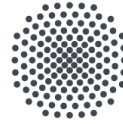


CONSTAB

Member of **KafritGroup**



Universität Stuttgart

IKT KUNSTSTOFF
TECHNIK
STUTT GART

Abschlussbericht „Effiziente Materialien für
das Thermoformen – EmaTherm“

Inhalt

Bildverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	6
1 Einleitung	7
2 Ausgangssituation und Zielsetzung	8
2.1 Verpackungsmaterialien und Applikationen	8
2.2 Thermoformprozess	8
2.2.1 Verfahrensschritte	8
2.2.2 Herausforderungen beim Thermoformen	10
2.2.3 Einfluss von Werkstoffeigenschaften auf die Thermoformbarkeit	12
2.3 Zielsetzung.....	15
3 Versuchsdurchführung	17
3.1 Verwendete Werkstoffe und Compounding.....	17
3.2 Folienherstellung aus Compounds.....	18
3.3 Foliencharakterisierung	21
3.3.1 Optik.....	21
3.3.2 Thermomechanische Charakterisierung	23
3.3.3 Barriereeigenschaften und Migration	26
3.4 Thermoforming.....	27
3.5 Charakterisierung der Formteile.....	31
3.5.1 Bewertung des Thermoformergebnisses	31
3.5.2 Wanddickenverteilung.....	32
3.5.3 Stauchversuche	33
3.6 Upscale auf einen industriellen Prozess	34
4 Ergebnisse und Diskussion	37
4.1 Folienherstellung aus Compounds.....	37
4.2 Foliencharakterisierung.....	38
4.2.1 Optik.....	38
4.2.2 Thermomechanische Charakterisierung	43
4.2.3 Barriereeigenschaften und Migration	50
4.3 Thermoforming.....	50
4.4 Charakterisierung der Formteile.....	53
4.4.1 Bewertung des Thermoformergebnisses	53
4.4.2 Wanddickenverteilung.....	60
4.4.3 Stauchversuche	64
4.5 Upscale auf einen industriellen Prozess	68
5 Fazit und Ausblick	71
6 Literaturverzeichnis	73

Bildverzeichnis

Bild 1:	Verwendung von Kunststoffen nach Einsatzgebiet	7
Bild 2:	Anforderungsprofil verschiedener Verpackungsanwendungen	8
Bild 3:	Vergleich schematische Positivform (links) und Negativform (rechts)	10
Bild 4:	Vergleich dicke (a) und dünne (b) Wanddickenbereiche positiv (links) und negativ (rechts) geformter Teile	11
Bild 5:	Mechanisches Vorstrecken der Folie mit einem Stempel	12
Bild 6:	Thermoformbereich teilkristalliner Thermoplast	13
Bild 7:	Schematische Darstellung des Orientierungszustandes	14
Bild 8:	Verarbeitungstemperaturbereich bei symmetrischer Temperaturverteilung	15
Bild 9:	Verfahrensteil Dr. Collin Extruder	18
Bild 10:	Drei-Zonen-Schnecke mit Mischteil	19
Bild 11:	Breitschlitzdüse	19
Bild 12:	Chill-Roll Anlage	20
Bild 13:	Riefen durch zu schnelles Abziehen auf der Oberfläche	21
Bild 14:	Kristallisationsbeginn im Schmelzbett vor den Walzen	21
Bild 15:	Hazemeter (links) und Glanzmessgerät (rechts)	22
Bild 16:	Prinzip der DSC [17]	23
Bild 17:	DSC 2 von Mettler Toledo, Columbus, USA	24
Bild 18:	Universalprüfmaschine HUS 1 mit TMC-Versuchsaufbau	25
Bild 19:	Bestimmung des Maximalwerts der gemittelten Kraftverläufe von PP-H mit 0,8 mm Wanddicke bei 155 °C	26
Bild 20:	Laborthermoformmaschine der Firma Illig	27
Bild 21:	Thermoformmaschine der Firma Schönwolff und Positivform	28
Bild 22:	Hauptmaße des Formteils	29
Bild 23:	Prozessablauf beim Thermoformen	30
Bild 24:	Hauptmaße der schalenartigen Formteile	31
Bild 25:	Punktesystem der Sichtprüfung	32
Bild 26:	Prinzipskizze des Dickenmessgeräts	33
Bild 27:	Universalprüfmaschine Zwick 1474, Klasse 1	34
Bild 28:	Aufbau der Coextrudierten Folie	35
Bild 29:	Thermoformanlage KIEFEL KTR 5.2 Speed	36
Bild 30:	Qualitativer Vergleich Transparenz (links) 5 % M3, (rechts) 5 % M1 / 3 % M4	37
Bild 31:	Sphärolithisches Gefüge 5 % M1 / 5 % M2 0,7 mm	39
Bild 32:	Sphärolithisches Gefüge 5 % M3 0,8 mm	40
Bild 33:	Sphärolithisches Gefüge 5 % M1 / 3 % M4 1 mm	40
Bild 34:	Extrusionsprozess zur Folienherstellung mit Schmelzpelster	41
Bild 35:	Geschälter Zugprüfkörper nach Belastung	41

