

eingereicht/handed in: 19.08.2021
angenommen/accepted: 15.10.2021

Benedikt Roth, M.Sc., Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer
Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Druckabhängige Orientierungsrelaxation im dynamisch temperierten Spritzprägen

In der vorliegenden Studie wurde die druckabhängige Orientierungsrelaxation durch Variation der Werkzeugtemperatur und des Werkzeuginnendrucks im Rahmen eines neuartigen dynamisch temperierten Spritzprägeprozesses untersucht. Hierzu wurde mittels isothermer pvT-Messungen ein Prozessfenster um den druckabhängigen Glasübergangsbereich abgesteckt, innerhalb dessen die Spritzprägeexperimente erfolgten. Über die Füllphase wurden zunächst gezielt Orientierungen ins Bauteil eingebracht und deren druck- und temperaturabhängige Relaxation während einer isothermen und isobaren Haltephase mittels spannungsoptischer Aufnahmen und Gangunterschiedsmessungen beobachtet. Es konnte eine eindeutige Druck- und Temperaturabhängigkeit der Orientierungsrelaxation gefunden werden, wobei mit zunehmender Werkzeugtemperatur und abnehmendem Werkzeuginnendruck geringere Gangunterschiede infolge von geringeren Orientierungen gemessen werden konnten.

Pressure-dependent orientation relaxation in injection compression molding with dynamic mold temperature control

In the present study, the pressure-dependent orientation relaxation was investigated by varying the mold temperature and cavity pressure in the context of a new injection-compression molding process with dynamic mold temperature control. For this purpose, isothermal pvT measurements were used to define a process window around the pressure-dependent glass transition region within which the injection-compression molding experiments were carried out. Initially, orientations were systematically introduced into the component via the filling phase, and their pressure- and temperature-dependent relaxation was observed during an isothermal and isobaric holding phase by means of photoelasticity images and path difference measurements. A clear pressure and temperature dependence of the orientation relaxation could be found, whereby with increasing mold temperature and decreasing cavity pressure, smaller path differences could be measured as a result of lower orientations.

Druckabhängige Orientierungsrelaxation im dynamisch temperierten Spritzprägen

B. Roth, D. Drummer

1 EINLEITUNG UND STAND DER TECHNIK

Der anhaltende Trend der Miniaturisierung von Kunststoffbauelementen wie z.B. Lichtleiterplatten und diffraktiven Bildgebungselementen im Bereich optischer Komponenten [1] oder mikromechanischen Systemen im Anwendungsfeld der individualisierten Biomedizin (Mikrofluidikchips) [2] stellt hohe Anforderungen an die zugrundeliegenden Fertigungsprozesse. Um die hohen Aspektverhältnisse der Mikrostrukturen abzuformen bzw. hohe Fließweglängen- zu Wanddickenverhältnisse realisieren zu können, kommen oftmals Sonderfertigungsverfahren wie Vakuumspritzgießen [3], Ultraschallspritzgießen [4], Spritzprägen [5] sowie Spritzgießen mit dynamischer Werkzeugtemperierung [6] zum Einsatz. Einige wenige Untersuchungen beschreiben die Kombination einer dynamischen Werkzeugtemperaturführung mit dem Spritzprägeprozess, um eine gleichmäßige Bauteildickenverteilung [7] und Abformung von Strukturen im Sub- μ und Nanometerbereich [8] über den Fließweg zu realisieren. Neben einer optimierten Abformung der Aspektverhältnisse nehmen veränderte Prozessbedingungen bei Mikro- und Dünnwandbauteilen jedoch auch Einfluss auf die resultierenden inneren Strukturen und daraus resultierenden Eigenschaften auf Bauteilebene [9]. Im Bereich amorpher Thermoplaste, welche für die genannten Anwendungen zum Einsatz kommen, wird das Bauteileigenschaftsprofil in hohem Maße durch die im Bauteil vorliegenden Orientierungen und Eigenspannungen bestimmt.

In einer ruhenden amorphen Polymerschmelze streben die Makromoleküle stets den energetisch günstigsten Zustand höchster Entropie in Form eines in sich verschlungenen Clusters an [10]. Durch Scherfließbewegungen während der Formfüllung im Spritzguss werden die Polymerketten entwirrt und richten sich in Fließrichtung aus [11]. Dieser Vorgang ist durch eine Abnahme der Entropie gekennzeichnet, weswegen eine entropieelastische Rückstellkraft resultiert, welche die Polymerketten durch das (irreversible) Abgleiten der Polymerketten aneinander und das "Nachgeben" und Abbauen von Spannungen bei konstanter Verformung wieder in den Zustand höherer Entropie überführt [12]. Dieser Vorgang wird als Relaxation bezeichnet und ist abhängig von der Beweglichkeit der Polymerketten. Die Geschwindigkeit, mit der intramolekulare Platzwechselfvorgänge erfolgen können, wird hierbei durch das freie Volumen zwischen den Polymerketten bestimmt [13], wobei dieses nach dem pVT-Verhalten amorpher Thermoplaste eine Druck- und Temperaturabhängigkeit aufweist. Demnach können fließbedingt eingebrachte Orientierungen oberhalb

des Glasübergangs mit steigender Temperatur schneller relaxieren [12]. Dieser Zusammenhang wurde bereits vielfach in der Literatur erforscht [14-16]. Nach der Theorie des freien Volumens zeigt die Beweglichkeit der Polymerketten jedoch auch eine ausgeprägte Druckabhängigkeit, welche eine Relaxation fließbedingt eingebrachter Orientierungen behindert. So konnten Pantani et. al. höhere Orientierungen in spritzgegossenen Platten aus Polypropylen auf die Einschränkung der molekularen Beweglichkeit infolge höherer Nachdruckniveaus zurückführen [17]. Flaman et al. beschrieb ein numerisches Simulationsmodell, welches die Untersuchung der Druckabhängigkeit von orientierungsbedingter Spannungsdoppelbrechung erlaubt [18]. In anschließenden Spritzgussexperimenten konnte daraus ein abwärts gestuftes Nachdruckprofil abgeleitet werden, mit welchem die eingefrorenen molekularen Orientierungen reduziert werden konnten [19]. Ein erster Ansatz zur analytischen Bestimmung druckabhängiger Relaxationsprozesse erfolgte durch Reynolds et al. mithilfe eines Zwei-Kolben-Rheometers. Hierbei wurde die Kapillare zwischen den Kolben als Saphirglasfenster ausgeführt, wodurch die Fließbewegungen durch die Kapillare unter polarisiertem Licht beobachtet werden konnte. Mit dem gewählten Setup konnten fließbedingte Orientierungen durch Auswertung der orientierungsbedingt auftretenden Isochromaten in Abhängigkeit des Drucks im Bereich 1-100 bar quantifiziert werden. Es konnte eine eindeutige Druckabhängigkeit der Orientierungsrelaxation gefunden werden, wobei höhere Drücke zu längeren Relaxationszeiten führten [20].

Das vergrößerte Oberflächen- zu Volumenverhältnis von Mikro- und Dünwandkomponenten resultiert in einem beschleunigten Wärmeübertrag zwischen Schmelze und Werkzeug [9]. Die schnell erstarrten Randschichten nehmen im Vergleich zu makroskopischen Bauteilen einen deutlich größeren Anteil am Gesamtfließquerschnitt ein und führen oftmals zu Füll- und Abbildungsproblemen. Dies wird unter anderem durch hohe Einspritzgeschwindigkeiten zu kompensieren versucht, welches in Kombination mit den geringen Fließquerschnitten in einem erhöhten Druckbedarf während der Füllung resultiert. Da die Schmelzeviskosität eine ausgeprägte Druckabhängigkeit aufweist [21], verstärken die hohen Drücke beim Dünnwandspritzgießen den Effekt der Füll- und Abbildungsprobleme weiter. Yokoi et al. konnten so bereits bei einer Plattendicke von 2 mm über einen Fließweg von 150 mm bei bis zu 1000 mm/s Einspritzgeschwindigkeit Einspritzdrücke von bis zu 3000 bar messen [22]. Das Fließen der Polymerschmelze unter hohem Fließwiderstand bei geringem Fließquerschnitt und hohen Gegendrücken resultiert in hohen Orientierungsgraden in Fließrichtung. Durch die im Vergleich zu makroskopischen Bauteilen schnellere Abkühlung der Schmelze über den Bauteilquerschnitt werden die Fließwiderstände durch die temperaturbedingte Viskositätserhöhung weiter gesteigert. Zudem steht den eingebrachten Molekülorientierungen aufgrund der schnellen Abkühlung und hohen Druckniveaus weniger Relaxationszeit bei hoher Temperatur zur Verfügung. Demnach zeigen insbesondere dünnwandige Bauteile mit hohem Fließweglängen- zu Wanddickenverhältnis oftmals ausgeprägte molekulare Orientierungen [23].

