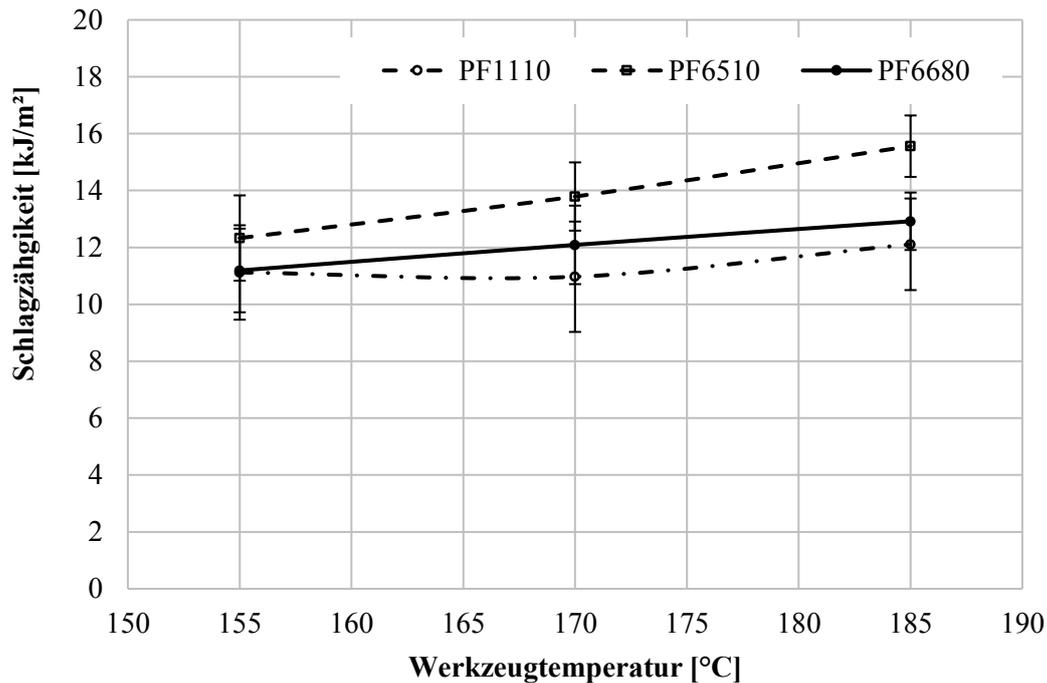


Abbildung 123: Schlagzähigkeiten der duroplastischen Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur

Es wird auch in Abbildung 123 deutlich, dass kaum Abhängigkeiten der Schlagzähigkeiten von den Werkzeugtemperaturen vorliegen. Die Problematik der ungünstigen geometrischen Verhältnisse ist mithin auf die Schlagzähigkeitsprüfung zu übertragen. Die Standardabweichungen liegen dennoch nur bei ca. 1 kJ/m^2 und sind wiederum auf alle Werkzeugtemperaturen und Formmassen übertragbar. Ausschließlich die Formmasse PF6510 zeigt einen Anstieg der Schlagzähigkeit mit steigender Werkzeugtemperatur, welcher minimal außerhalb der einfachen Standardabweichung liegt. Bei einer höheren Stichprobenanzahl ist dieser Unterschied wahrscheinlich nicht mehr vorhanden. Zusammengefasst ist die Aussage zulässig, dass die Schlagzähigkeiten der Formmassen bei angepasster Heizzeit nahezu unabhängig von der Werkzeugtemperatur sind.

Dennoch ist die Homogenität der Werkzeugtemperatur aufgrund der konstanten Heizzeiten in einem Versuchswerkzeug für die zuverlässige Fertigung von duroplastischen Hochleistungsbauteilen von Bedeutung. Des Weiteren kann es bei zu starken Abweichungen zu unterschiedlichen Schwindungen und somit zum Bauteilverzug kommen. Dennoch zeigen die Ergebnisse der mechanischen Prüfung, dass eine gewisse Robustheit der Strukturbildung bei den hochgefüllten Phenol-Formaldehydharzen vorliegt. Die Haupteinflussgröße auf den Verarbeitungsprozess und die Bauteilfertigung stellt die Materialfeuchte dar. Wie aufgezeigt, hat diese ebenfalls einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, die

Aushärtegrade, die T_g und somit die gesamte Strukturbildung. Bei konstanter Materialfeuchte, wie in den durchgeführten Versuchen angewandt, ist die beschriebene Robustheit vorhanden. In der Fertigung muss somit die Materialfeuchte kontrolliert und die Phenol-Formaldehydharze müssen ggf. konditioniert werden. Um das volle Werkstoffpotenzial nutzen zu können, müssen die in der Arbeit beschriebenen Einflussgrößen auf den Prozess, das Material, die Strukturbildung, die Prozesskontrolle und die Formfüllsimulation beachtet bzw. optimiert werden. Des Weiteren ist auch in der Forschung an diesen Werkstoffsystemen auf einen konstanten Feuchtegehalt zu achten, da es ansonsten zu Fehlinterpretationen von Prozessschwankungen oder Bauteilfertigungen kommen kann. Dieser Grundsatz ist auf alle hydrophilen Kunststoffe zu übertragen. Trotz einer Vielzahl an Veröffentlichungen zu dieser Thematik ergeben sich immer wieder neue Fragestellungen.

8. Zusammenfassung

Die Analyse des Einflusses der Materialfeuchte auf die Fließfähigkeit und die Reaktivität der duroplastischen Formmasse führt bei den laboranalytischen Untersuchungen nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Hinsichtlich der Fließfähigkeit konnte am Messknetter mit einer höheren Materialfeuchte ein geringeres Drehmoment und somit eine höhere Fließfähigkeit detektiert werden. Hingegen ergab die Analyse der Höhe der minimalen Drehmomente bzw. der errechneten komplexen Viskositäten am Platte-Platte-Rheometer eine geringere Fließfähigkeit mit höherer Materialfeuchte. Aufgrund der Erkenntnisse aus dem Spritzgussprozess können die gemessenen Drehmomente am Rheometer als fehlerbehaftet eingeschätzt werden. Die Begründung liegt in den beschriebenen Effekten der Polykondensation. Aus diesem Grund können auch keine zuverlässigen Aussagen zum viskoelastischen Verhalten getroffen werden. Für die Detektion des Einflusses der Materialfeuchte auf die Fließfähigkeit eignet sich der Messknetter somit am besten. Dabei muss allerdings die unterschiedliche Schererwärmung infolge der Materialfeuchte bei unterschiedlichen Knetkammertemperaturen beachtet werden. Diese verfälscht insbesondere die Auswertung der Verweilzeit und somit die Aussagefähigkeit hinsichtlich der Reaktivität der Messknettermessungen. Die Verweilzeit suggeriert eine geringere Reaktivität mit höherer Materialfeuchte. Bei der Berechnung der Aktivierungsenergien aus den Verweilzeiten und den dazugehörigen ‚Massetemperaturen‘ können eine Verringerung der notwendigen Aktivierungsenergie mit höherer Materialfeuchte und somit eine höhere Reaktivität detektiert werden. Die Ergebnisse in der DSC zeigen einen späteren Reaktionsbeginn, eine sinkende Reaktionsenthalpie und eine geringere Reaktionszeit mit höherer Feuchte, wobei sich alle Effekte bei höherem Messumgebungsdruck verstärken. Zusammengefasst resultieren aus einer höheren Materialfeuchte eine höhere Fließfähigkeit und eine höhere Reaktivität. Die standardanalytischen Messverfahren liefern keine eindeutigen Aussagen zur Detektion von Formmassenunterschieden und deren Prozessauswirkungen.

Dennoch kann das Verhalten unterschiedlicher Formmassen mit laboranalytischen Methoden untersucht werden. Dies bestätigen die Drehmomentverläufe über Temperatur am Messknetter. Die zu 55 % gefüllten Formmassen zeigen einen parallelen Verlauf der minimalen Drehmomente über Temperatur, wobei die Formmasse PF6680 konstant geringere Fließwiderstände aufweist. Bei der zu 80 % gefüllten Formmasse PF1110 ergibt sich trotz der ähnlichen Harzzusammensetzung wie bei PF6510 ein abweichender Verlauf der minimalen Drehmomente über die Temperatur. Die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen haben somit einen großen Einfluss auf das gemessene minimale Drehmoment im Messknetter. Des Weiteren muss die Schererwärmung beachtet werden, welche in unterschiedlichen Massetemperaturen resultiert und die Verweilzeiten beeinflusst.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien in Abhängigkeit der Massetemperaturen am Messknetter zeigt zuverlässige Ergebnisse und ermöglicht Rückschlüsse auf die Reaktivität unter den gegebenen Bedingungen. Die Ermittlung der Reaktivität mittels DSC ist hingegen aufgrund der vorhandenen Kondensationseffekte schwierig. Die Trennung der Reaktionsexothermie von der Reaktionsendothermie kann mit höheren Messumgebungsdrücken umgesetzt werden. Eine absolute Auswertung der Enthalpien ist nicht zielführend, da gerätetechnische Effekte zu einer Basislinienkrümmung führen, welche die quantitative Auswertung verfälscht. Relativ zueinander können mit steigendem Umgebungsdruck höhere Reaktionsenthalpien detektiert werden. Die durch Überlagerung fehlerbehafteten Reaktionsenthalpien aus der klassischen DSC können trotzdem quantitativ genutzt werden. Zusammengefasst kann mit den vorhandenen Messverfahren eine Werkstoffcharakterisierung, aber keine Korrelation zu den Spritzgussparametern durchgeführt werden.

Bei den Untersuchungen an der Spritzgussmaschine konnten reproduzierbare Zusammenhänge aufgezeigt und Korrelationen aufgestellt werden. Aus einer höheren Materialfeuchte resultiert eine höhere Fließfähigkeit der Formmasse in der Einspritzphase. Diese höhere Fließfähigkeit führt zu einem erhöhten Rückfluss über die Schneckengänge und somit zu einer geringeren Fließweglänge in der Fließspirale. Der erhöhte Rückfluss wiederum führt zu mehr aufgeschmolzenem Material im Zylinder und dieses resultiert in einem höheren notwendigen Drehmoment in der Plastifizierphase. Dieses kann über den Hydraulikdifferenzdruck aufgenommen werden und steht der Spritzgussmaschine somit als Parameter für eine Prozessregelung zur Verfügung. Zusätzlich ergeben sich Abhängigkeiten des Rückflusses von der Werkzeugtemperatur und der Einspritzgeschwindigkeit. Bei höherer Werkzeugtemperatur und schnellerer Einspritzgeschwindigkeit ist aufgrund der höheren Formmassentemperatur eine höhere Fließfähigkeit im Werkzeug und somit ein geringerer rheologischer Widerstand vorhanden. Dies führt zu geringeren Rückflüssen und einer besseren Formfüllbarkeit. Die ermittelten Rückflüsse korrelieren mit dem Plastifizierdrehmoment.