Bild 36: Lichtmikroskopie PLA (links) und M5 (rechts).....	42
Bild 37: Lichtmikroskopie M6 (links) und M7 (rechts).....	42
Bild 38: Lichtmikroskopie M8 (links) und M9 (rechts).....	43
Bild 39: Lichtmikroskopie M1 und M2	43
Bild 40: Abkühlkurve der DSC-Messung.....	45
Bild 41: Auswertung der DSC von PLA und der Compounds	45
Bild 42: TMC Messergebnisse 0,7 mm Folie	46
Bild 43: Folie nach Versagen (links) Folie nach Relaxationsvorgang(rechts)	47
Bild 44: Vergleich der Kraftmaxima.....	48
Bild 45: Materialanhäufung TMC-Versuch 0,8 mm PP-H.....	48
Bild 46: Auswertung der TMC-Messung	49
Bild 47: Maximalkraft in Abhängigkeit vom Werkstoff	49
Bild 48: Ausformschärfe 100 % PP-H (links) / 10 % M1, 2,5 % M3 (rechts)	54
Bild 49: Transparenz 5 % M3 (links) / 5 % M1 (rechts).....	54
Bild 50: Glanz 5 % M3 (links) / 3 % M4 (rechts)	54
Bild 51: Schreckmarken 100 % PP-H (links) / 3 % M4 (rechts)	54
Bild 52: Schlieren 10 % M1, 3 % M4 (links) / 10 % M2 (rechts).....	54
Bild 53: Faltenbildung auf Formteilerfläche.....	57
Bild 54: Bewertungsspanne für die Ausformschärfe M5 (links) / M2 (rechts).....	57
Bild 55: Bewertungsspanne für die Transparenz M2 (links) / PLA (rechts).....	57
Bild 56: Bewertungsspanne für die Schreckmarken M5 (links) / M2 (rechts).....	58
Bild 57: Bewertungsspanne für die Schlieren PLA (links) / M9 (rechts).....	58
Bild 58: Bewertungsspanne für den Glanz M2 (links) / M6 (rechts)	58
Bild 59: Wanddickenverteilung verschiedener Becher mit der Ausgangswanddicke 1 mm.....	60
Bild 60: Wanddickenverteilung des schalenartigen Formteils.....	62
Bild 61: Vergleich der verschiedenen Compounds für ein schalenartiges Bauteil ..	63
Bild 62: Wanddickenverteilung von PLA und der Compounds.....	64
Bild 63: Stauchprüfung der Formteile der Ausgangswanddicke 0,7 mm mit 5 % M1; 5 % M2.....	65
Bild 64: Versagensmuster beim Stauchversuch	66
Bild 65: Wanddickenverteilung der im Serienprozess hergestellten Becher	69
Bild 66: Ergebnisse der Stauchversuche der im Serienprozess mit Additiv M2 hergestellten Becher.....	70

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Umweltrelevante Zielsetzungen.....	16
Tabelle 2: Versuchsplan PP-H	17
Tabelle 3: Versuchsplan PLA	18
Tabelle 4: Parameter für Folienextrusion	21
Tabelle 5: Prüfbedingungen der Migrationsprüfung	27
Tabelle 6: Prozessparameter für Thermoformversuche	30
Tabelle 7: Bestimmung der Faktoren für eine gewichtete Beurteilung	32
Tabelle 8: Versuchsplan des Thermoformings im Serienmaßstab	35
Tabelle 9: Optische Eigenschaften der hergestellten Folien	38
Tabelle 10: Ergebnisse DSC-Messung	44
Tabelle 11: Glasübergangs-, Kaltkristallisations- und Schmelztemperaturen der Werkstoffe	46
Tabelle 12: Migrations- und Barriereigenschaften der hergestellten PP-Folien (0,7 mm)	50
Tabelle 13: Prozessparameter für das Thermoformen von PP	51
Tabelle 14: Prozessparameter beim Thermoformen schalenartiger Bauteile aus PP-Folien.....	52
Tabelle 15: Optimierte Thermoformparameter für unmodifiziertes PLA	52
Tabelle 16: Ermittelte optimale Heizzeiten für unmodifiziertes PLA	53
Tabelle 17: Endergebnis der gewichteten Bauteilqualität.....	53
Tabelle 18: Endergebnis der gewichteten Bauteilqualität der Nachversuche.....	56
Tabelle 19: Gewichtete Formteilqualität der PLA-Compounds.....	59
Tabelle 20: Optische Bewertung der Formteile	59
Tabelle 21: Ergebnisse Wanddickenverteilung der Ausgangswanddicke 1 mm.....	61
Tabelle 22: Auswertung der Stauchprüfung	65
Tabelle 23: Auswertung der Stauchprüfung	67
Tabelle 24: Ergebnisübersicht der Thermoformversuche im Serienmaßstab.....	68
Tabelle 25: Heizleistung bei der Folienherstellung.....	70
Tabelle 26: Vergleich der erreichten Einsparungen mit dem Gesamtpotential.....	71

1 Einleitung

Durch Bevölkerungswachstum und steigende Lebensstandards nimmt die weltweite Nutzung von fossilen Rohstoffen zur Herstellung von Kunststoffen immer weiter zu. Kunststoffe können ressourcenintensive Werkstoffe ersetzen und bei einer gesamtheitlichen Ökobilanzierung zu einer Reduzierung des Ressourceneinsatzes beitragen. Dies gilt insbesondere für Verpackungsartikel aus Kunststoff, die mit geringem Werkstoffeinsatz das verpackte Produkt schützen. Im Vergleich zum Ressourceneinsatz für das eigentliche Produkt beträgt der Ressourceneinsatz für die Verpackung häufig nur einen Bruchteil [1, 478 ff.]. Folgerichtig wurden im Jahr 2017 30,5 % aller verarbeiteten Kunststoffe dazu verwendet Verpackungen herzustellen (Bild 1). Infolgedessen steigt auch die Menge an Verpackungsabfällen stetig und kann bei unsachgemäßer Entsorgung Gefahren für Mensch und Umwelt verursachen.

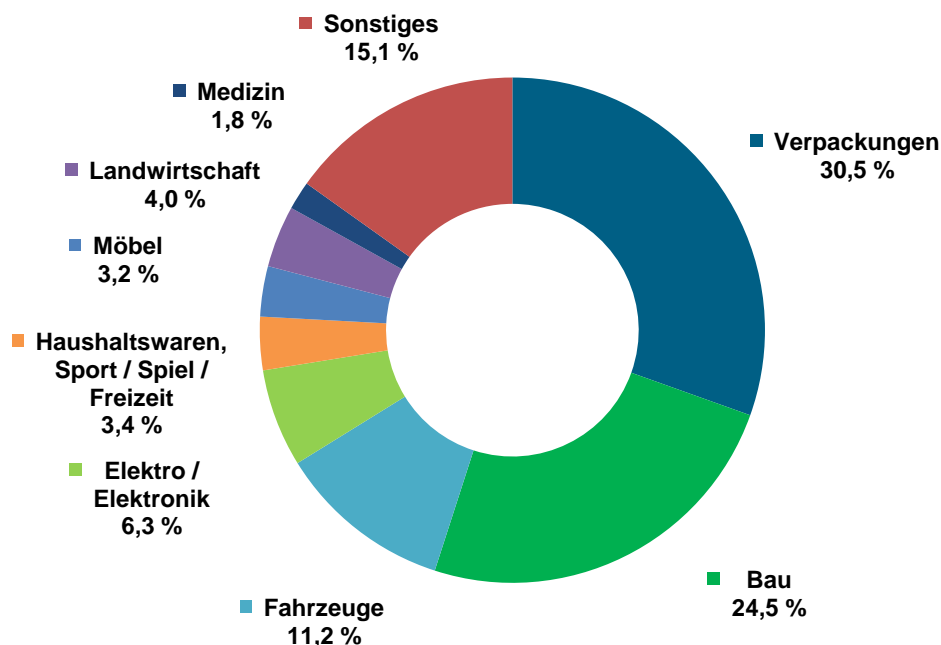


Bild 1: Verwendung von Kunststoffen nach Einsatzgebiet [2]