Durch die fertigungsbedingte Anisotropie der Polymerketten im Bauteil ergeben sich richtungsabhängige Wärmeleitfähigkeiten und thermische Ausdehnungskoeffizienten [12]. Die richtungsabhängigen Schwindungseigenschaften nach der Entformung des Bauteils resultieren in unerwünschten Eigenspannungen und Verzug der Bauteile. Dies ist insbesondere im Anwendungsfeld hochpräziser Mikrofluidikchips unerwünscht, da diese bei Verzug der Bauteile während des Betriebes bei erhöhter Temperatur undicht und damit unbrauchbar werden. Neben der verschlechterten Maßhaltigkeit ergeben sich bei orientierten Spritzgussteilen auch optische Anisotropien in Form von richtungsabhängigen Brechungsindizes, welche insbesondere bei optisch abbildenden Systemen zu unerwünschten Abbildungsfehlern führen [24].

Immer komplexere Fertigungsprozesse, wie das dynamisch temperierte Spritzprägen, sollen die Abformung hoher Aspektverhältnisse von Mikro- und Dünnwandbauteilen aus amorphen Kunststoffen ermöglichen. Durch die bei der Verarbeitung von Bauteilen mit einem hohen Fließweglängen- zu Wanddickenverhältnis resultierenden Druckniveaus und Temperaturgradienten über den Querschnitt wird die innere Struktur der Bauteile jedoch maßgeblich beeinflusst. So zeigen derartige Bauteile während der Formfüllung eine hohe Anfälligkeit gegenüber fließinduzierten molekularen Orientierungen, welche aufgrund der hohen Abkühlraten über den Querschnitt und hoher Druckniveaus während der Formfüllung nicht ausreichend relaxieren können. Um daraus resultierende Bauteil-defekte wie schlechte Maßhaltigkeit, Verzug und optische Anisotropien zu vermeiden, müssen die Prozesse so ausgelegt werden, dass eingebrachte Orientierungen bei geeigneter Wahl der Temperatur- und Druckfelder im Spritzgusswerkzeug relaxieren können. Um diesen Zusammenhang zu erforschen, wurde im Rahmen dieser Untersuchung die druck- und temperaturabhängige Relaxation von während der Füllung eingebrachten Orientierungen im Rahmen eines dynamisch temperierten Spritzprägeprozesses untersucht. Hierzu wurden durch die Füllparameter zunächst gezielt Orientierungen ins Bauteil eingebracht, welche im Rahmen einer isothermen und isobaren Haltephase in Abhängigkeit verschiedener Werkzeugtemperaturen und Werkzeuginnendrucke relaxieren konnten. Die Orientierungen wurden durch Temperversuche und spannungsoptische Aufnahmen qualitativ bewertet und durch die Bestimmung des Gangunterschieds in Kippkompensatormessungen quantifiziert.

2 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

2.1 Material und Probekörper

Als Werkstoff für die Versuche wurde ein Polycarbonat Typ PC LED 2245 (Covestro AG, Leverkusen, Deutschland) verwendet, da dieses Material sowohl in optischen als auch in biomedizinischen Anwendungen verwendet wird. Das Relaxieren der molekularen Orientierungen läuft oberhalb des Glasübergangsbereichs, welcher bei Polycarbonat eine deutliche Druckabhängigkeit zeigt, beschleunigt ab. Um die Spritzprägeexperimente mit dem Versuchswerkzeug richtig auszulegen, wurde das Material daher zunächst hinsichtlich des druckabhängigen Erstarrungsverhaltens in isothermen p v T -Messungen nach [25] charakterisiert. Die Glasübergangstemperatur des Materials beträgt laut Datenblatt 145 °C bei Umgebungsdruck.

Die Proben zur Charakterisierung des Gangunterschieds und der Spannungsoptischen Aufnahmen wurden in einem Spritzprägewerkzeug mit einer rechteckigen ebenen Mikroplattenkavität gefertigt. Der Prägehub erfolgte über die Maschinenhauptachse über einen Prägerahmen, welcher über Tellerfedern zur auswerferseitigen Formplatte abgestützt ist, wodurch eine variabel einstellbare Bauteildicke zwischen 0,5 und 4 mm ermöglicht wird. Die dynamische Temperierung des Werkzeugs erfolgte im Prägerahmen sowie düsen- und auswerferseitig kavitätsnahen Temperierkernen in einem doppelten Kreislauf aus druckbeaufschlagtem Heiß- und Kaltwasser mit einer kavitätsnahen Umschalt-einheit. Das Werkzeug verfügt über düsen- und auswerferseitige Temperatursensorik sowie zwei Werkzeuginnendrucksensoren an den Positionen angussnah und angussfern. Die Geometrie der Probekörper und die schematische Darstellung des Formneiteinsatzes des Werkzeuges mit den Positionen der Sensoren sind in Bild 1 dargestellt.

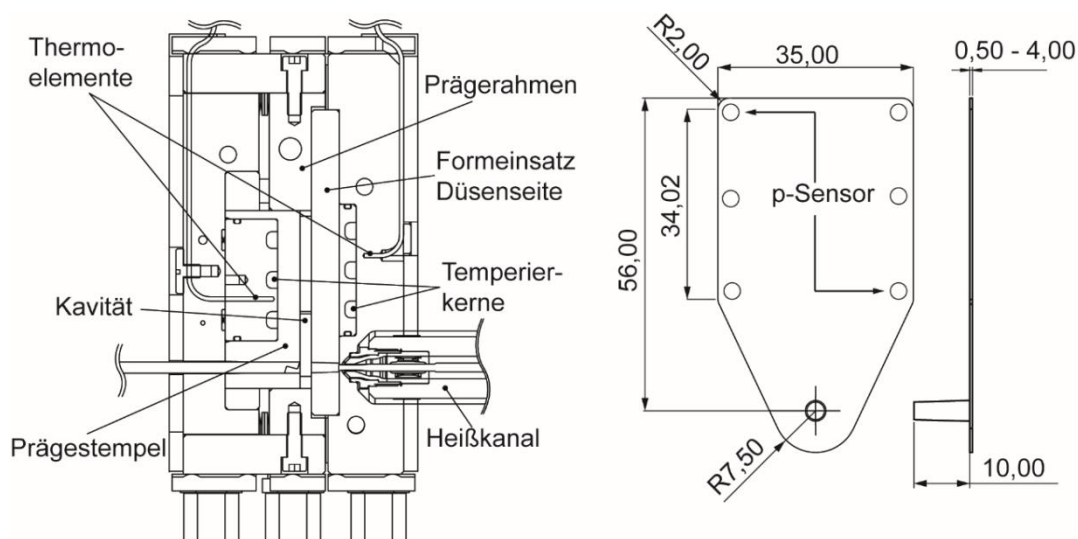


Bild 1: links: Schematischer Aufbau des Versuchswerkzeuges
rechts: Abmessungen des Probekörpers

2.2 Verarbeitung

Die Spritzprägeversuche erfolgten auf einer Spritzgießmaschine Typ Allrounder 370 U700 (Arburg GmbH + Co KG, Loßburg, Deutschland) (Schneckendurchmesser 18 mm) über eine hydraulische Schließeinheit und ein umfangreiches Prägeprogramm zum geschwindigkeits- und kraftgeregelten Spritzprägen. Um die druck- und temperaturabhängige Orientierungsrelaxation zu untersuchen, wurden zunächst Füllparameter zur gezielten Einbringung von Orientierungen gewählt. Zur Vermeidung von Fließbewegungen durch den Prägehub erfolgte eine Komplettfüllung der Kavität vor der Prägephase. Hierzu wurde in einer Füllstudie der minimale Prägespalt bei maximaler Einspritzgeschwindigkeit und maximalem Einspritzdruck ermittelt, um die Polymerketten ausreichend in Fließrichtung zu orientieren. Das an der Maschine eingestellte Nachdruckniveau wurde so gewählt, dass der resultierende Werkzeuginnendruck dem Druck, welcher aus der höchsten einzustellenden Schließkraft resultiert, entspricht. Um zu gewährleisten, dass die Schmelze beim Applizieren der Prägekraft vollständig und homogen auf die gewählte Werkzeugtemperatur abgekühlt ist, erfolgte eine Simulation der Füll- und Nachdruckphase des Prozesses mit Autodesk Moldflow Synergy 2019. Der Prägespalt, die Einspritzgeschwindigkeit, Schmelztemperatur und Nachdruckhöhe wurden hierzu entsprechend der Spritzprägeversuche (Tabelle 1) festgelegt, und es wurde das zeitabhängige Temperaturprofil im Bauteilkern an den Positionen unterhalb des Angusszapfens und am Fließwegende ermittelt, Bild 2.