Die rheologischen Widerstände zeigen sich in den Einspritzhydraulikdrücken und den scheinbaren Viskositäten an der Messstelle 1. Des Weiteren konnten systematische Zusammenhänge in Abhängigkeit der Prozessparameter, der absoluten Materialfeuchte und der jeweiligen duroplastischen Formmasse aufgezeigt werden. Abhängig von den Variationsparametern liegen scheinbare Viskositäten zwischen 10 Pas und 250 Pas vor. Über den Fließweg verringert sich die scheinbare Viskosität aller Formmassen. Die zu 80 % gefüllte Formmasse zeigt trotz ähnlicher Harzansätze den größten Aufschmelzeffekt, woraus ein möglicher Zusammenhang zwischen Füllstoffgehalt und Viskositätsveränderung über den Fließweg aufgestellt werden kann. Dieser Zusammenhang kann ebenfalls in Bezug auf den Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit aufgestellt werden. Dabei zeigen die zu 50 % gefüllten Formmassen mit steigender Einspritzgeschwindigkeit einen

Abfall der scheinbaren Viskosität über alle Messpunkte. Bei der zu 80 % gefüllten Formmasse hingegen ist nur an Messstelle 1 die beschriebene Tendenz vorhanden, anschließend wirkt sich die geringere Zeit zur Wärmeleitung auf die Viskositätsverhältnisse aus. Hinsichtlich des Einflusses der Werkzeugtemperatur sind ebenfalls systematische Tendenzen vorhanden. Eine höhere Werkzeugtemperatur führt bei allen Formmassen zu einer niedrigeren scheinbaren Viskosität an den Messstellen 1 und 2. An der Messstrecke 3 sind insbesondere bei einer Werkzeugtemperatur von 185°C erste Härtungseffekte vorhanden, welche in einer Viskositäts-erhöhung resultieren. Das Aufschmelzvermögen über den Fließweg hängt von der Werkzeugtemperatur, der Höhe der scheinbaren Viskosität und somit von der wirkenden Werkstoffscherung ab. Des Weiteren scheint hinsichtlich des Einflusses der Werkzeugtemperatur die Harz-Härter-Zusammensetzung von besonderer Bedeutung, da der Einfluss der Temperatur auf die scheinbare Viskosität der Formmasse PF6680 wesentlich geringer ist als bei den beiden vom Harzansatz ähnlichen Formmassen. Des Weiteren können signifikante Einflüsse der absoluten Materialfeuchte auf die scheinbaren Viskositäten detektiert werden. An nahezu allen Messpunkten kommt es, unabhängig von der Formmasse, mit einem steigenden absoluten Wasseranteil zu einer Verringerung der scheinbaren Viskosität. Die Aufschmelzeffekte sind dabei bei den zu 50 % gefüllten Formmassen wiederum geringer und die Viskositätsunterschiede in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte über den Fließweg konstant. Bei der zu 80 % gefüllten Formmasse ist der viskositätsreduzierende Effekt der Feuchte wesentlich höher und es liegen teilweise Minimalviskositäten vor. Die Verringerung der scheinbaren Viskosität kann als vom vorhandenen Harzgehalt abhängig bezeichnet werden.

Die Fließfähigkeit der duroplastischen Formmassen hat ebenfalls direkten Einfluss auf die Temperaturentwicklung des Materials während der Formfüllung im Werkzeug. Grundlegend ist die Formmassentemperatur während der Einspritzphase, äquivalent zur Scherrate, nicht konstant. Die Formmassen mit gleichen Harzansätzen zeigen identische Temperaturverläufe, wobei der feuchtigkeitsreduzierende Einfluss auf die Formmassentemperatur bei der zu 80 % gefüllten Formmasse höher ist. Bei allen Werkzeugtemperaturen kann ein Erwärmungspeak detektiert werden. Dieser Effekt ist bei 155°C Werkzeugtemperatur und der höchsten Einspritzgeschwindigkeit von 48 ccm/s am größten. In Abhängigkeit der weiteren Variationsparameter ist kein Unterschied zu detektieren. Es wird somit deutlich, dass zumindest in der Randschicht durch Wärmeleitung und vor allem durch die Schererwärmung in der Einspritzphase eine Formmassentemperatur über der Werkzeugtemperatur entsteht. Bei der Formmasse mit dem abweichenden Harzansatz kann dieser Effekt nur bei 155°C Werkzeugtemperatur und der höchsten Einspritzgeschwindigkeit von 48 ccm/s detektiert werden. Sonst sind ausschließlich ein Temperaturabfall und somit eine geringere Formmassentemperatur zu detektieren. Dies ist durch eine geringere Schererwärmung aufgrund der

geringeren Viskosität zu begründen. Die Erkenntnis kann auf die Wirkung der Materialfeuchte übertragen werden, da aus einer höheren Materialfeuchte aufgrund der geringeren Schererwärmung eine größere negative Temperaturdifferenz resultiert.

Abschließend zu den Untersuchungen des Spritzgussprozesses soll noch einmal auf die Zusammenhänge zwischen Spritzgussdaten und laboranalytisch ermittelten Daten eingegangen werden. In den Untersuchungen konnte kein direkter Vergleich bzw. keine direkte Einflussgröße zwischen den Messverfahren ermittelt werden, mit welchem bzw. welcher eine zuverlässige Eignung hinsichtlich des Spritzgussprozesses möglich ist. Durch die Vielzahl an sich bedingenden Abhängigkeiten ist wahrscheinlich eine vergleichende und möglichst prozessnahe vergleichende Prüfung der duroplastischen Formmassen die beste Möglichkeit zur Qualitätsprüfung. Trotz der Vielzahl an Abhängigkeiten und Einflussgrößen konnte durch die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften aufgezeigt werden, dass eine reproduzierbare Fertigung von thermisch und mechanisch hochbelastbaren Bauteilen möglich ist und der Spritzgussprozess eine Robustheit ausweist.

Unter anderem konnten hinsichtlich der thermischen Glasübergänge keine Abhängigkeiten von den Prozessparametern detektiert werden. Die thermischen Glasübergänge sind ausschließlich von der verwendeten duroplastischen Formmasse und den jeweiligen absoluten Wasseranteilen abhängig. Eine Erhöhung der Wasseranteile führte dabei zu einer Reduktion des Tg durch eine Behinderung der Netzwerkbildung. Des Weiteren liegt der in der TMA gemessene Tg über jenem, der in der DSC und der DMA ermittelt wurde. Dabei ist die Auswertung am Speichermodul in der DMA aufgrund der Nachhärtungseffekte jedoch als fehlerbehaftet zu betrachten und in der DSC, insbesondere beim höchsten Füllstoffgehalt, liegt trotz Parameteroptimierung eine geringe Auflösung vor. Da Ergebnisse der TMA auch die höchste Reproduzierbarkeit aufweisen, sollte diese in zukünftigen Untersuchungen zur Bestimmung des Tg genutzt werden.

Die Ergebnisse des Tg korrelieren mit denen der thermischen Aushärtegrade, welche in der DSC über das Verhältnis der Reaktionsenthalpien errechnet wurden. Die Aushärtegrade sind nahezu unabhängig von den Prozessparametern und liegen bei ca. 85 %. Ausschließlich bei einer Werkzeugtemperatur von 155°C und ergibt sich bei den zu 55 % gefüllten Formmassen eine Verringerung des Aushärtegrades um 5 % und bei der Formmasse PF1110 um 35 %. Die absoluten Werte sind hierbei zu hinterfragen, aber die sterischen Behinderungen resultieren wahrscheinlich in einer eingefrorenen Reaktion. Des Weiteren kann mit einer höheren absoluten Materialfeuchte ein geringerer Aushärtegrad detektiert werden. Diese Verringerung wirkt sich auf den geringsten Harz-Härteranteil am größten aus und die Korrelation mit Tg liefert hohe Korrelationskoeffizienten.

9. Ausblick

Wie beschrieben, kann mit den derzeitigen laboranalytischen Messverfahren keine zuverlässige Trennung des Fließ-Härtungsverhaltens in einer Messung durchgeführt werden. Zusätzlich sind nur teilweise Korrelationen zum Spritzgussprozess möglich. Aufgrund dessen sollen in weiterführenden Untersuchungen Messungen an einem Hochdruckkapillarrheometer durchgeführt werden. Hierbei können u. a. spritzgussnähere Scherratenbereiche abgedeckt werden. Die Besonderheiten hinsichtlich des begrenzten Viskositätsmessbereiches und des Einflusses der Probendurchwärmung im Zylinder sollen ebenso untersucht werden. Schlussendlich dienen alle Untersuchungen der Verifizierung und Weiterentwicklung eines an der TU Chemnitz entwickelten Prüfgerätes, welches prozessnahe Daten aufnehmen und hinsichtlich Fließfähigkeit und Reaktivität getrennte Aussagen liefern kann.

Des Weiteren soll die Datenaufnahme im Spritzgussprozess weiter verbessert werden. Unter anderem soll die wahre Massetemperatur über einen IR-Temperatursensor ermittelt werden, um die Wärmekapazitätseffekte der derzeitigen Temperaturmessung zu eliminieren. Mit diesem Wissen können der scheinbaren Viskosität anschließend zuverlässige Massetemperaturen zugeordnet werden. Zusätzlich befindet sich ein Einpunktsensor zur Detektion der Fließfähigkeit in der Entwicklungsphase, mit diesem soll eine einfachere Messung der Fließfähigkeit, auch in der Plastifizierung, ermöglicht werden. Durch Nutzung einer Ultraschallmessung sollen weitere Informationen auch über die Aushärtephase gewonnen werden.

Anschließend können zuverlässige Regelalgorithmen entworfen und steuerungstechnisch in den Prozess bzw. die Prozesssteuerung übernommen werden. Mit der vorliegenden Arbeit konnte ein erster Schritt in diese Richtung getan und der Zusammenhang des Rückflusses in Abhängigkeit des Schneckendrehmoments aufgezeigt werden. Mögliche Regelgrößen sind hierbei die Einspritzgeschwindigkeit oder die Werkzeugtemperatur, mit welcher ein Rückfluss auch bei einer Veränderung der duroplastischen Formmasse konstant gehalten werden könnte. Vereinfacht kann auch das Dosiervolumen bei einem Anstieg des Plastifizierdrehmoments erhöht werden, um den höheren Rückfluss zu kompensieren.

In den durchgeführten Untersuchungen wurden verschiedene Chargen genutzt, deren Inhaltstoffe im Detail nicht bekannt waren. Mit diesen sollte der Nachweis der Sensitivität der Messverfahren auf Formmassenunterschiede erbracht werden. Sowohl in den laboranalytischen Untersuchungen als auch in den Untersuchungen an der Spritzgussmaschine wurden keine Unterschiede detektiert. Da allerdings die erzwungenen Formmassenunterschiede hinsichtlich der absoluten Material-

feuchte zu messbaren Differenzen führten, wird dies auf nicht vorhandene Chargenschwankungen zurückgeführt. Des Weiteren sind die duroplastischen Formmassen ein Vielstoffgemisch und unterscheiden sich niemals in nur einer Substanz bzw. in deren Anteil. Mit den Ergebnissen der kommerziellen Formmassen können somit nur eingeschränkt allgemeingültige Zusammenhänge definiert werden. In einem zukünftigen Ansatz wird versucht, dies über Modellformmassen zu ermöglichen.