Die Kunststoffindustrie durchläuft dementsprechend derzeit einen Wandel, den Fokus sowohl auf die Realisierung geschlossener Werkstoffkreisläufe als auch auf die Verringerung des Ressourceneinsatzes durch hocheffiziente Werkstoffe zu verlegen. Gleichzeitig wird es dem Verpackungshersteller durch geringeren Werkstoffaufwand und Effizienzsteigerung ermöglicht, Kosten zu senken und zu wettbewerbsfähigeren Preisen Produkte anbieten zu können.

2 Ausgangssituation und Zielsetzung

2.1 Verpackungsmaterialien und Applikationen

Derzeit findet eine große Bandbreite verschiedenster Kunststoffe, teilweise auch in Kombination untereinander, im Bereich der Lebensmittelverpackungen Anwendung, um produktspezifischen Anforderungsprofilen gerecht zu werden (Bild 2). Hierbei handelt es sich beispielsweise um Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS) und Polyamid (PA). Um zusätzliche Barrierefunktionalitäten zu erhalten, werden teilweise auch noch einzelne Schichten aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) coextrudiert., oder aber es kommt zur Metallisierung der jeweiligen Folie mittels Aluminiumoxid (AlOx) oder Siliciumoxid (SiOx) Beschichtung.

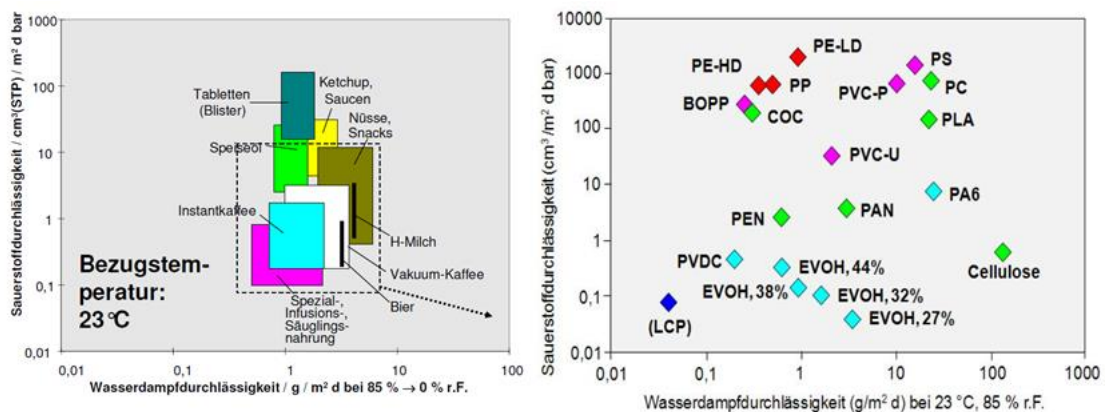


Bild 2: Anforderungsprofil verschiedener Verpackungsanwendungen [3]

2.2 Thermoformprozess

Der Thermoformprozess gehört neben weiteren Verfahren zu den wichtigsten Umformverfahren und zur letzten Instanz bis zum fertigen Werkstück. Umformverfahren werden dabei nach der DIN 8580 als ein bildsames, plastisches Ändern eines festen Körpers bzw. Halbzeugs beschrieben, wobei Masse und Zusammenhalt beibehalten werden [1, S. 345].

2.2.1 Verfahrensschritte

Die allgemeinen Prozessschritte beim Thermoformen können nach [4, S. 5] in fünf verschiedene Vorgänge untergliedert werden:

- Heizen,
- Vorformen,
- Ausformen,
- Kühlen,

- Entformen.

Aufheizvorgang

Beim Aufheizvorgang ist es das Ziel, das Halbzeug ausgehend von der Umgebungstemperatur so zu erwärmen, dass es in einen elastoplastischen Zustand übergeht [4, S. 1]. Neben amorphen Werkstoffen, die oberhalb der Glasübergangstemperatur umgeformt werden, werden teilkristalline Werkstoffe bis in den Schmelzbereich erwärmt, wobei für den Thermoformprozess nach [5, S. 69] 154 °C–163 °C für PP angegeben werden. Der Heizvorgang kann einseitig sowie aber auch beidseitig vom Halbzeug über eine Konvektionserwärmung, Kontakterwärmung oder Strahlungserwärmung bzw. auch durch Kombination aller drei Verfahren vollzogen werden. [6, S. 250]

Wärmestrahlung

Die Erwärmung von Halbzeugen durch Strahlungswärme wird von Throne [5, S. 111] als eine Interaktion zwischen einer Energiequelle bzw. einer heißen Komponente, und einer Energiesenke bzw. kalten Komponente beschrieben. Da die Wärmestrahlung nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz einen Wellenlängenbereich von 0,1–20 µm [5, S. 88] besitzen kann, liegt ein Teil davon auch im ultravioletten Bereich. Dennoch findet die Erwärmung für den Thermoformprozess überwiegend im Bereich von 3–20 µm statt [5, S. 128], der somit im mittleren Infrarotbereich liegt. Durch eine teilweise Absorption von elektromagnetischen Wellen im Infrarotbereich wird die Energie direkt in den Werkstoff eingebracht, wodurch sehr kurze Aufheizzeiten möglich sind. Hauptsächlich wird dies mit Keramik- oder Quarzstrahlern erreicht. Jedoch geht auch ein Teil der Strahlung durch Reflexion an der Halbzeugoberfläche oder durch Transmission durch das Halbzeug an die Umgebung verloren. Zudem ist der Absorptionsgrad stoff-, dicken- und wellenlängenspezifisch. So besitzt jeder Werkstoff ein unterschiedliches Absorptionsspektrum („Fingerabdruck“). Dies kommt dadurch zustande, dass jede einzelne funktionelle Gruppe in der Molekülstruktur der Polymere eine Affinität zu mehr als nur einer bestimmten Wellenlänge besitzt. Wie effizient dabei ein Polymer die Strahlungsenergie absorbiert, hängt von der Korrespondenz der Wellenlängen des temperaturabhängigen Strahlungsmaximums zu den vom Polymer vorrangig absorbierten Wellenlängen ab. Zusätzlich steigt der Absorptionsgrad mit der Dicke des Halbzeugs. Dennoch wird das Verfahren auch bei der Verwendung von dünnwandigen Halbzeugen („thin-gage sheet“) eingesetzt. [4, S. 130–131, 5, S. 88]