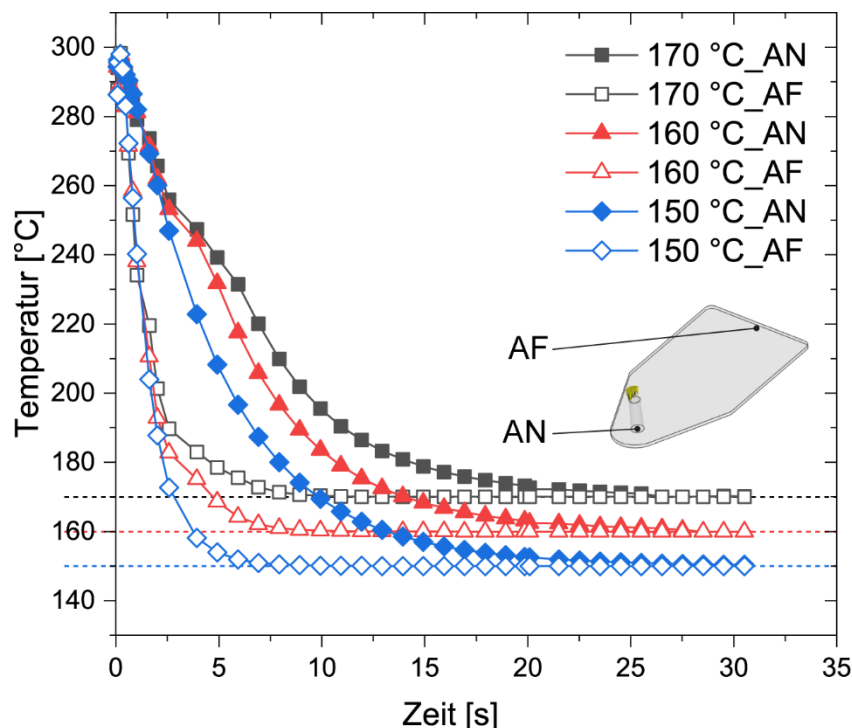


Bild 2: Abkühlsimulation der Schmelze auf Werkzeugtemperatur zur Auslegung der Nachdruckzeit; AN: Angussnah, AF: Angussfern

Demnach wurde die Länge der Nachdruckphase zu 20 s gewählt, da hier bei allen Werkzeugtemperaturen ein homogenes Temperaturprofil vor der Prägephase vorlag.

Die Werkzeugtemperaturen und Werkzeuginnendrucke bei den Spritzprägeversuchen wurden durch unterschiedliche Vorlauftemperaturen des Heißwasserkreislaufs bzw. unterschiedlich eingestellte Schließkräfte nach dem Schema in Bild 3 variiert. Die aus der Schließkraft resultierenden Werkzeuginnendrucke wurden aus dem Quotienten der eingestellten Schließkraft und der projizierten Bauteilfläche von 1867,87 mm² berechnet. Zusätzlich wurden die resultierenden Werkzeuginnendrucke für die Interpretation der Ergebnisse an den Positionen angussnah und angussfern mit einer Frequenz von 100 Hz aufgezeichnet. Das Prägen erfolgte kraftgeregelt über einen definierten Zeitraum von 60 s. Jede Schließkräfteeinstellung erfolgte bei den Werkzeugtemperaturen 170,160 und 150 °C. Die Wahl der Werkzeugtemperaturen und Schließkräfte erfolgte nach den Ergebnissen der isothermen pVT-Messungen in der Weise, dass bei jeder Werkzeugtemperatur sowohl Bereiche einer druckinduzierten Erstarrung als auch Bereiche, in denen das Polymer noch ausreichend fließfähig ist, geprüft wurden. Die wichtigsten Verarbeitungsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

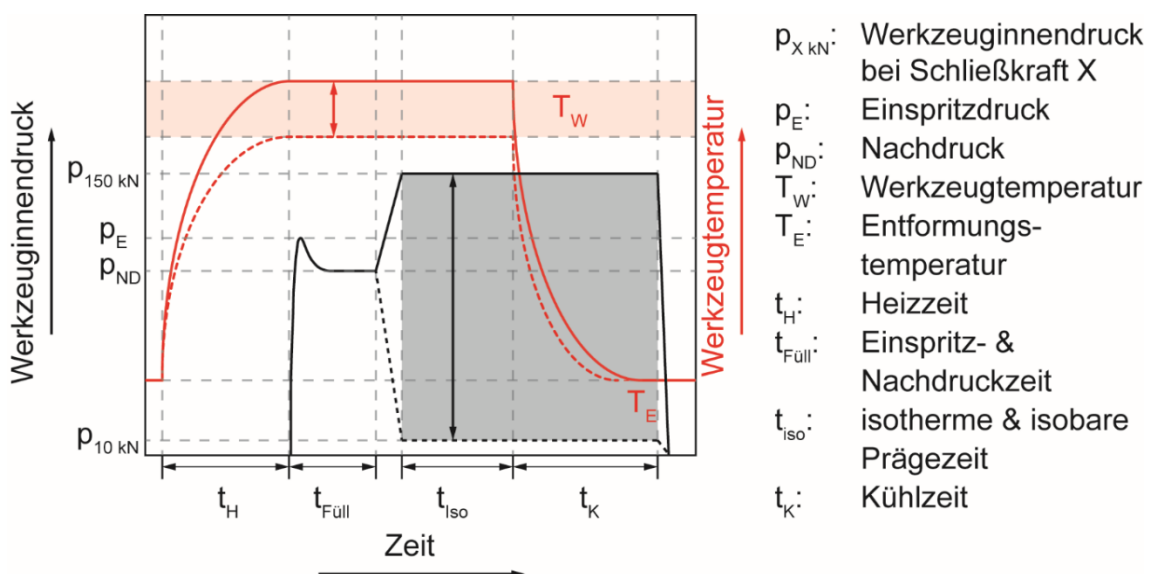


Bild 3: Schematische Prozessdarstellung der Herstellung der Probekörper zur Untersuchung der Orientierungsrelaxation

Werkzeugtemperatur T_W [°C]	150	160	170
Heizzeit t_H [s]		180	
Prägespalt s_P [mm]		0,5	
Einspritzvolumenstrom v_E [cm ³ /s]		25,45	
Max. Einspritzdruck p_E [bar]		2200	
Nachdruck (eingestellt) p_{ND} [bar]		1600	
Nachdruckzeit t_{ND} [s]		20,0	
Prägeschwindigkeit v_P [mm/s]		1,0	
Schließkraft F_P [kN] / Prägedruck p_p [bar]	150/800; 110/590; 70/375; 30/160;		
isotherme Prägezeit t_{iso} [s]		60	
Kühlzeit t_K [s]		100	
Entformungstemperatur T_E [°C]		60	

Tabelle 1: Prozessparameter zur Herstellung der Probekörper

2.3 Charakterisierung

Die isothermen pvT-Messungen zur Charakterisierung der Druckabhängigkeit des Erstarrungsbereichs erfolgten in einem pvT-Gerät des Typs Rheograph 25 (Göttfert Werkstoff Prüfmaschinen GmbH, Buchen, Germany) bei den Temperaturen 170, 180, 190, 200 und 210 °C, wobei jeweils in 100 bar Schritten Drücke von 500-2500 bar appliziert wurden und das spezifische Volumen 140 s nach dem Applizieren des Drucks gemessen wurde.

Die mit variierenden Prozessparametern hergestellten Bauteile wurden zudem hinsichtlich der prozessinduzierten Orientierungen und Eigenspannungen unter Ausnutzung des Effekts der Doppelbrechung durch spannungsoptische Aufnahmen unter zirkular polarisiertem Licht qualitativ visualisiert. Beim Eintreten einer durch einen Polfilter (Polarisator) polarisierten Lichtwelle in ein Bauteil, welches Eigenspannungen und Orientierungen aufweist, wird diese entlang der Hauptspannungsachsen des Bauteils in zwei Teilwellen aufgeteilt, die den Körper mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durchlaufen. Somit ergibt sich beim Wiederaustreten der beiden Teilwellen aus dem Bauteil eine Phasenverschiebung, die proportional zu dessen Eigenspannungs- und Orientierungsgrad ist. Unter Verwendung von weißem Licht und eines zweiten Polfilters (Analyseator), der senkrecht zum Polarisator angeordnet ist, kann diese Phasenverschiebung als Interferenzfarbmuster im Bauteil sichtbar gemacht werden. Die Phasenverschiebung der beiden polarisierten Teilwellen wird in der Spannungsoptik als Gangunterschied bezeichnet und in Mikrometern gemessen. Innerhalb des sich ergebenden Interferenzmusters nach Michel Lévy [26] weisen Linien gleichen Gangunterschieds die gleiche Farbe auf und werden als Isochromaten bezeichnet. Da der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge des polarisierten Lichts annehmen kann, werden die Isochromaten in Ordnungen einge-

teilt. Hierbei gilt, je höher die Ordnung oder Anzahl der Isochromaten desto höher ist der Gangunterschied und damit die Orientierungen und Eigenspannungen [27].