Abschließend muss noch die Notwendigkeit der Verbesserung der Formfüllsimulation genannt werden. Hierbei sind zwei Ansatzpunkte zu beachten: die zuverlässige und aussagefähige Materialdatenermittlung sowie die Anpassung der mathematischen Modelle für die Spritzgussimulation. In den Ergebnissen wurde beschrieben, dass unter bestimmten Prozess- und Formmassenbedingungen ein Wandgleiten auftritt. Die Bildung des unverdichteten Bereiches konnte in den Untersuchungen, wahrscheinlich aufgrund der geometrischen Besonderheiten, nicht nachgewiesen werden. Dennoch müssen beide Faktoren in der Formfüllsimulation Beachtung finden.

Literatur- und Normenverzeichnis

A Literatur

- [ALL93] Allen, K.: Standard Method for Testing Flow Characteristics of Thermoset Materials, *Firmenschrift Brabender*, S. 1-23, Duisburg, 1993
- [Aur00] Aurich, T.: *Spritzgießen und resultierende Verbundeigenschaften von flachsfaserverstärktem Polypropylen*, TU Chemnitz, Dissertation, 2000
- [Arb15] Arburg: Einführung in das Spritzgießen von Duroplasten, *Firmenschrift*, 2015
- [BM73] Bachmann, A.; Müller, K.: *Phenoplaste*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973
- [BHJ84] Backhaus, J.; Hoven-Nievelstein, W.; Jahn, J. et al.: Duroplaste: gezielte Prozessführung; konstante Formteilqualität, *Plastverarbeiter*, Bd. 35, Nr. 12, S. 68-71, 1984
- [Bau64] Bauer, W.: *Technik der Preßmassenverarbeitung*, München: Carl Hanser Verlag, 1964
- [Bau73] Bauer, W.: Automatition bei der Duroplast-Verarbeitung, *Kunststoffe*, Bd. 63, Nr. 4, S. 219-224, 1973
- [Bar83] Barth, T.: Das mechanische Werkstoffverhalten duroplastischer Formstoffe bei Feuchteeinwirkung, *Fortschrittsbericht VDI-Zeitung*, Bd. 5, Nr. 69, Düsseldorf 1983
- [BBH86] Blyler, L.L.; Bair, H.E.; Hubbauer, P.; et al.: A New Approach to Capillary Viscometry of Thermoset Transfer Molding Compounds, *Polymer Engeneering and Science*, Vol. 26, Nr. 20, 1986
- [BE68] Bauer, W.; Eichler, K.: Beurteilung duroplastischer Formmassen für das Spritzgießen, *Industrieanzeiger*, Bd. 90 Nr. 11, S. 187-189, 1968
- [BLK75] Bassov, N.; Leonow, A. I.; Kasankow, W. et al.: Untersuchung des Formungsvorganges beim Spritzgießen von duroplastischen Formmassen, *Kunststoffe*, Bd. 65, Nr. 1, S. 31-38, 1975
- [BB88] Becker, G.; Braun, D.: *Kunststoff Handbuch Band 10: Duroplaste*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1988
- [BD67] Blyler, L.L.; Daane, J.H.: An Analysis of Brabender Torque Rheometer Data, *Polymer Engeneering and Science*, 1967
- [Ben00] Benzler B.: Anwendung der Dynamische Differenzkalorimetrie an duroplastischen Werkstoffe, *UserCom*, Nr. 2, S. 9-10, 2000

- [Ber00] Berthold, J.: *Verarbeitung von duroplastischen Formmassen im Spritzprägeverfahren*, RWTH Aachen, Dissertation, 2006
- [Bit05] Bittmann, E.: Duroplaste, *Kunststoffe*, Nr. 10, S. 168-172, 2005
- [Bit08] Bittmann, E.: Reaktionsharze, *Kunststoffe*, Nr. 10, S. 212-217, 2008
- [Bon09] Bonnet, M.: *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung*, 1. Auflage, Vieweg+Teubner Fachverlag, Wiesbaden, 2009
- [BK76] Brandt, J.; Kosfeld, R.: Mechanisch-dynamische Untersuchungen an Phenol-Formaldehyd-Preßmassen in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt, *Rheologica Acta*, Bd. 15, Nr. 1, S. 64–75, 1975
- [BK81] Borowitz, J.; Kosfeld, R.: Dynamisch-Mechanisches Verhalten von Mischsystemen aus Kautschuk und Phenolharz, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Bd. 100, Nr.1601, S. 23 - 37, 1981
- [BKZ11] Berg, D.C.; Klunker, F.; Ziegmann, G.: *Thermorheologische Charakterisierung von duromeren Polymeren für den Einsatz in Faserverbunden*, Tagungsband Anwenderseminar TA Instruments, Würzburg, 2011
- [BPV87] Blanc R.; Philipon S.; Vincent M.; et al.: Injection Molding of Reinforced Thermosets, *International Polymer Processing*, Bd. 2, Nr. 1, S. 21-27, 1987
- [Bra93] Brandau, E.: *Duroplastwerkstoffe -Technologie, Prüfung, Anwendung -*, VCH - Verlag, 1993
- [Bro85] Bronke, D.: Herstellung von duroplastischen Präzisionsteilen, *Plastverarbeiter*, Bd. 36, Nr. 7, S. 24-25, 1985
- [Bur88] Burkhardt, G.: *Neue Messtechniken zur Überwachung der Verarbeitung faserverstärkter Duromere*, RWTH Aachen, Dissertation, 1989
- [Bus82] Buschhaus, F.: *Automatisierung beim Spritzgießen von Duroplasten und Elastomeren*, RWTH Aachen, Dissertation, 1982
- [BW73] Bauer, W.; Wuebcken, W.: *Verarbeitung duroplastischer Formmassen*, Carl Hanser Verlag, München, 1973
- [BZ10] Bader, C.; Zeller, S.-C.: Die Entdeckung der Schmelzefront, *Kunststoffe*, Nr. 6, S. 2-6, 2010
- [CC98] Collyer, A.A.; Clegg, D.W.: *Rheological Measurement*, Chapman & Hall, London, 1998
- [CJP05] Claveria, I.; Javierre, C.; Ponz, L.: *Method of generation of rheological model to characterize non-conventional injection molding by means of spiral mold*, Elsevier, 2005

- [Cor11] Cordes, D.: *Prozessüberwachung mit Werkzeuginnendruck zur Qualitätssicherung*, VDI Technikforum, 2011
- [Cru08] Cruz, J.C.: *Advanced Cure Monitoring and Analysis for Optimization of Thermoset Resin Process*, University of Wisconsin, Dissertation, 2008
- [Dal69] Dahlhoff, W.: *Beitrag zur Verarbeitung von duroplastischen Formmassen durch Spritzgießen*, RWTH Aachen, Dissertation, 1969
- [DB83] Dilham, M.; Bouazza, M.: Compounding thermosetting molding powders in continuous kneaders, *Proceedings of ANTEC*, 1983
- [DGH04] Dolansky, T; Gebert K.; Hopfner, M.: Extrem leicht fließend, *Kunststoffe*, Nr. 12, S. 153-155, 2004
- [DKI11] Deutsches Kunststoffinstitut: *Charakterisierung hochgefüllter Graphit-Compounds zur Auslegung und Optimierung des Spritzgießprozesses für Bipolarplatten in Brennstoffzellen-Anwendungen*, Abschlussbericht AiF-IGF-Projekt, 2011
- [DS01] Döring, J., Stark, W.: Produktionskontrolle mit Ultraschall, *Kunststoffe*, Nr. 91, S. 83-85, 2001
- [DSB07] Döring, J.; Stark, W.; Bartusch, J.; et al.: Ultraschall-Prozesskontrolle mechanischer Parameter von aushärtenden Polymeren, *MP Materials Testing*, Nr. 49, S. 238 -242, 2007
- [Dru04] Drummer, D.: *Verarbeitung und Eigenschaften kunststoffgebundener Dauermagnete*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2004
- [DGZ16] Drummer, D.; Gröschel, C.; Zhao, Y.: Bindenähte schärfen – Duroplastspritzgießen mit Zwangsentlüftung durch Werkzeugevakuierung, *Kunststoffe*, Nr. 8, S. 66-69, 2016
- [Ebe14] Eben, J.: Identifikation und Reduzierung realer Schwankungen durch praxistaugliche Prozessführungsmethoden beim Spritzgießen, Technische Universität Chemnitz, Dissertation, 2014
- [EB97] Ehrenstein, G.W.; Bittmann, E.: *'Duroplaste: Aushärtung – Prüfung – Eigenschaften'*, Carl Hanser Verlag Wien, 1997
- [ED67] Ehrentraut, P. und Dalhoff, W.: Grundlagen der Verarbeitung vernetzbarer Formmassen durch Spritzpressen und Spritzgießen, *Kunststoffe*, Bd. 57, Nr. 6, S. 439-446, 1967
- [Ehr06] Ehrenstein, G. W.: *Faserverbund-Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, München, 2006

- [ERT04] Ehrenstein, G.W.; Riedel G.; Trawiel P.: *Thermal Analysis of Plastics – Theory and Praxis*, Carl Hanser Verlag, München, 2004
- [Ehr11] Ehrenstein, G.W.: *Polymer Werkstoffe Struktur – Eigenschaften - Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, 2011
- [Ehr68] Ehrentraut, P.: Untersuchungen zum Fließ-Härtungsverhalten von Phenoplast-Preßmassen mit dem Plastometer nach Kavanec, *Rheologica Acta*, Bd. 7, Nr. 1, 1968
- [Eic73] Eichler, K.: Bedeutung und Bestimmung des Wassergehaltes duroplastischer Formmassen, insbesondere beim Spritzgießen, *Kunststoffe*, Bd. 63, Nr. 7, S. 436-437, 1973
- [Els92] Elsner, P.: *Dielektrische Charakterisierung des Aushärtungsverlaufspolymerer Harze*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1992
- [Eng15] Englich, S.: „Strukturbildung bei der Verarbeitung von glasfasergefüllten Phenolformaldehydharzformmassen“, Technische Universität Chemnitz, Dissertation, 2015
- [Fra04] Franck, A.J.: *Understanding Rheology of thermosets*, Firmenschrift, TA Instruments, 2004
- [FGJ10] Fuhrich, R.; Gehde, M.; John, J.; et al.: *Werkstoffkennwertbestimmung von hochgefüllten reaktiven Substanzen*, Tagungsband Anwenderseminar TA Instruments, Würzburg, 2010
- [Fis88] Fischbach, M.: *Prozessführung beim Spritzgießen härtpbarer Formmassen*, RWTH Aachen, Dissertation, 1982
- [FS06] Frick, A.; Stern, C.: *DSC-Prüfung in der Anwendung*, 6. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2006
- [GBH00] Gardziella, A.; Braun, U.; Herzog, R.; et al.: *Duroplastische Harze, Formmassen und Werkstoffe*, expert Verlag, Renningen, 2000
- [GKP00] Gardziella, A.; Pilato, L. A.; Knop A.: *Phenolic Resins*, Springer-Verlag, Berlin, 2000
- [GEH14] Gehde, M.: *Moderne Werkstoffe in der Serienfertigung*, 3. Internationaler Polymerkongress, Puchberg, 2014
- [GED12] Gehde, M.; Englich, S.; Drummer, D.; et al.: *Wo geht der Duroplast hin*, 7. Internationale Duroplasttagung, Iserlohn, 2013
- [GEH12] Gehde, M.; Englich, S.; Hülner, G.; et al.: Schlummerndes Potenzial für den Leichtbau, *Plastverarbeiter*, Nr. 10; S. 80-83, 2012