Formvorgang

Fälschlicherweise wird das Thermoformen oft auch als Tiefziehen bezeichnet, was aber insofern nicht stimmt, als dass das Material nicht nachgeführt wird. Somit geht

die Flächenvergrößerung des Halbzeugs mit einer Dickenabnahme einher. Hierbei wird beim Formvorgang der Werkstoff biaxial entweder mit Druckluft und/oder Vakuum oder mechanisch verstreckt. Aufgrund des einseitigen Werkzeugkontakts wird zwischen Positiv- und Negativformverfahren unterschieden. [6, S. 251–252]

Das Positivformverfahren wird vorwiegend für anspruchsvolle Designelemente wie z. B. Automobilteile genutzt. Das Material wird dabei an eine konvexe Form gepresst und formt somit maßgetreu die Außenseite des Formwerkzeugs ab. Das Negativformen findet vor allem in der Verpackungsindustrie Anwendung [1, S. 348]. Dabei wird das Halbzeug in eine konkave Form gezogen und erhält somit die maßgetreue Innenkontur der Form, wie in Bild 3 zu erkennen ist.

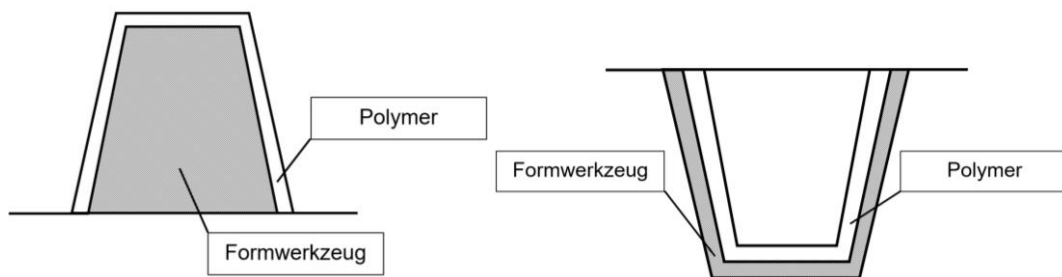


Bild 3: Vergleich schematische Positivform (links) und Negativform (rechts) nach [4]

Kühlprozess

Der Abkühlprozess des Formteils beginnt, sobald es in Kontakt mit dem Werkzeug steht. Das Bauteil durchläuft den Kühlprozess so lange, bis die Entformungstemperatur erreicht ist. Diese wird in der Regel an der Stelle mit der größten Wanddicke zuletzt erreicht und entspricht der maximalen Dauergebrauchstemperatur des Formteils, die z. B. bei PP bei 110 °C liegt. [4, S. 255]

Entformen

Schlussendlich wird nach dem Abkühlprozess das Bauteil konturgetreu entformt. Dafür muss beachtet werden, dass das fertige Bauteil erst entformt werden darf, wenn es bereits eine hinreichende Steifigkeit besitzt. [4, S. 6]

2.2.2 Herausforderungen beim Thermoformen

Ausformschärfe

Die Ausformschärfe ist als die Abbildegenauigkeit des Bauteils vom Formwerkzeug definiert.

Nach [4, S. 46] hängt die Ausformschärfe vornehmlich ab von:

- Halbzeugtyp,

- Halbzeugdicke,
- Verstreckungsverhältnis,
- Umformtemperatur über der Halbzeugdicke,
- Temperatur des Formwerkzeugs,
- Ausformdruck und
- Entlüftung des Formwerkzeugs.

Allgemein steigt die Schwierigkeit eine gute Ausformschärfe zu erhalten mit dem Verstreckungsgrad. Eine höhere Umformtemperatur kann, je nach Kunststofftyp, bei geringen Verstreckungsverhältnissen die Ausformschärfe verbessern. Weiterhin steigert ein hoher Ausformdruck, der gegebenenfalls auch zu geringe Temperaturen des Werkzeugs und/oder des Halbzeugs kompensieren kann, die Ausformschärfe. Zuletzt verhilft auch eine gute Entlüftung des Formwerkzeugs zu einer höheren Ausformschärfe. [4, S. 46]

Wanddickenverteilung

Die Wanddicke des Bauteils wird durch das Verstreckverhältnis zwischen Ausgangsfläche und Formfläche erzeugt. Die Herausforderung ist dabei, vor allem bei hohen Verstreckungsgraden, eine gleichmäßige Wanddicke zu erreichen. Diese Verteilung kann durch das Formwerkzeug sowie durch das Formungsverfahren beeinflusst werden. [1, S. 347, 4, S. 46] Durch eine gleichmäßige Wanddickenverteilung kann selbst bei geringem Werkstoffeinsatz eine ausreichende Bauteilsteifigkeit erreicht werden [7, S. 14].