Um zwischen Orientierungen und Eigenspannungen unterscheiden zu können, wurden die Bauteile zunächst bei einer Temperatur unterhalb des Glasübergangs getempert. Nach Ehrenstein und Pongratz [28] können Eigenspannungen bei einer Lagerung der Bauteile unterhalb der Glasübergangstemperatur relaxieren, wohingegen molekulare Orientierungen aufgrund der unzureichenden Beweglichkeit der Polymerketten im Bauteil erhalten bleiben [28]. In Kapitel 5.4.3.3.1 des Werkes wird für Polycarbonat eine Tempertemperatur von 80-90 °C bei 12 h Lagerungszeit empfohlen, wobei darauf hingewiesen wird, dass die Geschwindigkeit der Relaxationsprozesse bei 130 bis 135 °C ihr Maximum erreicht. Um zu vermeiden, dass bei den gewählten Temper-Temperaturen unterhalb des Glasübergangs bereits eine Relaxation von Eigenspannungen und Orientierungen einsetzt, wurde der Glasübergangsbereich mittels einer dynamisch mechanischen Analyse an einer Probe, welche mittig aus der Platte präpariert wurde, charakterisiert. Die Messung erfolgte an einer Torsions-DMA Typ Ares G2 (TA Instruments, New Castle, USA) unter Torsion der Probe bei 1 Hz (0,1% Dehnung) im Temperatursweep bei einer Heizrate von 3 K/min. Die Ergebnisse der dynamisch mechanischen Analyse sind in Bild 4 dargestellt.

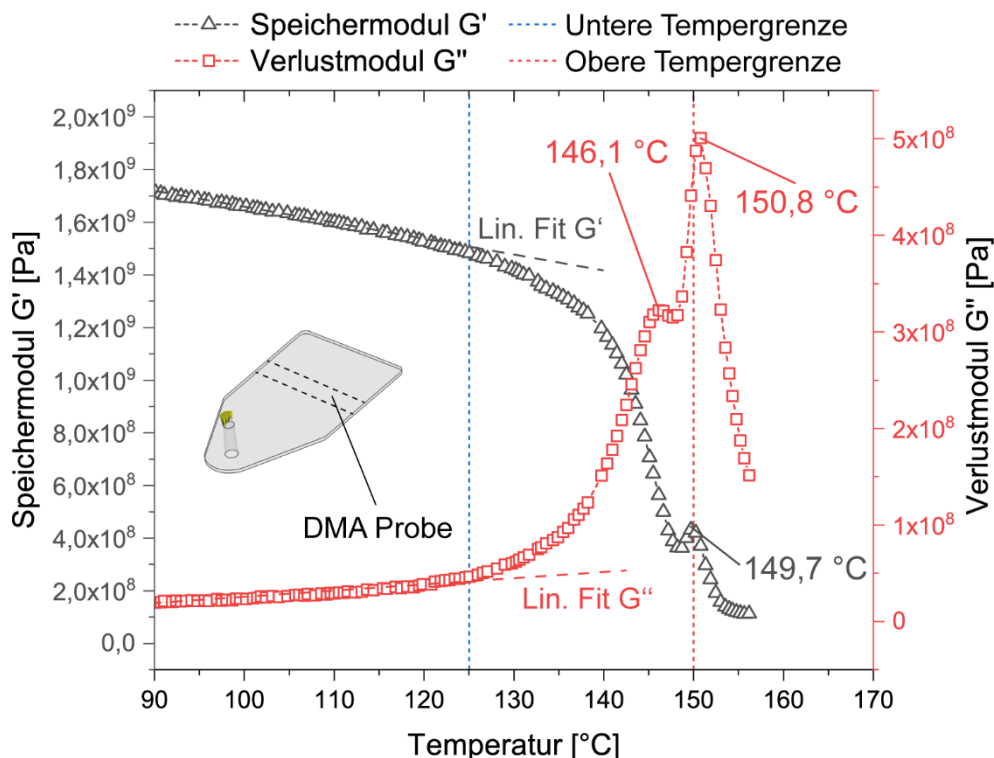


Bild 4: Dynamisch mechanische Analyse des PC LED2245 zur Bestimmung des Glasübergangsbereichs

Das Ergebnis zeigt, dass bei Temperaturen oberhalb 125 °C der lineare Bereich des Speicher- und Verlustmoduls verlassen wird. Bei Temperaturen unterhalb dieser Grenze ist demnach noch kein signifikantes Abgleiten der Polymerketten bei gleichzeitig maximaler Relaxationsgeschwindigkeit eingebrachter Eigenstressungen zu erwarten. Die untere Tempergrenze wurde daher zu 125 °C bei 1h Lagerungszeit gewählt. Der charakteristische Peak im Verlustmodul, welcher die Glasübergangstemperatur kennzeichnet, liegt bei 146,1 °C. Im Speicher- und Verlustmodul ist weiterhin ein Peak bei 149,7 °C bzw. 150,8 °C zu verzeichnen, welcher die Relaxation der Orientierungen kennzeichnet. Bei weiterer Temperaturerhöhung nehmen Speicher- und Verlustmodul aufgrund der geringen Formstabilität der Probe stark ab. Um nach den Temperversuchen noch eine ausreichende Formstabilität für die spannungsoptischen Aufnahmen zu erhalten, wurde die obere Tempergrenze daher zu 150 °C bei 1h Lagerungszeit gewählt.

Neben der qualitativen Bewertung der im Bauteil vorliegenden Orientierungen erfolgte auch eine Quantifizierung der Anisotropien durch die Bestimmung des Gangunterschieds. Dieser kann durch eine anisotrope Kristallplatte, die um eine senkrecht zum Strahlengang eines Polarisationsdurchlichtmikroskops angeordnete Achse drehbar gelagert ist, gemessen werden. Durch die kontrollierte Neigung der Kristallplatte kann ein variabler Gangunterschied erzeugt werden, der den zu messenden Gangunterschied an einer bestimmten Position der Probe kompensiert. Dieses System wird als Kippkompensator bezeichnet, wobei die Kompensatorfunktion den erzeugten Gangunterschied als Funktion des gemessenen Neigungswinkels liefert. Die Bestimmung des Gangunterschieds erfolgte unter einem Polarisationsmikroskop des Typs Axioplan mit einem Kippkompensator des Typs K (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland), welcher den Gangunterschied bis zur 30. Isochromatenordnung auflösen kann. Die Messung des Gangunterschieds erfolgte an jeweils 3 Proben, an den Messpositionen angussnah und angussfern auf Höhe der Drucksensoren sowie in einer Position mittig dazwischen in den Abständen 25, 35 und 55 mm entfernt vom Angusszapfen.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der isothermen p_vT -Messungen sind in Bild 5 dargestellt. Die Kurven des spezifischen Volumens weisen eine temperatur- und druckabhängige Steigungsänderung auf, welche nach [25] auf eine Änderung der Kompressibilität infolge des Phasenübergangs von flüssig nach fest zurückzuführen ist, Bild 5a.