- [GK88] Günther, P.; Kretschmar, O.: Vorausbestimmung der Formfüllung beim Spritzgießen von Duroplasten, *Kunststoffe*, Bd. 78, Nr. 8, S. 677-679, 1988
- [Goe68] Göttfert, O.: Die Prüfung des Fließ-Härtungsverhaltens von duroplastischen Formmassen, *Plastverarbeiter*, Bd. 19, Nr. 8, S. 609-615, 1968,
- [GP67] Goodrich, J.E.; Porter, R.R.: A Rheological Interpretation of Torque-Rheometer Data, *Polymer Engineering and Science*, Nr. 7, S. 45-51 1967
- [GS11] Grellmann, W.; Seidler, S.: *Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, München, 2011
- [GSR93] Gill, P.S.; Sauerbrunn S.R.; Reading, M.: Modulated differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Nr. 40, S. 931-939, 1993
- [GTL11] Gracia-Fernandez, G.; Tarrio-Saavedra, J.; Lopez-Beceiro, J.; et al.: Temperature modulation in PDSC for monitoring the curing under pressure, *Journal of Thermal Analysis and Analytic Calorimetry*, 2011
- [Gue98] Günther, P.: Praktische Bewertung der Methoden von Fließhärtungsmessungen, Technische Vereinigung der Hersteller und Verarbeiter von Kunststoff-Formmassen, 1994
- [HA11] Hochrein, T.; Alig, I.: *Prozessmesstechnik in der Kunststoffverarbeitung*, Vogel Buchverlag, Würzburg, 2011
- [Hab00] Haberstroh, E.: Injection-compression molding of glass-fiber filled phenolic molding compounds, *Advanced Engineering Materials*, Bd. 2, Nr. 11, D. 752-756, 2000
- [Hae09] Häbler, R.: *Härtungsverhalten von Klebstoffen*, Tagungsband Anwenderseminar TA Instruments, Würzburg, 2009
- [Has02] Hasert, W.: *Duroplast in Automobilanwendungen – Einsatzmöglichkeiten und Anforderungsprofile aus Sicht der Robert Bosch GmbH*, 2. Internationale Duroplasttagung Iserlohn, 2002
- [HBH13] Hennrich, B.; Bastians, M.; Heidemeyer, P.: Atmet ihr Werkzeug auch?, *Kunststoffe*, Nr. 11, S. 50-54, 2013
- [Hel10] Hellerich, W. *Werkstoffführer Kunststoffe*, München, Carl Hanser Verlag, 2010

- [HHG13] Höer, M.; Hülдер, G.; Gehde, M.: Post-curing effects on thermo-mechanical properties of injection molded high performance phenolics, Proceedings of ANTEC, 2013
- [HKL11] Hansmann, H.; Kühn, S.; Laufer, N.: WPC-Schmelze unter Beobachtung, *Kunststoffe*, Bd. 9, S.111-115, 2011
- [Hoe14] Höer, M.: *Einfluss der Material- und Verarbeitungseigenschaften von Phenolharzformmassen auf die Qualität spritzgegossener Bauteile*, TU Chemnitz, Dissertation, 2014
- [Hol95] Holland, C.: *Dielektrische Untersuchungen zur Aushärtung von Phenoplast-Formmassen*, TU Berlin, Dissertation, 1995
- [Hos15] Hoster, B.: Einsatz duroplastischer Formmassen mit modernen Fertigungstechnologien, 8. Internationale Duroplasttagung, Iserlohn, 2015
- [HSH95] Holland, C.; Stark, W.; Hinrichsen, G.: Dielectric investigations on novolac phenol-formaldehyde resin, *Acta Polymerica*, Nr. 46, S. 64 – 67, 1995
- [Hun92] Hunold, D.: *Analyse der Verarbeitungseigenschaften duromerer Formmassen und Ansätze zur Prozessoptimierung beim Spritzgießen*, RWTH Aachen, Dissertation, 1992
- [Hun00] Hunold, D.: Spritzgießen und Vernetzen, *Kunststoffe*, Bd. 90, Nr. 3, S. 38-42, 2000
- [Hue08] Hülдер, G.: *Zur Aushärtung kalthärtender Reaktionsharzsysteme für tragende Anwendungen im Bauwesen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation 2008
- [ISB16] Ischdonat, N.; Setzer, A.; Braune, C.; et al.: Zweites Leben für Flugzeugkabinen – Chemisches Recycling duromerbasierter faserverstärkter Kunststoffe, *Kunststoffe*, Nr. 9, S. 205-208, 2016
- [Jar13] Jaroschek, C.: *Spritzgießen für Praktiker*, Carl Hanser Verlag, München, 2013
- [JM04] Johannaber, F.; Michaeli, W.: *Handbuch Spritzgießen*, Carl Hanser Verlag, München, 2004
- [Kam74] Kamal, M.R.: Thermoset Characterisation for Moldability Analysis, *Polymer Engineering and Science*, Bd. 14, Nr. 3, S. 231-239, 1974
- [Kai11] Kaiser, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure – von der Synthese bis zur Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, 1973

- [KB80] Kloos, K.H.; Barth, T.: E-Modul und Kriechverhalten von Phenoplasten bei RT_Einfluss der Formsstoffzusammensetzung, *Z. Werkstofftechnik*, Nr. 11, S. 92-100, 1980
- [KDS98] Kürten, C.; Döring, J.; Stark, W.; et al.: *Online-Aushärtekontrolle bei der Verarbeitung von Duroplasten*, Vortrag 1. AVK-TV Tagung Baden-Baden, September, 1998
- [KH86] Kaylon, D.; Hallouch, M.: Compounding of Thermosets in Continuous Kneaders, *Advances in Polymer Technology*, Bd. 6, Nr. 3, S. 237-249, 1986
- [Kic08] Kickelbick, G.: *Chemie für Ingenieure*, Pearson Verlag, Hallbeigmoos, 2008
- [Klo96] Kloubert, T.: *Reduzierung von ausgehärtetem Angussmaterial beim Spritzgießen von rieselfähigen Duroplasten -Kaltkanaleinsatz und Partikelrecycling-*, Universität RWTH Aachen, Dissertation, 1996
- [KM64] Knappe, W.; Martinez, P.: Füllstofforientierung und Festigkeit in spritz-gepreßten Stäben und Platten aus Duroplasten, *Kunststoffe*, Bd. 54, Nr. 11, S. 678-682, 1964
- [KMB09] Korosec, R.C.; Meznar, L. Z.; Bukovec, P.: High pressure DSC of phenol-formaldehyde moulding compounds, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Bd. 95, Nr. 1, S. 235 – 240, 2009
- [Kno16] Knorr, L.: Grundlegende Materialcharakterisierung von duroplastischen Formmassen, FH Rosenheim, unveröffentlichte Masterarbeit, 2016
- [Kry08] Krzyzak, A: Bewährter Test mit neuer Anwendung, BIP – Methode, *Kunststoffe*, Nr. 12, S. 72-74, 2008
- [KS74] Kubat, J.; Szalanczi, A.; Polymer-Glass separation in the spiral mold test, *Polymer Engineering and Science*,, Bd.14, Nr. 12, 1974
- [KSG06] Krüger, S.; Stark, W.;Goering, H.; et al.: Thermoanalyse der Phenolharzhärtung, *MP Materialprüfung*, Bd. 48, Nr. 11, S. 556-561, 2006
- [KSS12] Kirchhoff, N.; Schröder, C.; Stute, D.; et al.: Wood-Plastic-Composites: Rheologische Charakterisierung und Füllverhalten im Spritzgießprozess, *Chemie Ingenieur Technik*, Nr. 84, 1584-1589, 2012

- [Kue15] Künstle, I.: Neue Methoden zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Vernetzung von Phenol-Formaldehyd-Harzen, FH Reutlingen, unveröffentlichte Masterarbeit, 2015
- [KWM09] Kandelbauer, A.; Wuzella, G.; Mahendran, A.; et al.: Model-free kinetic analysis of melamine-formaldehyde resin cure, *Chemical Engineering Journal*, Bd. 152, Nr. 3, S. 556-565, 2009
- [Lee88] Lee, B.-L.: Blends of a Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) Compound and a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester: Some Rheological Behavior and Spiral Mold Flow, *Polymer Engineering and Science*, Bd. 28, Nr. 17, 1988
- [Los73] Loos, W.: Einfluß der Formmassen-Feuchte auf physikalische Eigenschaften duroplastischer Formstoffe, *Kunststoffe*, Bd. 63, Nr. 117, S. 460-462, 1973
- [Loe99] Löbekke, S.: *Einsatz thermischer Analysenmethoden zur Charakterisierung neuer energetischer Materialien am Beispiel von Ammoniumnitramid und Hexanitrohexaazaisowurztitan*. Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Marburg, Dissertation, 1999
- [Loe13] Löhl, T.: Kurzfaserverstärkte Formmasse für Hochpräzisionsbauteile – Ein Gemeinschaftsprojekt, 8. Internationale Duroplasttagung, Iserlohn, 2015
- [Los85] Lossy, W.: Phenolformmassen tempern erhöht die Werkstoffgüte, *Maschinenmarkt*, Bd. 91, Nr. 14, S. 233 – 234, 1985
- [LSR07] Larsen, H. C.; Sonnergaard, J.; Rantanen, J.: *Identifying sources of batch to batch variation in process ability*, University of Copenhagen, Denmark, Copenhagen, 2007
- [LWS16] Löhl, T.; Weidlich, M.; Wolf, S.: Die Spritzgussmaschine als Messinstrument, *Kunststoffe*, Nr. 14, S. 73 – 77234, 2016
- [Mai08] Maikisch, M.: Wissen wie`s läuft, *Sonderdruck aus Plastverarbeiter*, 10, 2008
- [Mar08] Markov, A.V.: Rheologisches Verhalten hochgefüllter Kunststoffe. Einfluss der Füllstoffe, *Materialwissenschaft u. Werkstofftechnik*, Bd. 39, S. 228 – 223, 2008
- [MBK88] Milov, S.; Basov, I.; Kasankov, V.; t al.: Zur Erhöhung der Produktivität und Verringerung des Materialeinsatzes beim Spritzgießen von Duroplasten, *Plaste und Kautschuk*, Bd. 35, Nr. 5, S. 167-170,1988