Wenn der Werkstoff die Oberfläche des Formwerkzeugs berührt, lässt sich dieser aufgrund des starken Abkühlvorgangs und steigenden Verformungswiderstands nur schlecht weiterziehen. Dadurch ergeben sich prinzipiell dicke Wandbereiche an den Stellen des Formteils, die zuerst die Oberfläche berühren und ausgedünnte Bereiche an denjenigen, die als letztes die Wand berühren (vgl. Bild 4). [5, S. 16, 6, S. 252]

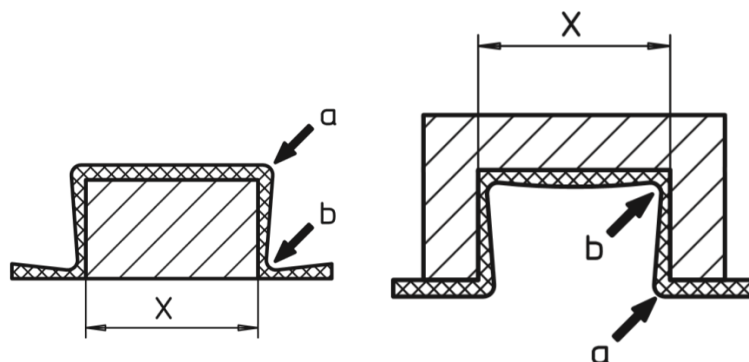


Bild 4: Vergleich dicke (a) und dünne (b) Wanddickenbereiche positiv (links) und negativ (rechts) geformter Teile [4]

So resultieren bei positiv geformten Bauteilen dicke Böden, während der Rand im Übergang zur Seitenwand durch die Verstreckung ausgedünnt wird. Umgekehrt wird ein dicker Rand und ein dünner Boden im Übergang zur Seitenwand bei negativ geformten Bauteilen erzielt. [4, S. 7] Um eine möglichst gleichmäßige Wanddickenverteilung der Formteile gewährleisten zu können, wird vor allem bei Formteilen mit hohen Verstreckungsgraden, ein Vorstrecken des Halbzeugs benötigt. Dafür kann das Formwerkzeug selbst oder ein Hilfstempel, genutzt werden. [1, S. 349] Wie in Bild 5 zu erkennen ist, fährt dafür der Stempel bis kurz vor die Werkzeugwand, wonach dann die Folie schließlich z. B. über ein Vakuum an die Werkzeugwand gesaugt wird.

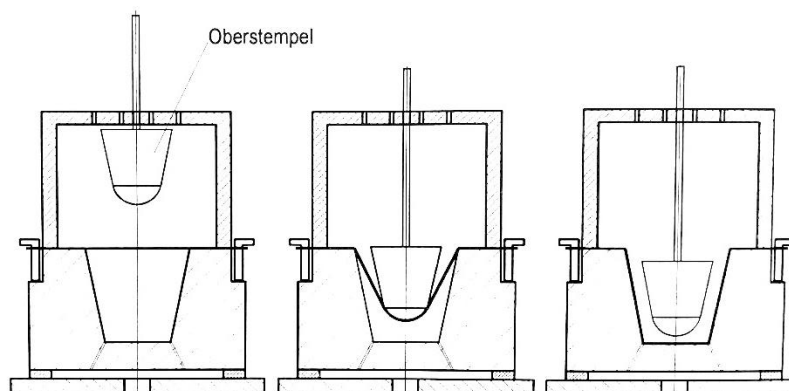


Bild 5: Mechanisches Vorstrecken der Folie mit einem Stempel [8]

Durch das Mitziehen des Halbzeugs aus den Randbereichen in die Kavität, kann eine gleichmäßigere Wanddickenverteilung zwischen Rand- und Bodenbereichen erreicht werden [6, S. 253]. Ein verfrühtes Abkühlen des Materials beim mechanischen Vorstrecken kann durch Verwendung von isolierenden Stempelwerkstoffen oder durch eine Beheizung des Stempels verhindert werden [6, S. 254].

2.2.3 Einfluss von Werkstoffeigenschaften auf die Thermoformbarkeit

Thermoformbereich

Grundsätzlich wird der Thermoformbereich durch die niedrigste Temperatur, bei der eine ausreichende Ausformschärfe des Formteils erreicht werden kann, und der höchsten Temperatur, bei der noch keine Schädigung des Halbzeugs auftritt, begrenzt [4, S. 43]. Die Umformtemperaturen eines Werkstoffs werden dabei von der molekularen Struktur und Morphologie bestimmt.

Die Molekülketten sind bei teilkristallinen Thermoplasten teilweise in dichte Packungen (Kristallite) angeordnet, aus denen hohe Nebervalenzkräfte resultieren. Diese Packungen müssen für eine ausreichende Umformbarkeit erst aufgeschmolzen werden. Wenn die Temperatur erhöht wird, können diese Kräfte durch die

zunehmende Brown'sche Molekularbewegung (Wärmeschwingung) überwunden werden und die Molekülketten unter Belastung aneinander abgleiten. In diesem Fließbereich nimmt die Festigkeit ab, während die Dehnfähigkeit zunimmt. Somit werden teilkristalline Thermoplaste erst im Bereich der Schmelztemperatur umgeformt (Bild 6). Dadurch besitzen teilkristalline Thermoplaste auch einen Gebrauchsbereich oberhalb der Glastemperatur, bei dem der Kunststoff gleichzeitig eine gewisse Zähigkeit und Festigkeit besitzt. [1, S. 56–57, 6, S. 18–20]

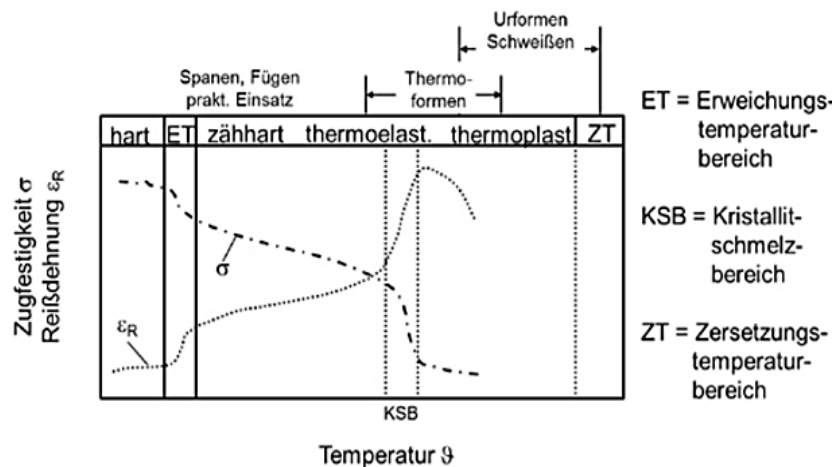


Bild 6: Thermoformbereich teilkristalliner Thermoplast [6]

Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Morphologie

Die Herstellung von Halbzeugen sowie Formteilen, durch formgebende Prozesse in der Schmelze oder im thermoelastischen Zustand wie der Extrusion und dem Thermoformen, ist mit der Deformation von Molekülketten in einen entropisch ungünstigen Zustand verbunden. Diese Deformation kann durch elastische Dehnvorgänge in Form von Valenzwinkeländerungen oder auch durch irreversible plastische Anteile aufgrund von Platzwechsel der Ketten hervorgerufen werden. Vor allem bei dünnwandigen Bauteilen, wie Folien, ergeben sich daraus prozessbedingte innere Spannungen und Molekülorientierungen, die in ihrer Position durch ein schnelles Abkühlen eingefroren werden. [1, S. 89–91, 9, S. 259]

Durch diesen Vorgang werden anisotrope Materialeigenschaften, wie eine erhöhte Steifigkeit und Wärmeleitung, in Orientierungsrichtung eingebracht (s. Bild 7). Allerdings nimmt auch die Deformation der Erzeugnisse bei erhöhten Temperaturen zu sowie die Wärmeausdehnung und Bruchdehnung ab. Bei Temperaturen oberhalb der Erweichungstemperatur werden die Molekülketten beweglicher und es findet ein Desorientierungsprozess, auch Memory-Effekt genannt, statt, bei dem sich die zuvor eingefrorenen Molekülketten wieder zurückstellen. [1, S. 89–91, 9, S. 260] Dieser Effekt wird durch ein hohes Molekulargewicht begünstigt [10, S. 152].

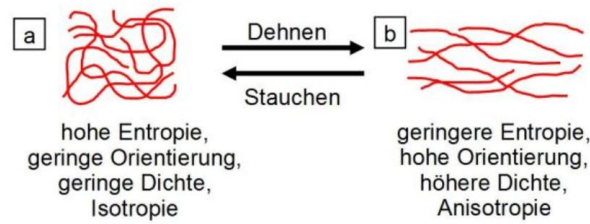


Bild 7: Schematische Darstellung des Orientierungszustandes [11]

Da im Gegensatz zur Schwindung beim Schrumpf das Halbzeugvolumen konstant bleibt, sorgt dieser bei der Erwärmung für unterschiedliche Wanddicken und Wellenbildung im Material und somit auch für ein inhomogenes Aufheiz- und Formverhalten [1, S. 90–91, 12, S. 27]. Dabei gilt, je stärker die Orientierung, desto höher die spätere Maßänderung des Halbzeugs [9, S. 260–261]. Angesichts unterschiedlicher interner Spannungen längs und quer zur Extrusionsrichtung sollten diese weitestgehend durch hohe Umformtemperaturen abgebaut werden, um eine hohe Ausformschärfe zu erreichen. Weiterhin werden durch den Formprozess beim Thermoformen durch hohe Verstreckgrade neue Moleküllorientierungen eingebracht, die z. B. bei thermogeformten Bechern zum Versagen durch Rissbildung quer zur Streckrichtung beitragen. [4, S. 59–61]

Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften von Polymeren bestimmen maßgeblich die Auslegung des Thermoformprozesses. Die Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs ist dabei, neben weiteren Eigenschaften, ein maßgeblicher Faktor. Für diese Arbeit wird im Folgenden die Wärmeleitung näher betrachtet für weitere Informationen wird auf [5] verwiesen.

Die Wärmeleitfähigkeit λ beschreibt den Energietransport im Material aufgrund eines Temperaturgefälles. Diese findet bei Polymeren hauptsächlich über kovalente Bindungen entlang der Molekülkette statt. Dies ist eine dienliche Eigenschaft in der Dämmanwendung, sorgt aber gleichermaßen auch für einen höheren Energiebedarf im Verarbeitungsprozess. [1, S. 136, 6, S. 30]

Die Übertragung der Wärmeenergie durch innere Wärmeleitung bestimmt die Heizzeit bzw. Aufheizgeschwindigkeit, aber auch die Abkühlgeschwindigkeit [6, S. 250]. Als Faustregel gilt, dass bis zum Umformen die Unterseite bzw. Halbzeugmitte (bei symmetrischer Erwärmung) die unterste Umformtemperatur erreicht haben sollte, wenn die Oberseite die obere Umformtemperatur erreicht hat (s. Bild 8). [5, S. 114–116]

Nach Throne kann allerdings bei dünnwandigen Halbzeugen („thin-gage-sheet“) angenommen werden, dass es keinen Temperaturgradienten über die Dicke des Halbzeugs gibt. Als dünnwandig werden dabei Halbzeuge mit einer maximalen Dicke

von 1500 μm bezeichnet [5, S. 584]. Dadurch kann abgeleitet werden, dass die Wärmeleitung hier nur noch eine untergeordnete Rolle spielt, und die Heizzeit nur über die Aufheizgeschwindigkeit bestimmt werden kann [5, S. 164].

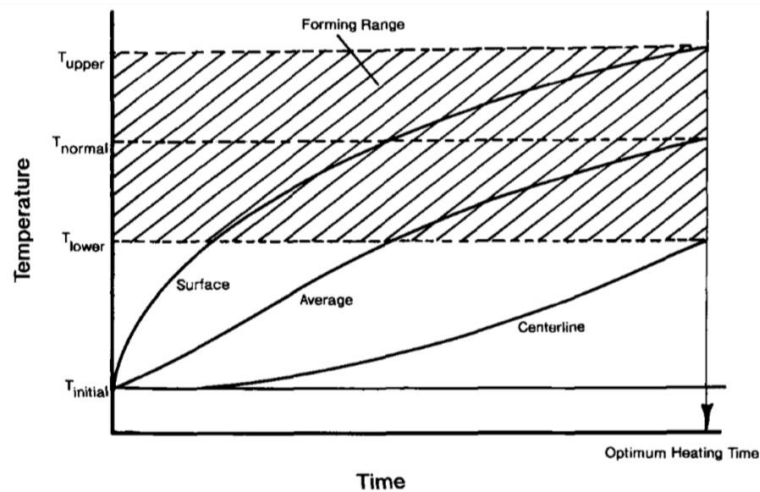


Bild 8: Verarbeitungstemperaturbereich bei symmetrischer Temperaturverteilung [5]