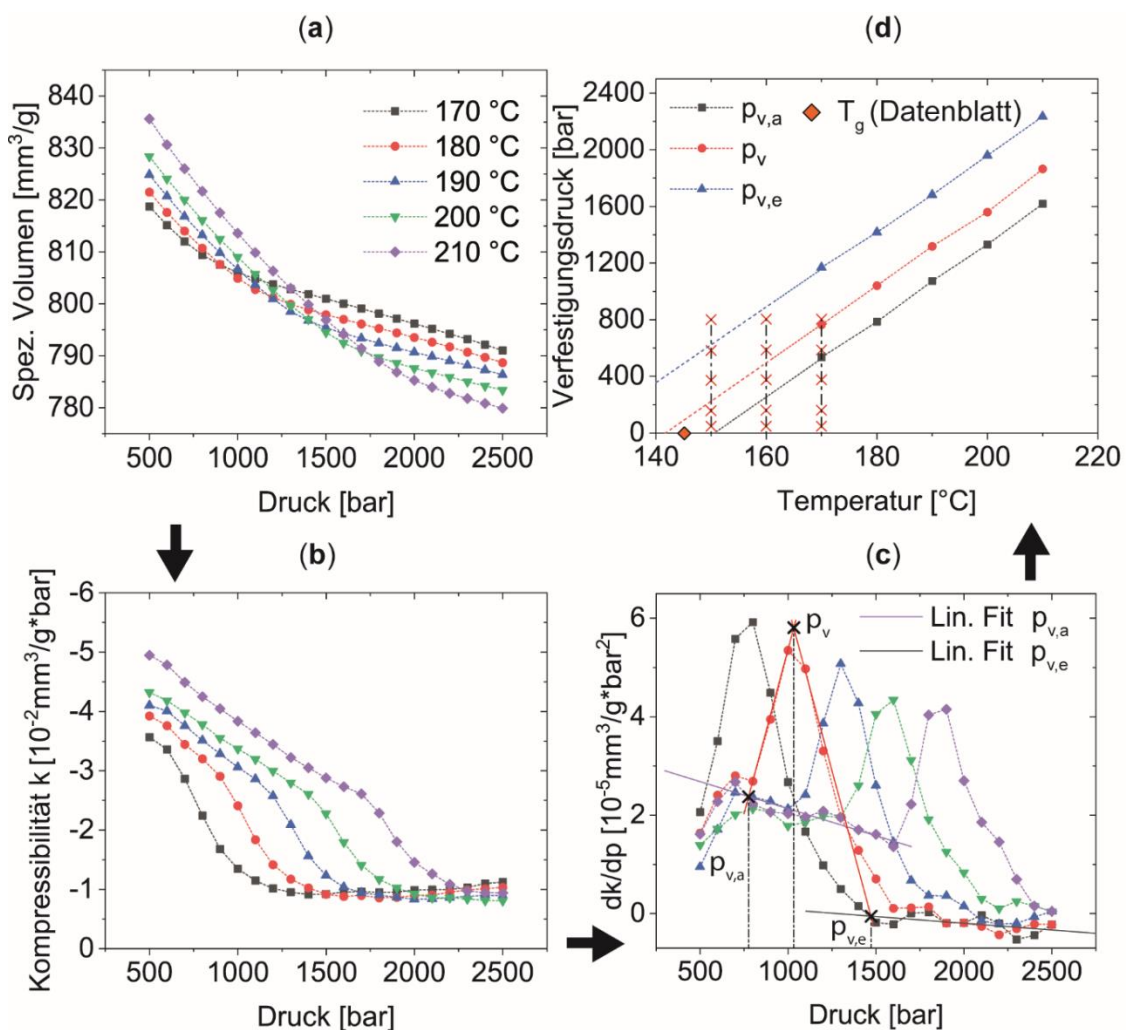


Bild 5: (a) isotherme p_vT -Messungen; (b) 1. Ableitung des spezifischen Volumens nach dem Druck: Kompressibilität; (c) 2. Ableitung des spezifischen Volumens nach dem Druck: Bestimmung des Wendepunkts der Kompressibilität; (d) Auswertung des temperaturabhängigen Verfestigungsdrucks zur Auslegung des Versuchsplans

Um diesen Zusammenhang auszuwerten, wurde die Ableitung des spezifischen Volumens nach dem Druck dv/dp gebildet. Die berechnete Steigung der Kurven, oder die Kompressibilität k , zeigt ab einem gewissen Druck eine Krümmungsänderung, wobei die Kompressibilität nach der Änderung der Krümmung unabhängig vom Druck und der Temperatur auf einem konstanten Niveau verbleibt, Bild 5b. Die druckabhängige Krümmungsänderung kennzeichnet den Übergang von flüssig nach fest. Durch die Ermittlung des Maximums der 2. Ableitung des spezifischen Volumens nach dem Druck d^2v/dp^2 kann der Wendepunkt der Kompressibilität als mittlerer Verfestigungsdruck p_v ausgewertet werden, Bild 5c. Um die Ausgangsniveaus vor und nach dem Ende des druckabhängigen Phasenübergangs abzubilden, wurden die Kompressibilitätsableitungen linear gefittet, welche sich über dem größten Druckbereich innerhalb des Festkörperbereichs (170°C) bzw. des Schmelzbereichs (210 °C) befinden. Über das Anlegen von Tangenten an die Maxima der 2. Ableitung (wie in Bild 5c schematisch bei 180 °C gezeigt) wurden die Schnittpunkte mit dem Ausgangs- und Endniveau als Anfang $p_{v,a}$ und Ende $p_{v,e}$ des druckabhängigen Verfestigungsbereichs ausgewertet. Trägt man diese Verfestigungsdrücke über den gemessenen Schmelzetemperaturen auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen druckabhängigem Verfestigungsbereich und Temperatur, Bild 5d. Durch Regressionsgeraden kann der Verfestigungsbereich zu niedrigeren Drücken und Temperaturen extrapoliert werden. Hierbei zeigt die Extrapolation des mittleren Verfestigungsdrucks p_v zu 0 bar Druck eine gute Übereinstimmung mit der Bestimmung der Glasübergangstemperatur durch drucklose DSC Messungen nach ISO 11357-2 im Datenblatt des Materials. Die Charakterisierung des druckabhängigen Erstarrungsverhaltens erlaubt eine Auslegung der Spritzprägeversuchspunkte in einer Weise, dass für die erreichbaren Werkzeugtemperaturen sowohl eine druckinduzierte Erstarrung als auch die noch ausreichende Fließfähigkeit der Polymerschmelze zur Orientierungsrelaxation gegeben ist. Die gewählten Versuchspunkte sind nach der Berechnung des Werkzeuginnendruckes aus Schließkraft und projizierter Bauteilfläche in Bild 5d als rote Kreuze eingezeichnet.

Die Ergebnisse der Temperversuche zur Unterscheidung zwischen Orientierungen und Eigenspannungen sind in Bild 6 exemplarisch für die jeweils höchste und niedrigste eingestellte Schließkraft bei 170 °C Werkzeugtemperatur dargestellt, da hier die höchste und niedrigste Anzahl an Isochromaten gemessen wurden.

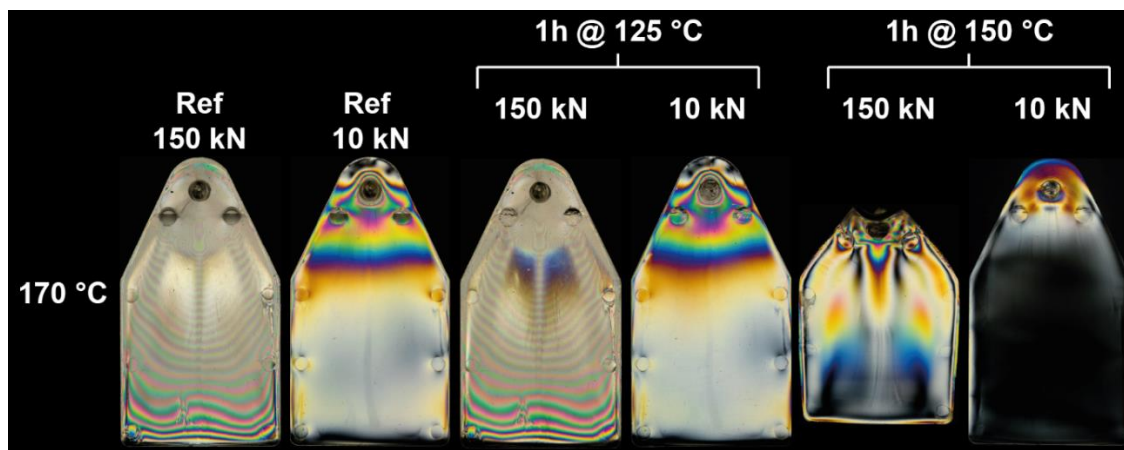


Bild 6: Temperversuche der in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und Schließkraft hergestellten Bauteile unterhalb (125 °C) und oberhalb (150 °C) der Glasübergangstemperatur

Demnach ergibt sich vor und nach einer Lagerung der Bauteile bei 125 °C (unterhalb der Glasübergangstemperatur) nahezu kein Unterschied im Isochromatenbild der spannungsoptischen Aufnahmen. Im Gegensatz dazu führt die Lagerung der Bauteile oberhalb der Glasübergangstemperatur bei 150 °C zu einem nahezu vollständigen Relaxieren der Orientierungen innerhalb des Lagerungszeitraumes. Die durch die Orientierungen induzierte Richtungsabhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten führt darüber hinaus zu maximalem Verzug der orientierten Bauteile nach der Lagerung oberhalb T_g . Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass unabhängig von der Werkzeugtemperatur und der zugrundeliegenden Schließkraft nahezu alle im Bauteil vorliegenden Isochromaten auf Orientierungen zurückgeführt werden können. Um diese These zu untermauern, werden am Lehrstuhl für Kunststofftechnik derzeit mechanische Untersuchungen durchgeführt, welche den Abbau der Eigenspannungen unterhalb der Glasübergangstemperatur erfassen und quantifizieren können.