- [MD69] Menges, G.; Dalhoff, W.: Einfluß des Fließ-Härtungsverhaltens duroplastischer Formmassen auf die Verarbeitbarkeit nach dem Spritzgießverfahren, *Kunststoffe*, Bd. 59, Nr. 9, S. 584-593, 1969
- [MED67] Menges, G; Ehentraut, P.; Dalhoff, W.: Untersuchungen zum Fließ-Härtungsverhalten von härtbaren Formmassen mit dem viskosimetrischen Prüfwerkzeug nach IKV-Brabender, *Kunststoffe*, Bd. 57, Nr. 9, S. 584- 964,1967
- [Mes65] Messing, M.: Zusammenhänge zwischen Aufbau, Fließverhalten und Fertigteil-eigenschaften bei glasfaserverstärkten Kunststoffmasse, *Kunststoffe*, Bd. 55, Nr. 1, S. 948-1952,1965
- [Mez10] Mezger, T. G.: Das Rheologie Handbuch, Vincentz Network, Hannover, 2010
- [MG94] Michaeli, W.; Gernot, T.: Rheologische Stoffdaten für Duroplaste, *Plastverarbeiter*, Bd. 45, Nr.3, 1994
- [MHH15] Maenz, T.; Höer, M.; Hülder, G.; et al.: *Influence of Material Batch and Moisture Content on the Processing Behavior and Dimensional Stability of Phenolic Molding Compounds*, Proceedings of ANTEC, 2015
- [MHK92] Michaeli, W.; Hunold, D.; Kloubert, T.: Formfüllung beim Spritzgießen von Duroplaste, *Plastverarbeiter*, Bd. 43, Nr. 12, S. 42-46, 1992
- [MHM02] Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W.; et al.: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, München, 2002
- [MM73] Mussatti, F.G.; Macocko C.W.: Rheology of Network Systems, *Polymer Engineering and Science*, Bd.13, Nr. 3, S. 236 – 240, 1974
- [MMB14] Mortimer, C. E.; Müller, U.; & Beck, J.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 2014
- [Mon00] Montserrat, S.: Measuring the glass transition of thermosets by altering differential scanning calorimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Bd. 59, S. 289 – 303, 2000
- [Mor04] Morrison, T.N.: Practical Guidelines for the Efficient Postbaking of Molded Phenolics, *Topical Conference (RETEC)*, 2004
- [MP05] Michaeli, W.; Pfefferkorn, T.: Keramikpulverspritzgießen – Einfluss des Spritzgießprozesses auf die Qualität komplexer Bauteile, *Kunststofftechnik (WAK)*, 2005

- [MQG96] Marquez, A.; Quijano, J.; Gaulin, M.: A Calibration Technique to Evaluate the Power-Law Parameters of Polymer Melts Using an Torque-Rheometer, *Polymer Engineering and Science*, Bd. 36, S. 2556 – 2563, 1996
- [NFP83] Nagy, J.; Fazekas, E.; Pall, J.: Entwicklung und Prüfung von Silikonharzpressmassen I + II, *Plaste und Kautschuk*, Bd. 30, Nr. 3, S. 142-144 & *Plaste und Kautschuk*, Bd. 30, Nr. 4, S. 203-205, 1983
- [NDT81] Niemann, K.; Danne, W.; Tüscher, T.: Spritzgießen duroplastischer Präzisionsteile mit Vortrocknung, *Plastverarbeiter*, Bd. 32, Nr. 9, S. 1200-1203, 1981
- [NJP08] Nguyen-Chung, T.; Jüttner, G.; Pham, T, et al.: Die Bedeutung präziser Randbedingungen für die Simulation des Mikrospritzgießens, *Kunststofftechnik (WAK)*, Bd. 4, Nr. 6, S. 1-25, 2008
- [NJL10] Nguyen-Chung, T.; Jüttner, G.; Löser, C.; et al.: Determination of the Heat Transfer Coefficient From Short-Shots Studies and Precise Simulation of Microinjection Molding, *Polymer Engineering and Science*, S. 165-173, 2010
- [NNO08] Naranjo, A.; Noriega, M.; Osswald, T.: *Plastics Testing and Characterization*, Carl Hanser Verlag, München, 2008
- [NS94] Niemann, K.; Schröder, K.: *Spritzgießen von Duroplasten*, Hüthig, 1994
- [OWR95] O'Neal, H.R.; Welch, S.; Rogers, J.: Comparison of T_g for a Graphite Epoxy Composite by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermomechanical Analysis (TMA), and Dynamic Mechanical Analysis (DMA), *Journal of advanced materials*, Bd. 26, S. 49-54, 1995
- [PGL95] Pahl, M.; Gleissle, W.; Laun, H.-M.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Gesellschaft für Kunststofftechnik, Düsseldorf, 1995
- [Poe06] Pöhlmann, M.: *Thermische härtende Verbundmaterialien als Basis für neue Befestigungssysteme*, Technische Universität Dresden, Dissertation 2006
- [Rat00] Rath, M.: *Online Ultraschalluntersuchungen an duroplastischen Formmassen zur Prozesskontrolle*, Universität Berlin, Dissertation 2000
- [Rhe73] Rheinfeld, D.: *Beitrag zur Verarbeitung vernetzbarer Formmassen im Spritzguss*, RWTH Aachen, Dissertation, 1973

- [Ric69] Richter, G.: Untersuchung der Einflüsse auf den Werkzeugfüllvorgang beim Spritzgießen von Duroplasten, *Plaste und Kautschuk*, Bd. 16, Nr. 11, S. 840-848, 1969
- [SBH05] Straet, T.; Bayerl, H.; Stark, W.: Ultraschallmessungen an duroplastischen Formmassen, *Kunststoffe*, Nr. 7, S. 73.-77, 2005
- [Sch69] Schreiber, B.: Das Fließverhalten von Duroplast-Formmassen im Plastographen, *Kunststoffe*, Bd. 59, Nr. 6, S. 362-367, 1969
- [Sch73] Schönthaler, W.: *Verarbeitung härtpbarer Kunststoffe*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1973
- [Sch92] Schmiedel, H.: *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag, München, 1973
- [Sch93] Schönthaler, W.: *Duroplaste -Zukunft von Anfang an-*, Technische Vereinigung Würzburg, 1993
- [Sch95] Schramm, G.: *Einführung in Rheologie und Rheometrie*, Gebrüder Haake, Karlsruhe, 1995
- [Sch96] Schemme, M.: *Sicherung der Produktqualität bei der Herstellung und Verarbeitung von SMC-Werkstoffen*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1996
- [Sch06] Schiffers, R.: Verbesserung der Prozessfähigkeit beim Spritzgießen durch Nutzung von Prozessdaten und eine neuartige Schneckenhubführung, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2009
- [Sch11] Schweiger, A.: Werkzeugkonzepte für Duroplaste, *VDI Wissensforum Duroplast als High-Tech Werkstoff*, Mannheim, 2011
- [SCJ98] Singh, R.; Chen, F.; Jones, F.R.: Injection molding of glass fiber reinforced phenolic composites. 2: Study of the injection molding process, *Polymer Composites*, Bd. 19, Nr. 01, S. 37, 1998
- [SE15] Schiffers, R.; Ebener, W.: Zustandsabhängige Prozessführung zur Produktivitäts- und Effizienzsteigerung in der duromeren Spritzgießproduktion, 8. Internationale Duroplasttagung, Iserlohn, 2015
- [SFM17] Stock, A.; Fischlschweiger, M.; Mazuhell, R.: Unwirtlichen Umgebungen trotzen – Duroplastische Verkapselungen für elektrische und mechatronische Komponenten, *Kunststoffe*, Nr. 6, S. 54-56, 2017
- [SHM80] Schwesig, H.; Hiemenz, C.; Milcke, W.; et al.: Messung und Berechnung des Viskositätsverlaufes während der Polyurethan-Vernetzungsreaktion, *Gummi Fasern Kunststoffe*, Bd.33, Nr.1, S. 15-19, 1980

- [SHS15] Schwarz, I.; Hentsch, F.; Schöbler, M.: Nockenwellenversteller in Kunststoff realisierbar?, 8. *Internationale Duroplasttagung*, Iserlohn, 2015
- [SHE76] Schindelbauer, H.; Henkel, G.; Weiss, J. et al.: Quantitative Untersuchungen zum Aushärteverhalten von Phenoplasten mittels differentialthermoanalytischer Messungen (DSC), *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Bd. 49, Nr. 115, S. 115-128, 1976
- [SHK06] Stark, W.; Hoster, B.; Kürten, C.: Längenänderung bei erhöhten Temperaturen und Aushärtegrad von duroplastischen Formmassen, *Gummi Fasern Kunststoffe*, Bd. 59, Nr.10, S. 627-631, 2006
- [SHK05] Stark, W.; Hoster, B.; Kürten, C.: Nachtemperung von duroplastischen Bauteilen – Spagat zwischen Eigenschaftsverbesserung und Eigenschaftsverschlechterung, *Gummi Fasern Kunststoffe*, Bd. 58 Nr. 11, S. 718-722, 2005
- [SK01] Stitz, S.; Keller, W.: *Spritzgießtechnik*, Carl Hanser Verlag, München, 2001
- [SK08] Stark, W.; Kürten, C.: Verarbeitung von Harnstoff-Formmassen-Begleitende Online-Prozesskontrolle, *Gummi Fasern Kunststoffe*, Bd. 61, S.7 90-793, 2008
- [SK11] Schennen, M.; Kunze, W.: Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) zur Charakterisierung des Härtungsvorgangs von Harzsystemen, 17. *Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, S. 433 – 439, 2011
- [SZK17] Späth, M; Zillner, M.; Karlinger, P.; et al.: Einfluss des zeitabhängigen Materialzustands beim Spritzgießen von rieselfähigen, dromeren Formmassen auf den Prozess und die Bauteileigenschaften, *Technomer*, 2017
- [SN76] Schönthaler, W.; Niemann, K.: Spritzgegossene und gepreßte Normprüfstäbe aus härtbaren Formmassen, *Maschinenmarkt*, Bd. 82, Nr. 89, S. 1638-1641, 1976
- [SN77] Siegmann, A.; Narkis, M.: Thermal Analysis of Thermosetting Phenolic Compounds for Injection Moulding, *Journal of applied polymer science*, Nr. 21, S. 2311-2318, 1977
- [Som08] Sommer M.-K.: *Entwicklung und Generierung von faserverstärkten Formmassen auf der Basis eines neuartigen Melaminesterharzes*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2008
- [SRR89] Schillgalies, J.; Richter, S.; Raubach, H.; et al.: Bindemittel für Epoxidharzformmassen, *Mitteilungen aus dem VEB Leuna-Werke und der Akademie der Wissenschaften*, Nr. 5, 1989