Die meisten dünnwandigen Halbzeuge besitzen einen Absorptionsgrad von 40–60 % [5, S. 168]. Der Rest geht dabei durch Reflexion an der Oberfläche oder ungehinderte Transmission an die Umgebung verloren. Allerdings kann es bei falscher Anwendung oder bei dickeren Halbzeugen bis zur Umformtemperatur zu einer Schädigung der Oberfläche kommen. [4, S. 43, 5, S. 175]

2.3 Zielsetzung

Trotz seiner herausfordernden Thermoformigenschaften gehört Polypropylen in der Verpackungsindustrie zu den wichtigsten Rohstoffen. PLA stellt hingegen eine vielversprechende Alternative als Vertreter der Klasse der Biokunststoffe dar. Durch den Einsatz von Additiven in verschiedenen Kombinationen und Anteilen lassen sich vor allem die thermischen und mechanischen Eigenschaften von Polypropylen verändern. Doch nicht alle Additive oder Kombinationen sind für die Verarbeitung oder in der späteren Anwendung geeignet. Ziel des Vorhabens ist es, den Einsatz cycloaliphatischer Harze in PP- und PLA-Thermoformfolien zu erforschen und ein Masterbatch hierfür zu entwickeln. Durch die Verbesserung von sowohl Produkt- als auch Verarbeitungseigenschaften hat dieses Vorhaben das Potenzial, enorme Energie-, Material- und CO_2 -Einsparungen entlang der gesamten Prozesskette bei der Herstellung flexibler Lebensmittelverpackungen zu eröffnen. Weiterhin werden hierdurch neue Anreize für den Einsatz von biobasierten Verpackungswerkstoffen geschaffen. Durch das Projektvorhaben sollen Masterbatches entwickelt werden, welche die Werkstoffeigenschaften für das Thermoformen optimieren und hierdurch eine Reduktion der Wanddicke und somit des Werkstoffverbrauchs ermöglichen.

Weiterhin sollen die Verarbeitungseigenschaften durch den Einsatz des Masterbatches dahingehend optimiert werden, dass der Energieaufwand für das Thermoformen und die Folienextrusion signifikant reduziert werden kann. Außerdem können durch die Zugabe des Masterbatches die Produkteigenschaften verbessert werden. Hierzu zählt einerseits die Ästhetik des Produktes mit Transparenz und Glanz, andererseits kann durch die Erhöhung der Barriereigenschaften des Verpackungswerkstoffes die Haltbarkeit des Produktes auch bei geringerer Wanddicke sichergestellt werden.

Als Zielvorgaben wurden innerhalb dieses Projekts eine Materialensparung von 30 % sowie eine Energieeinsparung beim Thermoformprozess von bis zu 25 % angestrebt, da sich diese Werte in den Vorarbeiten als erreichbar herausgestellt haben. Überträgt man diese Zahlen auf die derzeit verwendete Menge von Polypropylen Verpackungen, ist die in Tabelle 1 genannte Wirkung auf die Umwelt abhängig vom verkauften Masterbatchvolumen möglich:

Tabelle 1: Umweltrelevante Zielsetzungen

Jahr	2021	2022	2025
Absatzmenge in t	200	400	1000
Energieeinsparung in kWh	8.800	17.600	44.000
CO ₂ -Einsparung in t	266	320	1064
Materialeinsparung in t	133	266	666

3 Versuchsdurchführung

3.1 Verwendete Werkstoffe und Compounding

Zunächst wurden beim Projektpartner CONSTAB Compounds aus den verschiedenen Werkstoffen PP-Homopolymer (PP-H) und PLA hergestellt. Im Falle des PP wurden Additive aus der Klasse der Kohlenwasserstoffharze (M1, M2), sowie Co-Additive aus dem Bereich der Nukleierungsmittel (M4) sowie cycloolefinische Copolymere (M3) verwendet und miteinander kombiniert, um die bestmögliche Materialkombination im Hinblick auf mechanische Eigenschaften, optische Eigenschaften und Migrationsverhalten zu erreichen. Hierzu wurde ein Screening gemäß Tabelle 2 durchgeführt.

Tabelle 2: Versuchsplan PP-H

Versuch	Basiswerkstoff	Additiv A	Additiv B
1	100 % PP-H	–	–
2	90 % PP-H	10 % M1	–
3	90 % PP-H	10 % M2	–
4	90 % PP-H	5 % M1	5 % M2
5	87,5 % PP-H	10 % M1	2,5 % M3
6	90 % PP-H	5 % M1	5 % M3
7	95 % PP-H	5 % M3	–
8	92 % PP-H	5 % M3	3 % M4
9	92 % PP-H	5 % M1	3 % M4
10	87 % PP-H	10 % M1	3 % M4
11	97 % PP-H	3 % M4	–

Bei der Untersuchung von PLA, welche in einem zweiten Iterationszyklus durchgeführt wurde, beschränkte man sich auf die Verwendung von Kohlenwasserstoffharzen, da diese den größten Effekt auf die Thermoformbarkeit von PP gezeigt haben. Hier wurde ebenfalls ein Screening verschiedener Vertreter dieser Rohstoffgattung durchgeführt, um die prinzipielle Übertragbarkeit der Ergebnisse der PP-Versuche zu überprüfen. Der Versuchsplan zur Compoundherstellung auf Basis von PLA auf dem Laborextruder von CONSTAB ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Werkstoffbezeichnungen werden folgendermaßen abgekürzt Pentaerythriol mit „M5“, Terpen-Styrol mit „M6“, verschiedene Terpen-Phenolharze mit „M7“ bis „M9“. Die Kohlenwasserstoff-Harze, welche auch schon für PP eingesetzt wurden, werden wieder mit „M1“ und „M2“ gekennzeichnet.

Tabelle 3: Versuchsplan PLA

Versuch	Basiswerkstoff	Additiv
1	100 % PLA	–
2	90 % PLA	10 % M5
3	90 % PLA	10 % M6
4	90 % PLA	10 % M7
5	90 % PLA	10 % M8
6	90 % PLA	10 % M9
7	90 % PLA	10 % M1
8	90 % PLA	10 % M2

In beiden Fällen wurden bei CONSTAB anschließend zur Überprüfung der Verarbeitbarkeit 30 µm dicke Castfolien aus den Compounds hergestellt.