Die Spannungsoptischen Aufnahmen der unterschiedlich hergestellten Bauteile in Bild 7 visualisieren die Orientierungsrelaxation in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und der zugrundeliegenden Schließkraft.

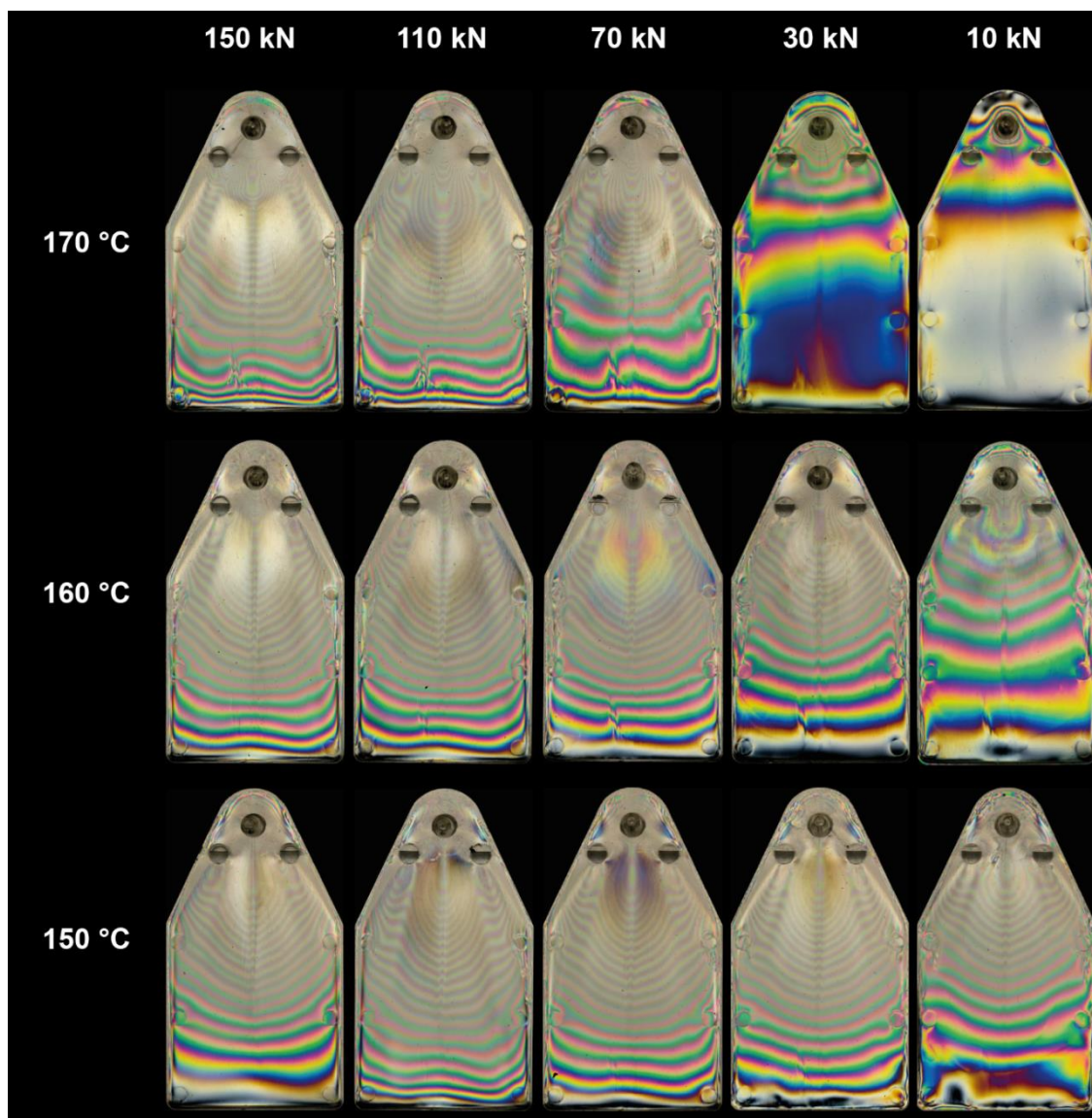


Bild 7: Spannungsoptische Aufnahmen der orientierten Bauteile in Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur und der Schließkraft

Im vertikalen Vergleich in Bild 7 bei der geringsten Schließkraft von 10 kN zeigt sich die bereits bekannte Temperaturabhängigkeit der Orientierungsrelaxation. So führen höhere Werkzeugtemperaturen bei gleichem Druck zu geringeren Orientierungen infolge der beschleunigten Relaxation. Im horizontalen Vergleich der Aufnahmen wird deutlich, dass die Orientierungsrelaxation bei höheren Werkzeugtemperaturen bereits bei höheren Schließkräften oder Druckniveaus einsetzt. So zeigen die Aufnahmen bei 170 °C Werkzeugtemperatur ein deutlich verändertes Isochromatenbild ab 70 kN Schließkraft, wohingegen sich bei 160 °C Werkzeugtemperatur das Isochromatenbild erst ab einer Schließkraft von 30 kN und bei 150 °C nur bei der geringsten Schließkraft von 10 kN merklich ver-

ändert. Um diesen Zusammenhang näher zu untersuchen und die Druckabhängigkeit der Orientierungsrelaxation zu quantifizieren, wurden zunächst die Drucksignale des angussnahen und angussfernen Sensors ausgewertet und mit den Gangunterschiedsmessungen an den Positionen angussnah und angussfern verknüpft, Bild 8. Die Gangunterschiedsmessungen in der Mitte der Platte wurden dem Druckmittelwert aus angussnaher und angussferner Messposition zugeordnet. Die Druckwerte wurden am Ende der isobaren Prägephase aufgenommen und über fünf hergestellte Bauteile gemittelt.