- [ST17] Schiffers, R.; Topic, N.: Mehr Stabilität erhöht die Attraktivität, *Kunststoffe*, Bd. 7, S. 48-51, 2017
- [Sta08] Stang, C.: *Rezeptur- und Feuchteinflüsse auf die Standzeit von phenolharzgebundenen Trennschleifscheiben*, Universität Nürnberg-Erlangen, Dissertation, 2008
- [Sta10] Stark, W.: Investigation of curing behavior of melamine/phenolic (MP) thermoset, *Polymer Testing*, Nr. 29, S. 723–728, 2010
- [STH93] Schröder, K.; Thienel P.; Hoster, B.; et al.: Airmould-Spritzgießen jetzt auch für Duroplaste, *Plastverarbeiter*, Bd. 44, Nr. 2, S. 18-24, 1993
- [SWG81] Sojka, S.A.; Wolfe, R.A.; Guenther, G.D.: Formation of phenolic resins: mechanism and time dependence of the reaction of phenol and hexamethylenetetramine as studied by carbon-13 nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared spectroscopy, *Macromolecules*, Bd. 14, Nr. 5, S. 1539-1543, 1981
- [TAI15] TA Instruments: *Hoch-Auflösende Thermogravimetrische Analyse (Hi-ResTM TGA)*, Firmenschrift Schulung, 2015
- [Teu69] Teubner, D.: Schwindung und Nachschwindung spritzgegossener duroplast-ischer Formteile, *Plaste und Kautschuk*, Bd. 16, Nr. 1, S. 47-49, 1969
- [THB90] Thienel, P.; Hoster, B.; Bayerl, H.; et al.: Sichtwerkzeug ermöglicht Füllbildkonstruktion für härtbare Formmassen, *Kunststoffe*, Bd. 80, Nr. 12, S. 1346-1350, 1990
- [THI93] Thienel, P., Hoster, B., Schröder, T.; et al.: Duroplast-Spritzgießen mit Gasinnendruck, *Kunststoffe*, Bd. 83, S. 91-95, 1993
- [TH94] Thienel, P.; Hoster, B.: Optimierung der Verarbeitung härtbarer Formmassen, *Kunststoffberater*, Nr. 6, 1994
- [THK02] Thienel, P. Hoster, B. Kürten, C.: *Forminnendruckmessung, Formteilfehler-Katalog und Verfahrensoptimierung*, Firmenschrift Bakelite AG (2002)
- [TSS78] Tonogai, S.; Sakaguch, Y.; Seto, S.: Curing Behaviour of Two-Step Phenolics by Solvent Extraction, *Journal of Applied Polymer Science*, Nr. 22, S. 3225-3234, 1978
- [THI80] Tonogai, S. Hasegawa, K.; Inada, M.: Stepwise Increase of Hardness in the Curing Process of One-Step Phenolic Molding Compounds, *Polymer Engineering and Science*, Bd. 20, Nr. 9, S. 617-622, 1980

- [THF80] Tonogai, S.; Hasegawa, K.; Fukuda, A.: The Disk Cure Test – An Evaluation Method for Flow and Curing Characteristics of Thermosetting Molding Compounds, *Polymer Engineering and Science*, Bd. 20, Nr. 15, S. 985-994, 1980
- [THK80] Tonogai, S.; Hasegawa, K. Kondo, H.: Influence of Moisture Content on Curing Behavior of Two-Step Phenolic Compound, *Polymer Engineering and Science*, Bd. 20, Nr. 17, S. 1132–1137, 1980
- [Tod17] Todt, A.: *Beitrag zur Entwicklung neuartiger hybrider Werkstoffverbunde auf Polymer/Keramik-Basis*, TU Chemnitz, Dissertation, 2017
- [TS81] Tonogai, S.; Seto, S.: Monohole Flow Test with High-Frequency Preheating Flowability of Thermosetting, *Polymer Engineering and Science*, Bd. 21, Nr. 5, S. 301–306, 1981
- [Tre12] Trenson, K.: The Basics of Thermoset Material Vyncolit 2nd Thermoset Exchange Days, Gent, 2014
- [Ung74] Unger, P.: Gesetzmäßigkeiten im Verhalten duroplastischer Kunststoffe auf der Basis von Phenolharz, *Journal of Materials Technology*, Bd.5, Nr. 6, S. 324-333, 1974
- [WRC94] Wang, X. M.; Riedl, B.; Christiansen A.W.; et al.: Differential scanning calorimetry of the effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin cure, *POLYMER Volume*, Bd.35, Nr. 26, S. 5685-5691, 1994
- [Wal69] Wallhäuber, H.: Spritzguß härterer Formmassen, *Kunststoffe*, Bd. 59, Nr. 6, S. 326-332, 1969
- [WB89] Weißler, E.-P.; Braun, U.: *Duroplastische Formmassen*, Expert-Verlag Böblingen, 1989
- [WE99] Wolfrum, J.; Ehrenstein, G.W.: Interdependence Between the Curing, Structure, and the mechanical properties of phenolic resin, *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 74, S. 3173-3185, 1999
- [Wei87] Weise, J.: *Technologische Untersuchungen zum Spritzgießen ausgewählter Duromerformmassen unter Verwendung von Kaltkanalwerkzeugen*, Dissertation, Universität Karl-Marx-Stadt (1987)
- [Woe87] Wölfel, U.: *Verarbeitung Faserverstärkter Formmassen im Spritzgießprozess*, RWTH Aachen, Dissertation 1987
- [Wor96] Wortberg, J.: *Qualitätssicherung in der Kunststoffverarbeitung*, Carl Hanser Verlag, München, 2001

- [ZSF16] Zarges, C.; Sälzer, P.; Heim, H.-P.: Viskositätsbestimmung direkt im Spritzgießprozess – In-Line-Rheometer für naturfaserverstärkte Kunststoffe, *Kunststoffe*, Nr. 10, S. 144-148, 2016
- [ZK09] Ziegmann, G.; Kirchberg, S.: Rheologie an extrem gefüllten Polymeren, Tagungsband Anwenderseminar TA Instruments, Würzburg, 2009

B DIN Normen

- DIN EN ISO 10082-99 DIN EN ISO 10082: „Kunststoffe - Phenolharze - Klassifizierung und Prüfverfahren“, 1999
- DIN 1342-1-03 DIN 1342-1: Viskosität - Teil 1: Rheologische Begriffe, 2003
- DIN 1342-3-03 DIN 1342-3: Viskosität - Teil 3: Nicht-newtonsche Flüssigkeiten, 2003
- ASTM D731-10 ASTM D731: Standard Test Method for Molding Index of Thermosetting Molding Powder, 2010
- ASTM D569-90 ASTM D569: Method for Measuring the Flow Properties of Thermoplastic Molding Materials, 1990
- ASTM D3123-09 ASTM D3123: Standard Test Method for Spiral Flow of Low-Pressure Thermosetting Molding Compounds, 2009
- DIN EN ISO 7808 DIN EN ISO 7808: Kunststoffe – Duroplaste - Bestimmung des Transferflusses, 1988
- DIN 53019-1-08 DIN 53019-1: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 1: Grundlagen der Messgeometrie, 2008
- DIN 53019-2-01 DIN 53019-2: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 2: Viskosimeterkalibrierung und Ermittlung der Messunsicherheit, 2001
- DIN 53019-3-08 DIN 53019-3: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 3: Messabweichungen und Korrekturen, 2008
- DIN 53019-4-16 DIN 53019-4: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 4: Oszillationsrheologie, 2016
- DIN 53764-06 DIN 53764: Prüfung von Kunststoffe - Rieselfähige duroplastische Formmassen - Prüfung des Fließ-Härtungsverhaltens, 2006
-zurückgezogen-
- DIN EN ISO 12114-97 DIN EN ISO 12114: Faserverstärkte Kunststoffe - Härtbare Formmassen und Prepregs - Bestimmung des Härtungsverhaltens, 1997

- DIN EN ISO 12115-97 DIN EN ISO 12115: Härtbare Formmassen und Prepregs - Bestimmung der Fließfähigkeit, Reifung und Gebrauchsdauer, 1997
- DIN EN ISO 10724-1-02 DIN EN ISO 10724: Kunststoffe – Spritzgießen von Probekörpern aus duroplastischen rieselfähigen Formmassen (PMC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Herstellung von Vielzweckprobekörpern, 2002
- DIN EN ISO 14526 -1-00 DIN EN ISO 14526-1: Kunststoffe - Rieselfähige Phenol-Formmassen, Teil 1: Bezeichnungssystem und Basis für Spezifikationen, 2000
- DIN EN ISO 14526 -2-00 DIN EN ISO 14526 -2: Kunststoffe - Rieselfähige Phenol-Formmassen, Teil 2: Herstellung von Probekörpern und Bestimmung von Eigenschaften, 2000
- DIN EN ISO 14526 -3-00 DIN EN ISO 14526 -3: Kunststoffe - Rieselfähige Phenol-Formmassen, Teil 3: Anforderungen an ausgewählte Formmassen, 2000
- DIN EN ISO 3167-14 DIN EN ISO 3167: Kunststoffe - Vielzweckprobekörper, 2014
- DIN EN ISO 2818-97 DIN EN ISO 2818: Kunststoffe - Herstellung von Probekörpern durch mechanische Bearbeitung, 1997
- DIN EN ISO 178-13 DIN EN ISO 178: Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften, 2013
- DIN EN ISO 179-2-12 DIN EN ISO 179: Kunststoffe - Bestimmung der Charpy-Schlag-eigenschaften - Teil 2: Instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung, 2012
- DIN EN ISO 3219-94 DIN EN ISO 3219: Kunststoffe - Polymere/Harze in flüssigem, emulgiertem oder dispergiertem Zustand - Bestimmung der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bei definiertem Geschwindigkeitsgefälle, 1994
- DIN EN ISO 11357-1-17 DIN EN ISO 11357-1: Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermo-analyse (DSC) - Teil 1: Allgemeine Grundlagen, 2017
- DIN EN ISO 11357-5-13 DIN EN ISO 11357-5: Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 5: Bestimmung von charakteristischen Reaktionstemperaturen und -zeiten, Reaktionsenthalpie und Umsatz, 2013

- DIN EN ISO 11409-98 DIN EN ISO 11409: Kunststoffe - Phenolharze - Bestimmung der Reaktionswärmen und Reaktionstemperaturen durch dynamische Differenzkalorimetrie, 1998
- DIN EN ISO 11358 -1-14 DIN EN ISO 11358: Kunststoffe - Thermogravimetrie (TG) von Polymeren - Teil 1: Allgemeine Grundsätze, 2014
- DIN EN ISO 51006-05 DIN EN ISO 51006: Thermische Analyse (TA) - Thermogravimetrie- Grundlagen, 2005
- ISO 11359-1-14 ISO 11359-1: Plastics – Thermomechanical analysis (TMA) - Part 1: General principles, 2014
- ISO 11359-2-12 ISO 11359-2: Plastics - Thermomechanical analysis (TMA) - Part 2: Determination of coefficient of linear thermal expansion and glass transition temperature, 2012
- DIN EN ISO 6721-1-11 DIN EN ISO 6721-1: Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundlagen, 2011
- DIN EN ISO 6721-2-08 DIN EN ISO 6721-2: Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 2: Torsionspendel-Verfahren, 2008
- DIN EN ISO 10082-00 DIN EN ISO 10082: Kunststoffe – Phenolharze – Klassifizierung und Prüfverfahren, 2000
- DIN EN ISO 15512-17 DIN EN ISO 15512: Kunststoffe – Bestimmung des Wassergehalts, 2017
- DIN 53477-92 DIN 53477: Bestimmung der Korngrößenverteilung von Formmassen durch Trocken-Siebanalyse, 1992

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1: Reaktionsstufen eines novolakbasierten PF-Systems mit Hexa [BB88].....</i>	<i>20</i>
<i>Abbildung 2: Enthalpieverlauf einer exothermen Reaktion [Kic08].....</i>	<i>21</i>
<i>Abbildung 3: Herstellungsverfahren duroplastischer Formmassen [Sch73, Sch93, GPK00].....</i>	<i>23</i>
<i>Abbildung 4: Fließ-Härtungsverhalten duroplastischer Formmassen [Kai11; Bau64; SK01].....</i>	<i>25</i>
<i>Abbildung 5: Rheologisches Verhalten von PP mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten [ZK09].....</i>	<i>26</i>
<i>Abbildung 6: Schergeschwindigkeitsüberhöhung durch Verringerung der Spalthöhe nach [PGI95].....</i>	<i>27</i>
<i>Abbildung 7:: Verlauf der Massetemperatur und der Viskosität über den Spritzgussprozess nach [Kai11] rot und nach [SK01] grün (links); Temperaturhaushalt während der Spritzgussverarbeitung duroplastischer Formmassen (rechts).....</i>	<i>29</i>
<i>Abbildung 8: Fließbereiche, Schubspannung, Fließgeschwindigkeit, Scherrate und Härtungsfortschritt während des Einspritzens anorganisch hochgefüllter, duroplastischer Formmassen [Eng15].....</i>	<i>33</i>
<i>Abbildung 9: Fließweglänge von Formmassen mit unterschiedlichem Vorkondensationsgrad in Abhängigkeit der Temperatur [SK01].....</i>	<i>36</i>
<i>Abbildung 10: Härtungsenthalpie in Abhängigkeit des Hexa-Gehalt [BB88]</i>	<i>37</i>
<i>Abbildung 11: Auswirkungen von Prozess- und Werkstoffgrößen auf Schwindung, mechanische Eigenschaften, Wasseraufnahme und elektrische Eigenschaften [Sch93].....</i>	<i>42</i>
<i>Abbildung 12: Verlauf der Drucksensorsignale (rechts) und Position der Drucksensoren (links) in einem Fließspiralenwerkzeug [Hun92].....</i>	<i>47</i>
<i>Abbildung 13: Exponentielle Entwicklung des Druckgradienten in einem Fließspiralenwerkzeug [MG94].....</i>	<i>48</i>

<i>Abbildung 14: Schaufelgeometrie mit geometrisch wichtigen Größen [Sch95]</i>	50
<i>Abbildung 15: Reziproke Verarbeitungszeit von Duroplastformmassen [BW73]</i>	52
<i>Abbildung 16: a) Aufbau und b) Geschwindigkeitsverteilung im Platte-Platte-Messprinzip [PGL95]</i>	54
<i>Abbildung 17: Vorgegebene Funktion der Scherdeformation und resultierende Schubspannungsfunktion um einen bestimmten Phasenwinkel verschoben [Mez10]</i>	54
<i>Abbildung 18: Fließspiralengeometrie und Darstellung der Sensorpositionen auf der Kavität</i>	62
<i>Abbildung 19: Exemplarische Füllstudie des PF6680, gespritzt mit der Standardeinstellung</i>	64
<i>Abbildung 20: Messdatenauswertung mit einem eigenen LabVIEW-Programm und integrierte Viskositätsrechnung</i>	66
<i>Abbildung 21: Probenpräparation aus den Fließspiralen für die laboranalytischen Untersuchungen</i>	67
<i>Abbildung 22: Temperaturrampentest PF6510 – Charge 1 – 5 K/min mit Abbildungen zum Probenverhalten und Darstellung der Phasenverläufe (im Diagramm: komplexe Viskosität, Messspalt, Normalkraft)</i>	71
<i>Abbildung 23: Auswerteparameter für die Rheometerversuche anhand des PF6680 – Charge 1 (2K/min, 3 K/min, 5 K/min); Auftragung der komplexen Viskosität und des TanDelta</i>	72
<i>Abbildung 24: Auswertung einer Messkneteterkurve anhand der fünf Punkte und Zeitberechnungen</i>	73
<i>Abbildung 25: DSC-Versuche der Formmasse PF6680 (Charge 1) in der Standard DSC und der HPDSC unter Umgebungsdruck, 1 bar, 10 bar und 30 bar Überdruck (10 K/min)</i>	76
<i>Abbildung 26: MDSC der Formmasse PF6680 – Charge 6 (175°C, 24 ccm/s) angussnah entnommen, (Heizrata 2 K/min, Periodendauer 60 s, Amplitude $\pm 0,32^\circ\text{C}$)</i>	77

- Abbildung 27: Exemplarische DMA – Messung mit der Darstellung des Speicher- und Verlustmoduls bzw. des TanDelta (Bsp: PF6510 – Charge 1 – unkonditioniert – 175°C – 24 ccm/s)..... 79**
- Abbildung 28: TGA-HighRes vs. TGA mit linearer Heizrate (10K/min) an der unkonditionierten Charge 1 des PF6680 81**
- Abbildung 29: Mikroskopische Aufnahme des PF6680 – Charge 1, 175°C, 24 ccm/s (50 x Vergrößerung, quer zur Fließrichtung) 83**
- Abbildung 30: Korngrößenverteilung in Abhängigkeit der Chargen der Formmasse PF1110 85**
- Abbildung 31: Wasseraufnahme PF1110 – Charge 2 durch die Konditionierung 86**
- Abbildung 32: Prozentualer Masseabbau für die Chargen der Formmasse PF1110..... 87**
- Abbildung 33: Reaktionsenthalpien der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit des Messgeräts, des Umgebungsdrucks und der Werkstoffcharge 88**
- Abbildung 34: Reaktionsenthalpien der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks und der Werkstoffcharge (höhere Auflösung) 89**
- Abbildung 35: Reaktionsstarttemperatur und Reaktionszeit der Chargen 1 und 6 der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit des Messgerätes und des Umgebungsdrucks 90**
- Abbildung 36: Reaktionsenthalpien der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte und des Überdrucks gemessen in der HPDSC 91**
- Abbildung 37: Minimale Drehmomente der Chargen der Formmasse PF1110 ab 130°C 92**
- Abbildung 38: Verweilzeiten der Chargen der Formmasse PF1110 ab 130°C 93**
- Abbildung 39: Minimale Drehmomente der Charge 2 der Formmasse PF1110 bis zu einer Knetkammertemperatur von 110°C in Abhängigkeit der Feuchte 94**

- Abbildung 40: Minimale Drehmomente der Charge 2 der Formmasse PF1110 ab einer Knetkammertemperatur von 140°C in Abhängigkeit der Feuchte** 95
- Abbildung 41: Verweilzeiten der Chargen 2 der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der Feuchte bis zu einer Knetkammertemperatur von 110°C** 96
- Abbildung 42: Verweilzeiten der Chargen 2 der Formmasse PF1110 ab einer Knetkammertemperatur von 140°C in Abhängigkeit der Feuchte** 97
- Abbildung 43: Minimale komplexe Viskosität der Formmasse PF1110 und die Temperatur, bei welcher diese auftritt, in Abhängigkeit der Materialfeuchte bei verschiedenen Heizraten** 98
- Abbildung 44: Maximales TanDelta der Formmasse PF1110 und die Temperatur, bei welcher dieses auftritt, in Abhängigkeit der Materialfeuchte bei verschiedenen Heizraten** 100
- Abbildung 45: Zeit und Temperatur des TanDelta im erstmaligen Schnittpunkt mit 1 in Abhängigkeit der Materialfeuchte der Formmasse PF1110 bei verschiedenen Heizraten** 101
- Abbildung 46: Höhe der komplexen Viskosität eines ungefüllten Phenol-Formaldehydsystems und deren Auftrittstemperatur in Abhängigkeit des Härteranteils** 102
- Abbildung 47: Höhe des maximalen TanDelta eines ungefüllten Phenol-Formaldehydsystems und Auftrittstemperatur in Abhängigkeit des Härteranteils** 103
- Abbildung 48: Einspritzdruckverlauf in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)** 105
- Abbildung 49: Max. Umschaltdrücke und Fließweglängen in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)** 106
- Abbildung 50: Plastifizierdrehmomentverlauf in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)** 107

- Abbildung 51: Forminnendrucke am Sensor 1 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 108**
- Abbildung 52: Forminnendrucke am Sensor 5 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 109**
- Abbildung 53: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 1 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 110**
- Abbildung 54: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 2 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 111**
- Abbildung 55: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 3 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 112**
- Abbildung 56: Temperaturverlauf an der Messstrecke 1 in Abhängigkeit des absoluten Wassergehaltes (Werkzeugtemperatur: 170°C; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 113**
- Abbildung 57: Einspritzdruckverlauf in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 115**
- Abbildung 58: Max. Umschaltdrucke und Fließweglängen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 115**
- Abbildung 59: Plastifizierdrehmomentverlauf in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 116**
- Abbildung 60: Forminnendrucke am Sensor 1 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110) 117**

- Abbildung 61: Forminnendrucke am Sensor 5 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)..... 118**
- Abbildung 62: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 1 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)..... 119**
- Abbildung 63: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 2 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)..... 120**
- Abbildung 64: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 3 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)..... 121**
- Abbildung 65: Temperaturverlauf an der Messstrecke 1 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Einspritzgeschwindigkeit: 24 ccm/s, PF1110)..... 122**
- Abbildung 66: Einspritzdruckverlauf in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)..... 123**
- Abbildung 67: Max. Umschaltdrucke und Fließweglängen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)..... 124**
- Abbildung 68: Plastifizierdrehmomentverlauf in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)..... 125**
- Abbildung 69: Forminnendrucke am Sensor 1 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)..... 126**
- Abbildung 70: Forminnendrucke am Sensor 5 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)..... 126**
- Abbildung 71: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 1 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110)..... 127**

- Abbildung 72: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 2 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110) 128**
- Abbildung 73: Errechnete Druckdifferenzen über die Messstrecke 3 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110) 129**
- Abbildung 74: Temperaturverlauf an der Messstrecke 1 in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit (Absoluter Wasseranteil: 0,65 %; Werkzeugtemperatur: 170°C, PF1110) 130**
- Abbildung 75: Restreaktionsenthalpien aus der MDSC und Glasübergangstemperaturen (T_g) aus der TMA der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der Materialfeuchte und der Entnahmeposition (angussnah, angussfern) 131**
- Abbildung 76: Speichermodul und $\tan\Delta$ der Formmasse PF1110 bei 100°C in Abhängigkeit der Materialfeuchte und der Entnahmeposition (angussnah, angussfern) 132**
- Abbildung 77: Schlagzähigkeiten und Biegefestigkeiten der der Proben der Formmasse PF1110 als Mittelwertdarstellung in Abhängigkeit der Materialfeuchte 133**
- Abbildung 78: Biegefestigkeiten an verschiedenen Entnahmepositionen in Abhängigkeit der Materialfeuchte der Formmasse PF1110 134**
- Abbildung 79: Restreaktionsenthalpien aus der MDSC und T_g aus der TMA der Formmasse PF1110 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und der Entnahmeposition 135**
- Abbildung 80: Schlagzähigkeiten und Biegefestigkeiten der Formmasse PF1110 als Mittelwertdarstellung in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur 136**
- Abbildung 81: Biegefestigkeiten der Proben der Formmasse PF1110 an verschiedenen Entnahmepositionen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur 137**
- Abbildung 82: Restreaktionsenthalpien aus der MDSC und Glasübergangstemperaturen aus der TMA der Formmasse PF1110 in**

- Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit und der Entnahmeposition (angussnah, angussfern) 138*
- Abbildung 83: Schlagzähigkeiten und Biegefestigkeiten der Formmasse PF1110 als Mittelwertdarstellung in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur 139*
- Abbildung 84: Biegefestigkeiten der Formmasse PF1110 an verschiedenen Entnahmepositionen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit 140*
- Abbildung 85: Schlagzähigkeiten der Formmasse PF1110 an verschiedenen Entnahmepositionen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit 141*
- Abbildung 86: Tendenzielle Unterschiede von verschiedenen Messgrößen zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der jeweiligen Variationsparameter 144*
- Abbildung 87: Tendenzielle Unterschiede von verschiedenen Messgrößen im Spritzgussprozess zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Materialfeuchte 145*
- Abbildung 88: Tendenzielle Unterschiede von verschiedenen Messgrößen im Spritzgussprozess zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur 146*
- Abbildung 89: Tendenzielle Unterschiede von verschiedenen Messgrößen im Spritzgussprozess zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit 147*
- Abbildung 90: Tendenzielle Unterschiede der Restreaktionsenthalpie und dem Tg an gespritzten Probekörpern zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Materialfeuchte 148*
- Abbildung 91: Tendenzielle Unterschiede von thermomechanischen Messgrößen zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur 149*
- Abbildung 92: Tendenzielle Unterschiede von thermomechanischen Messgrößen zwischen den Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit 150*
- Abbildung 93: Abhängigkeit des Fließwiderstandes und der Reaktivität von der Materialfeuchte 152*

- Abbildung 94: Reziproke der Verweilzeit gegen die Reziproke der absoluten Temperatur der Formmasse PF6510 in Abhängigkeit des absoluten Wasseranteils..... 155**
- Abbildung 95: Abhängigkeit des Fließwiderstandes und der Reaktivität von der Formmassentemperatur..... 158**
- Abbildung 96: Minimale Drehmomente bei verschiedenen Knetkammertemperaturen in Abhängigkeit der Formmasse 158**
- Abbildung 97: Verweilzeit der Formmassen und minimale komplexe Viskositäten in Abhängigkeit der Heizrate am Rotationsrheometer 159**
- Abbildung 98: Reziproke der Verweilzeit gegen die Reziproke der absoluten Temperatur in Abhängigkeit der Formmasse..... 160**
- Abbildung 99: Aktivierungsenergien der Formmassen in Abhängigkeit der Knetkammertemperaturen 161**
- Abbildung 100: Reaktionsenthalpien der Formmassen in Abhängigkeit des Messgerätes und des Umgebungsdrucks..... 163**
- Abbildung 101: Abhängigkeit des Rückflusses und des Plastifizierdrehmoments von der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Materialfeuchte 164**
- Abbildung 102: Plastifizierdrehmomente der Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit und Werkzeugtemperatur 165**
- Abbildung 103: Rückflüsse der Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit und der Werkzeugtemperatur 165**
- Abbildung 104: Plastifizierdrehmomente der Formmassen in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte 167**
- Abbildung 105: Rückflüsse der Formmassen in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte 167**
- Abbildung 106: Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Materialfeuchte 169**

- Abbildung 107: Scheinbare Viskositäten der Formmassen in Abhängigkeit von der Einspritzgeschwindigkeit an den verschiedenen Messpunkten über den Fließweg..... 170**
- Abbildung 108: Scheinbare Viskositäten der Formmassen in Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur an den verschiedenen Messpunkten über den Fließweg..... 171**
- Abbildung 109: Scheinbare Viskositäten der Formmassen in Abhängigkeit von der absoluten Materialfeuchte an den verschiedenen Messpunkten über den Fließweg..... 172**
- Abbildung 110: Darstellung der gemessenen Temperaturkurve mit den jeweiligen Messpunkten und den resultierenden Auswertebereichen..... 173**
- Abbildung 111: Temperaturdifferenzen zwischen definierten Punkten über den Spritzgussprozess der Formmasse PF6680 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und der Einspritzgeschwindigkeit..... 174**
- Abbildung 112: Temperaturdifferenzen zwischen definierten Punkten über den Spritzgussprozess der Formmasse PF6510 in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und der Einspritzgeschwindigkeit..... 175**
- Abbildung 113: Temperaturdifferenzen zwischen definierten Punkten über den Spritzgussprozess der Formmasse PF6680 in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte 176**
- Abbildung 114: Temperaturdifferenzen zwischen definierten Punkten über den Spritzgussprozess der Formmasse PF6510 in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte 177**
- Abbildung 115: Abhängigkeit des Tg von der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Materialfeuchte 179**
- Abbildung 116: Tg der Formmassen in Abhängigkeit der Einspritzgeschwindigkeit gemessen mit unterschiedlichen Messsystemen 180**
- Abbildung 117: Tg der Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur, gemessen mit unterschiedlichen Messsystemen 181**
- Abbildung 118: Tg der Formmassen in Abhängigkeit der Materialfeuchte, gemessen mit unterschiedlichen Messsystemen 182**

<i>Abbildung 119: Abhängigkeit des Aushärtegrades von der Einspritzgeschwindigkeit, der Werkzeugtemperatur und der Materialfeuchte</i>	185
<i>Abbildung 120: Aushärtegrad aus der DSC in Abhängigkeit der Versuchseinstellung und der Formmasse.....</i>	185
<i>Abbildung 121: Aushärtegrad aus der DSC in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte und der Formmasse</i>	186
<i>Abbildung 122: Biegefestigkeiten der duroplastischen Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur</i>	188
<i>Abbildung 123: Schlagzähigkeiten der duroplastischen Formmassen in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur</i>	189

Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Warenausgangswerte der untersuchten Materialien (Prüfzeugnis – DIN53764, ISO 60)</i>	<i>59</i>
<i>Tabelle 2: Werkstoffkonditionierungsparameter im Binder MKFT 115.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabelle 3: Spritzguss- und Variationsparameter</i>	<i>63</i>
<i>Tabelle 4: Korrelationskoeffizienten der Drehmomente am Rotationsrheometer und dem Messknetzer mit steigender Materialfeuchte in Abhängigkeit der Formmasse</i>	<i>153</i>
<i>Tabelle 5: Korrelationskoeffizienten der Verweilzeiten am Rotationsrheometer und dem Messknetzer mit steigender Materialfeuchte in Abhängigkeit der Formmasse</i>	<i>154</i>
<i>Tabelle 6: Korrelationskoeffizienten zwischen den Reaktionsstarttemperaturen (HPDSC) und der steigenden Materialfeuchte in Abhängigkeit der Formmasse</i>	<i>156</i>
<i>Tabelle 7: Korrelationskoeffizienten zwischen den Reaktionsenthalpien (HPDSC) und der steigenden Materialfeuchte in Abhängigkeit der Formmasse</i>	<i>156</i>
<i>Tabelle 8: ‚Reaktionszeiten‘ in Abhängigkeit der absoluten Materialfeuchte und des Messumgebungsdrucks der Formmassen PF6510.....</i>	<i>157</i>
<i>Tabelle 9: Korrelationskoeffizienten zwischen der Reaktionsenthalpie (HPDSC) und der Reaktionsstarttemperatur (HPDSC) mit steigendem Umgebungsdruck in Abhängigkeit der Formmasse.....</i>	<i>162</i>
<i>Tabelle 10: Korrelationskoeffizienten des Plastifizierdrehmoments mit dem [%]-Rückfluss in Abhängigkeit der Prozessparameter</i>	<i>166</i>
<i>Tabelle 11: Korrelationskoeffizienten des Plastifizierdrehmoments mit dem [%]-Rückfluss in Abhängigkeit der Materialfeuchte</i>	<i>168</i>
<i>Tabelle 12: Korrelationskoeffizienten des Tg (gemessen mit unterschiedlichen Messsystemen) zum Aushärtegrad in Abhängigkeit der Materialfeuchte</i>	<i>187</i>

Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis

Abkürzungen

af	angussfern
an	angussnah
APC	Automatic Process Control
Ar	Argon
dbzgl.	diesbezüglich
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMA	Dehnungsmessstreifen
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
exo	Exotherm
GB	Glaskugeln
Gew.- %	Gewichtsprozent
GF	Glasfasern
Hexa	Hexamethylentetramin
HPDSC	High Pressure Differential Scanning Calorimetry
HKR	Hochdruckkapillarrheometer
i. d. R.	in der Regel
KFT	Karl-Fischer-Titration
MDSC	Modulierte Differential Scanning Calorimetry
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
OFT	Orifice Flow Test
PF	Phenolformaldehydharz
PP	Polypropylen
Res	Resolution – Auflösungsfaktor
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMA	Thermomechanische Analyse

Sen	Sensitivity – Empfindlichkeitsfaktor
SMC	Sheet Molding Compound
u. a.	unter anderem
WPC	Wood Plastic Compound
WW	Wechselwirkungen

Formelzeichen

a	[mm]	Fließkanalhöhe
a_{cu}	[kJ/m ²]	Charpy-Schlagzähigkeit, ungekerbt
ΔP	[bar]	Druckdifferenz (Forminnendrucke)
ΔP_H	[bar]	Druckdifferenz am Hydraulikmotor
Δt	[s]	Zeitdifferenz (Überfließen der Sensoren)
δ	[°]	Phasenverschiebung
E_A	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
E'	[MPa]	Speichermodul
E''	[MPa]	Verlustmodul
η	[Pas]	Viskosität
η^*	[Pas]	Komplexe Viskosität
η_{hm}	[%]	Hydromechanischer Wirkungsgrad
$\dot{\gamma}$	[1/s]	Scherrate
$\dot{\gamma}_E$	[1/s]	Scherrate aus dem Einspritzvolumenstrom
H	[J/g]	Enthalpie
k	[-]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
l	[mm]	Sensorabstand
M	[Nm]	Drehmoment
n	[1/min]	Drehzahl
P	[Pa]	Druck
\dot{Q}	[W/G]	Wärmefluss, auf die Einwaage bezogen
R	[J/Kmol]	Universelle Gaskonstante
σ_B	[MPa]	Biegefestigkeit
T	[°C]	Temperatur

t	[s, min]	Zeit
t_R	[s, min]	Reaktionszeit
t_V	[s, min]	Verweilzeit
T_g	[°C]	Thermischer Glasübergang
τ	[Pa]	Schubspannung
V_G	[cm ³]	geometrisches Verdrängungsvolumen