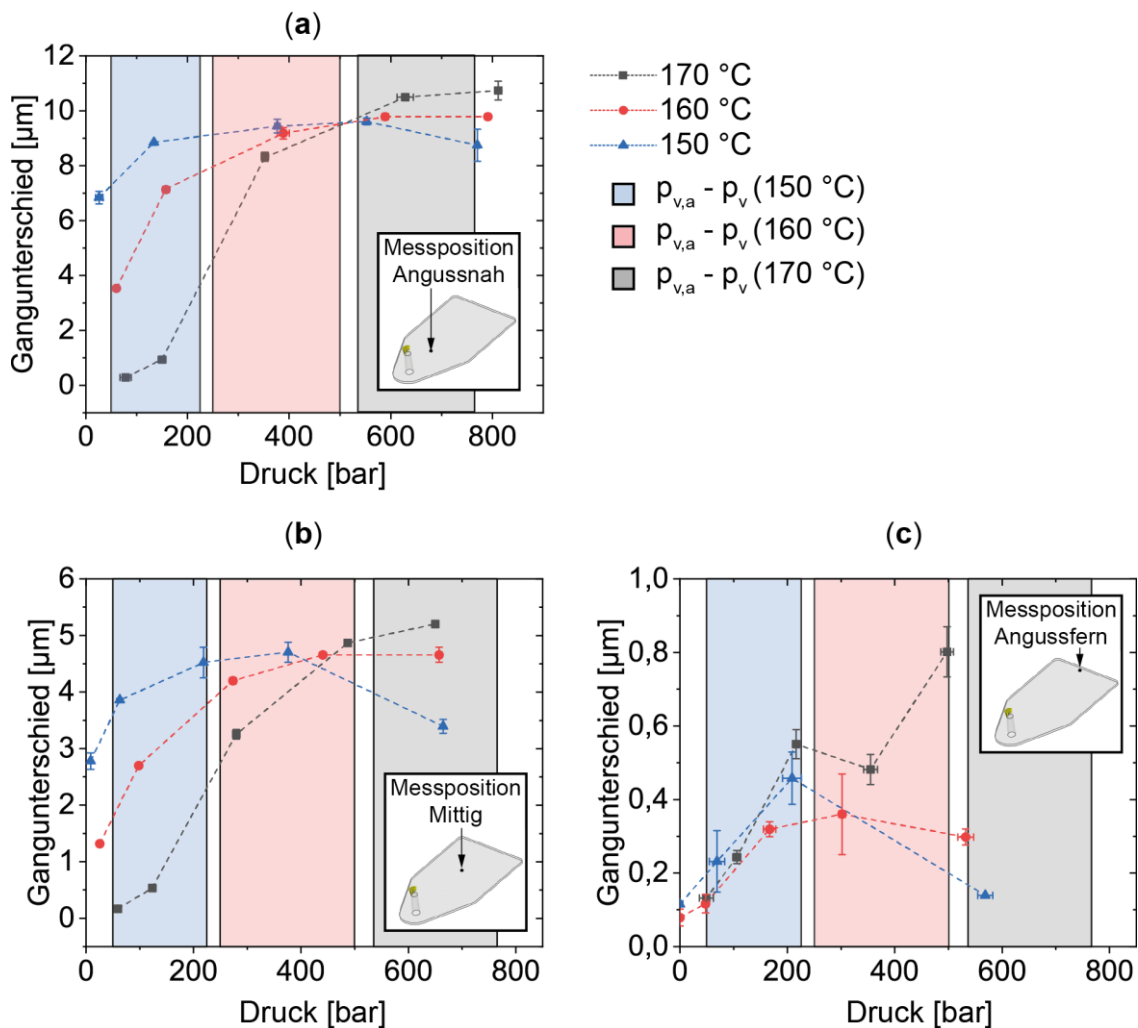


Bild 8: Gangunterschiedsmessung in Abhängigkeit des Werkzeuginnen-drucks, der Werkzeugtemperatur und der Messposition: (a) angussnahe Messposition; (b) mittige Messposition; (c) angussferne Messposition; Farbige Rechtecke markieren den druckabhängigen Verfestigungsbereich vom Verfestigungsbeginn $p_{v,a}$ bis zum mittleren Verfestigungsdruck p_v für die jeweilige Werkzeugtemperatur

Erwartungsgemäß zeigen die im Bauteil vorliegenden Orientierungen eine starke Fließwegabhängigkeit. So resultierte die angussnahe Messung in den höchsten Gangunterschieden, wohingegen am angussfernen Messpunkt aufgrund des ohnehin niedrigen Orientierungsniveaus nahezu keine druck- und temperaturabhängigen Unterschiede im Gangunterschied festgestellt werden konnten. Im hochorientierten Mitten- und Angussbereich können die Orientierungen mit abnehmendem Druck und zunehmender Temperatur besser relaxieren. Dies kann auf das höhere freie Volumen und damit verbesserte Molekülbeweglichkeit mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Druck zurückgeführt werden. Werden die Ergebnisse der isothermen p_vT -Messungen berücksichtigt, so setzt die druckabhängige Erstarrung $p_{v,a}$ bei 170 °C Werkzeugtemperatur bei ca. 530 bar ein. Nach der Extrapolation der bestimmten Erstarrungskurven in Bild 5d verschiebt sich der Beginn der druckabhängigen Verfestigung bei 160 °C Werkzeugtemperatur zu einem Druck von ca. 250 bar. Bei 150 °C Werkzeugtemperatur ist der Wendepunkt der Kompressibilität bei ca. 150 bar erreicht, sodass die druckabhängige Erstarrung $p_{v,a}$ bereits bei dem geringsten Druck von ca. 50 bar einsetzt. Die druckabhängige Verfestigung des Kunststoffes behindert die Relaxation der Orientierungen, sodass der Gangunterschied nach Erreichen des Verfestigungsbeginns auf einem nahezu konstanten Niveau verbleibt. Zur Visualisierung dieses Effekts wurde der Bereich des Verfestigungsbeginns $p_{v,a}$ bis zum mittleren Verfestigungsdruck p_v aus den isothermen p_vT -Messungen zu den jeweiligen Werkzeugtemperaturen als farbiges Rechteck in die Diagramme in Bild 8 eingezeichnet. Bei höherer Werkzeugtemperatur können demnach höhere Drücke realisiert werden, ohne dass die Orientierungsrelaxation infolge der druckabhängigen Verschiebung des Glasübergangsbereichs vollständig unterbunden wird. Die Messungen des Gangunterschieds und die spannungsoptischen Aufnahmen korrelieren demnach gut mit der Charakterisierung des Beginns der druckabhängigen Verfestigung in isothermen p_vT -Messungen. So weisen alle Messkurven des Gangunterschieds nach Unterschreiten des druckabhängigen Verfestigungsbeginns einen starken Abfall auf. Wenn die Versuchspunkte innerhalb des charakterisierten druckabhängigen Verfestigungsbereichs liegen, ist jedoch nahezu keine Orientierungsrelaxation mehr möglich. Demnach kann durch eine entsprechende Materialcharakterisierung bestimmt werden, inwiefern bei den im Werkzeug vorliegenden Druck- und Temperaturfeldern füllbedingt eingebrachte Orientierungen relaxieren können. Bei der geringsten Werkzeugtemperatur und dem höchsten Druck ist an allen Messpunkten ein erneuter Abfall des Gangunterschieds zu verzeichnen. Bei 150 °C Werkzeugtemperatur endet der druckabhängige Erstarrungsbereich bei etwa 650 bar. Demnach ist dieser Versuchspunkt der einzige, der den druckabhängigen Erstarrungsbereich vollständig durchschreitet. Es ist daher anzunehmen, dass durch den Prägehub Fließbewegungen induziert werden, welche im angussfernen Bereich Orientierungen verursachen. Da die Fließfähigkeit bei vollständiger Durchschreitung des Glasübergangs jedoch nicht mehr gegeben ist und sich das Bauteil wie ein Festkörper verhält, werden angussfern durch den Prägehub keine Orientierungen mehr verursacht, sondern das Bauteil sofort im Orientierungszustand der Einspritzphase eingefroren.

Um diese These zu überprüfen, laufen derzeit am Lehrstuhl für Kunststofftechnik Untersuchungen zu einem 2-stufigen Prägeprozess bei dem der Prägedruck erst nach einer isobaren und isothermen Angleichphase bei niedrigem Druck appliziert wird. Weiterhin sollen hier auch längere und kürzere Relaxationszeiträume realisiert werden, um die ggf. deutlich trägere Orientierungsrelaxation im Glasübergangsbereich zu erfassen bzw. die Zykluszeit hinsichtlich der wirtschaftlichen Fertigung bei gleichbleibender Bauteilqualität zu optimieren.

Für Bauteile, die mit hohen Drücken und Werkzeugtemperaturen hergestellt werden, um hohe Abformgrade zu erreichen, muss für die Realisierung geringer Orientierungen im Bauteil die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Erstarrungsbereichs berücksichtigt werden. Demnach können Orientierungen nur relaxieren, wenn das Bauteil sich noch außerhalb des druck- und temperaturabhängigen Erstarrungsbereichs befindet. Im Vergleich zum variothermen Spritzgießen von Kunststoffbauteilen ist demnach eine Reduktion der Orientierungen nur in einem angepassten 2-stufigen Prägeprozess möglich, bei dem zunächst durch hohen Prägedruck und Werkzeugtemperatur die erforderlichen Aspektverhältnisse und Mikrostrukturen abgeformt werden und in einer zweiten Prägestufe der Druck bei hoher Werkzeugtemperatur reduziert wird, um eine ausreichende Orientierungsrelaxation und hohe Maßstabilität zu erreichen.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Immer stärker angepasste Fertigungsprozesse wie das dynamisch temperierte Spritzprägen ermöglichen die Abformung hoher Aspektverhältnisse und feiner Mikrostrukturen im Sub- μm Bereich. Neben der verbesserten Abformgenauigkeit beeinflusst die veränderte Prozessführung jedoch auch die Ausbildung molekularer Orientierungen, welche das Bauteileigenschaftsprofil maßgeblich mitbestimmen. Ziel dieser Untersuchung war daher die Charakterisierung der druck- und temperaturabhängigen Orientierungsrelaxation im dynamisch temperierten Spritzprägen. Hierzu wurde zunächst das druckabhängige Erstarrungsverhalten in isothermen p_vT -Messungen ermittelt und danach ein Versuchsplan für die Spritzprägeexperimente abgeleitet. In Abhängigkeit der Werkzeugtemperatur konnte eine eindeutige Druckabhängigkeit der Orientierungsrelaxation festgestellt werden. Hierbei führen geringere Drücke und höhere Werkzeugtemperaturen zu einer erhöhten Relaxationsgeschwindigkeit infolge erhöhter Polymerkettenbeweglichkeit. Durch die Kopplung der Untersuchungen mit der Bestimmung des druckabhängigen Erstarrungsbereichs in den isothermen p_vT -Messungen wurde ersichtlich, dass die Orientierungsrelaxation bei Verfestigungsbeginn maßgeblich behindert wird. Zur Auslegung der variothermen Spritzprägeparameter in einer Weise, dass neben hohen Abformgraden auch geringe Orientierungen realisiert werden können, ist daher die genaue Kenntnis des druckabhängigen Erstarrungsbereichs von großer Bedeutung.

Danksagung

Diese Forschung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Projekts 391037722 "Hochpräzise Mikrobauteile durch dynamisch temperiertes Spritzprägen" gefördert. Wir möchten uns auch bei allen Firmen bedanken, die Materialien, Maschinen und Messgeräte für diese Untersuchung zur Verfügung gestellt haben.

Literatur

- [1] Kim, Y.-G., et al. Method of fabricating an array of diffractive optical elements by using a direct laser lithography. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019. 101(5): p. 1681-1685. DOI: 10.1007/s00170-018-3058-7
- [2] Ma, X., et al. Injection molding and characterization of PMMA-based microfluidic devices. Microsystem Technologies, 2020. 26(4): p. 1317-1324. DOI: 10.1007/s00542-019-04662-2
- [3] Sortino, M., Totis G., Kuljanic E. Comparison of injection molding technologies for the production of micro-optical devices. Procedia Engineering, 2014. 69: p. 1296-1305. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.03.122
- [4] Ferrer, I., et al. Replicability of ultrasonic molding for processing thin-wall polystyrene plates with a microchannel. Materials, 2018. 11(8): p. 1320. DOI: 10.3390/ma11081320
- [5] Wu, C.-H., Chen, W.-S. Injection molding and injection compression molding of three-beam grating of DVD pickup lens. Sensors and Actuators A: Physical, 2006. 125(2): p. 367-375. DOI: 10.1016/j.sna.2005.07.025
- [6] Lucchetta, G., et al. Investigating the technological limits of micro-injection molding in replicating high aspect ratio mi-

- cro-structured surfaces.
CIRP Annals, 2014. 63(1): p. 521-524.
DOI: 10.1016/j.cirp.2014.03.049
- [7] Hong, S.,
et al. Effects of adding injection–compression to rapid heat cycle molding on the structure of a light guide plate.
Journal of Micromechanics and Microengineering, 2013. 24(1): p. 015009.
DOI: 10.1088/0960-1317/24/1/015009
- [8] Rytka, C.,
Kristiansen P.,
Neyer A. Iso-and variothermal injection compression moulding of polymer micro-and nanostructures for optical and medical applications.
Journal of Micromechanics and Microengineering, 2015. 25(6): p. 065008.
DOI: 10.1088/0960-1317/25/6/065008
- [9] Jungmeier, A. Struktur und Eigenschaften spritzgegossener, thermoplastischer Mikroformteile.
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2010.
- [10] Ehrenstein, G.W. Polymer Werkstoffe: Struktur, Eigenschaften, Anwendung.
Carl Hanser Verlag, München, 2012
- [11] Isayev, A. Orientation development in the injection molding of amorphous polymers.
Polymer Engineering & Science, 1983. 23(5): p. 271-284.
DOI: 10.1002/pen.760230507
- [12] Menges, G.,
et al. Menges Werkstoffkunde Kunststoffe.
Carl Hanser Verlag, München, 2014

- [13] Fu, X., et al. Phase transitions of the rapid-compression-induced mesomorphic isotactic polypropylene under high-pressure annealing.
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2019. 57(11): p. 651-661.
DOI: 10.1002/polb.24820
- [14] Akdeniz, G., Yahsi U., Tav C. Viscous behavior of PS, PP, and ABS in terms of temperature and pressure-dependent hole fraction.
Journal of applied polymer science, 2010. 117(1): p. 110-113.
DOI: 10.1002/app.31565
- [15] Fernández, M., Muñoz M.E., Santamaría A. A combined analysis of PVT and rheological measurements: Novel results for three amorphous polymers.
Macromolecular Chemistry and Physics, 2008. 209(16): p. 1730-1737.
DOI: 10.1002/macp.200700630
- [16] Sedlacek, T., et al. On the effect of pressure on the shear and elongational viscosities of polymer melts.
Polymer Engineering & Science, 2004. 44(7): p. 1328-1337.
DOI: 10.1002/pen.20128
- [17] Pantani, R., et al. Morphology evolution during injection molding: effect of packing pressure.
Polymer, 2007. 48(9): p. 2778-2790.
DOI: 10.1016/j.polymer.2007.03.007
- [18] Flaman, A. Buildup and relaxation of molecular orientation in injection molding. Part I: Formulation.
Polymer Engineering & Science, 1993. 33(4): p. 193-201.
DOI: 10.1002/pen.760330402

- [19] Flaman, A. Buildup and relaxation of molecular orientation in injection molding. Part II: Experimental verification. *Polymer Engineering & Science*, 1993. 33(4): p. 202-210.
DOI: 10.1002/pen.760330403
- [20] Reynolds, C., Thompson R., McLeish T. Pressure and shear rate dependence of the viscosity and stress relaxation of polymer melts. *Journal of Rheology*, 2018. 62(2): p. 631-642.
DOI: 10.1122/1.5012969
- [21] Rudolph, N.M., et al. WLF model for the pressure dependence of zero shear viscosity of polycarbonate. *Rheologica Acta*, 2016. 55(8): p. 673-681.
DOI: 10.1007/s00397-016-0945-4
- [22] Yokoi, H., et al. Effects of molding conditions on transcription molding of microscale prism patterns using ultra-high-speed injection molding. *Polymer Engineering & Science*, 2006. 46(9): p. 1140-1146.
DOI: 10.1002/pen.20519
- [23] Meister, S., Drummer, D. Orientierungsarm dank langsamer Abkühlung. *Mikroproduktion*, 2012. 4: p. 54-58.
- [24] Evans, B. The optical birefringence of injection-moulded polystyrene and polyethylene. *Journal of materials science*, 1989. 24(10): p. 3588-3598.
DOI: 10.1007/BF02385744
- [25] Breuer, H., Rehage G. Zur Thermodynamik der glasigen Erstarrung. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 1967. 216(1): p. 159-179.
DOI: 10.1007/BF01525081
- [26] Michel-Lévy, A., Lacroix, A. Les minéraux des roches *Librairie Polytechnique Baudry et cie (Paris)*, 1888

- [27] Wolf, H. Spannungsoptik: Ein Lehr-und Nachschlagebuch für
Forschung, Technik und Unterricht.
Springer-Verlag, Berlin, 1976
- [28] Ehrenstein G.W., Pongratz, S. Beständigkeit von Kunststoffen, Band 1;
Kapitel 5.4.3.3.1 Physikalische Alterungsvorgänge
bei Polycarbonat
Carl Hanser Verlag, München, 2013

Bibliography

DOI 10.3139/O999.01012022
Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics
Technology 18 (2022) 1; page 1–23
© Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG
ISSN 1864 – 2217

Stichworte:

Druckabhängige Relaxation, dynamisch temperiertes Spritzprägen, molekulare Orientierungen

Keywords:

Pressure dependent relaxation, injection compression molding with dynamic mold temperature control, molecular orientations

Autor / author

Benedikt Roth, M.Sc.
Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer
Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Am Weichselgarten 9
91058 Erlangen

E-Mail: benedikt.roth@fau.de
Webseite: www.lkt.uni-erlangen.de
Tel.: +49 (0)9131/85297-13
Fax: +49 (0)9131/85297-09

Herausgeber / Editors**Europa / Europe**

Prof. Dr.-Ing. habil. Bodo Fiedler
Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe
Technische Universität Hamburg
Denickestr. 15 (K)
21073 Hamburg
Deutschland
Tel.: +49 (0)40 42878 3038
E-Mail: fiedler@kunststofftech.com

Prof. Dr.-Ing. Reinhard Schiffers
Institut für Produkt Engineering
Universität Duisburg-Essen
Lotharstr. 1, MA 222
47057 Duisburg
Deutschland
Tel.: +49 (0)203 379 2500
E-Mail: schiffers@kunststofftech.com

Amerika / The Americas

Prof. Prof. hon. Dr. Tim A. Osswald
Polymer Engineering Center, Director
University of Wisconsin-Madison
1513 University Avenue
Madison, WI 53706
USA
Tel.: +1 608 263 9538
E-Mail: osswald@enr.wisc.edu

Verlag / Publisher

Carl-Hanser-Verlag GmbH & Co. KG
Jo Lendle, Oliver Rohloff
Geschäftsführer
Kolbergerstraße 22
81679 München
Germany
Tel.: +49 (0)89 99830 0
E-Mail: info@hanser.de

Redaktion / Editorial Office

Dr.-Ing. Eva Bittmann
Janina Mittelhaus, M.Sc.
E-Mail: redaktion@kunststofftech.com

Beirat / Advisory Board

Experten aus Forschung und Industrie,
gelistet unter www.kunststofftech.com /
www.plasticseng.com