3.2 Folienherstellung aus Compounds

Für die Flachfolienextrusion wurde ein Laborextruder des Typs 30 X 25D der Firma Dr. Collin GMBH, Ebersberg, mit einem Extruder-Control-System ECS-30 verwendet. Dieser besitzt die Möglichkeit, eine Schnecke mit dem Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 25D im Zylinder aufzunehmen, der über vier einzelne Heizbänder mit jeweils einer Leistung von 1 kW beheizt wird. Über eine Wasserkühlung an der Einzugszone wird verhindert, dass das Granulat bereits in der Einzugszone schmilzt (s. Bild 9).

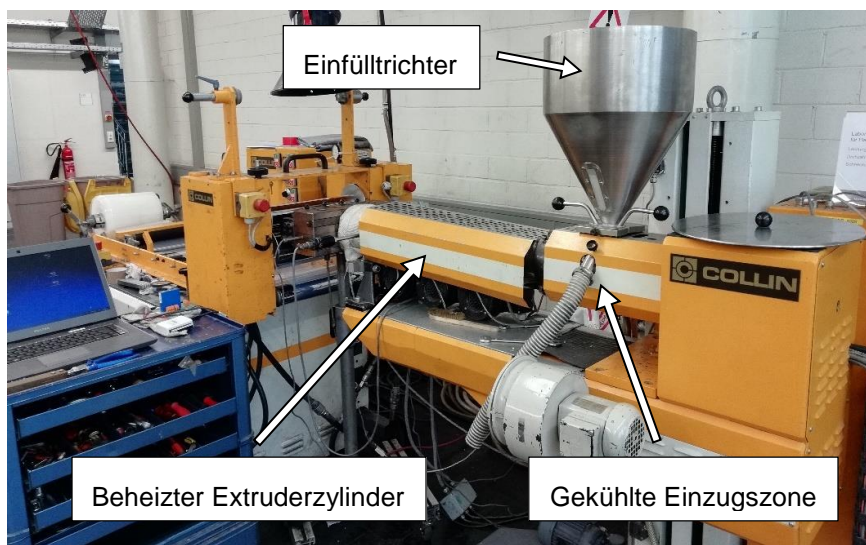


Bild 9: Verfahrensteil Dr. Collin Extruder

Schnecke

Für die Verarbeitung wurde eine Drei-Zonen-Schnecke mit Mischteil verwendet (s. Bild 10). Diese drei Zonen bestehen aus einer Einzugszone, über die das Granulat aufgenommen, vorgewärmt und verdichtet wird, einer Aufschmelzzone, in der die eigentliche Phasenumwandlung von Feststoff zu einer viskosen Schmelze stattfindet und einer Austragungszone, in der die Schmelze stofflich und thermisch homogenisiert und der nötige Druck zur Überwindung des Werkzeugwiderstands aufgebracht wird. [13] Der zusätzliche Mischteil besteht aus einer distributiven Zone, in der die Partikel verteilt und zwei dispersive Zonen, in denen die Partikel zerteilt werden.

Mischteil	Austragungszone	Aufschmelzzone	Einzugszone
-----------	-----------------	----------------	-------------



Bild 10: Drei-Zonen-Schnecke mit Mischteil

Breitschlitzdüse

Die Kunststoffschmelze wird nach der Schnecke durch eine Breitschlitzdüse mit einer Breite von 250 mm gedrückt, die aus einem Verteilerkanal, der für eine gleichmäßige Verteilung der Schmelze sorgt, einem Staubalken und einer verstellbaren Werkzeuglippe, besteht [14]. Der Düsenspalt wird bei dieser Düse über die Werkzeuglippe mit vier unabhängig voneinander einstellbaren Stellschrauben eingestellt und liegt variabel in einem Bereich von 0,3–1,5 mm. Zusätzlich besteht die Düse aus zwei Heizzonen sowie einem beheizbaren Flansch (s. Bild 11). Schmelzdruck und Temperatur werden direkt vor der Breitschlitzdüse gemessen.

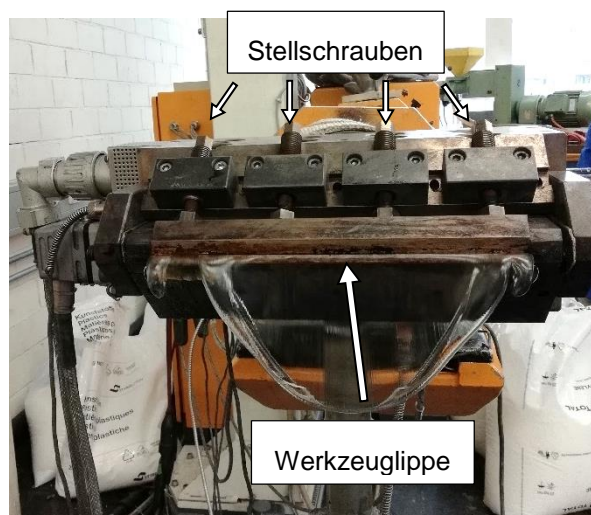


Bild 11: Breitschlitzdüse

Walzen-Einheit Typ 136 / 350

Die Walzeneinheit besteht aus einer Chill-Roll-Walze (\varnothing 144 mm), einer Kühlwalze (\varnothing 72 mm) sowie einer Glättwalze (\varnothing 72 mm) (s. Bild 12). Alle Walzen haben eine Breite von 350 mm, sind geschliffen, hartverchromt und poliert auf eine Rauhtiefe von $R_t = 0,3\text{--}0,5\ \mu\text{m}$. Die doppelwandige Ausführung sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb der Walzen, die mit Hilfe von Ölkreisläufen durch zwei LTH 303 Temperiergeräten der Firma Lauda Dr. R. Wobser GmbH & CO. KG, Lauda-Königshofen, hergestellt wird. Die Spaltbreite zwischen den Walzen wird über Ratschen und Messuhren eingestellt und hydraulisch über die Glättwalze durch zwei Zylinder mit einer maximalen Anpresskraft von 6000 N bei 100 bar angefahren. Über diese Walzeneinheit bekommt die bereits extrudierte Folie ihre eigentliche Wanddicke.

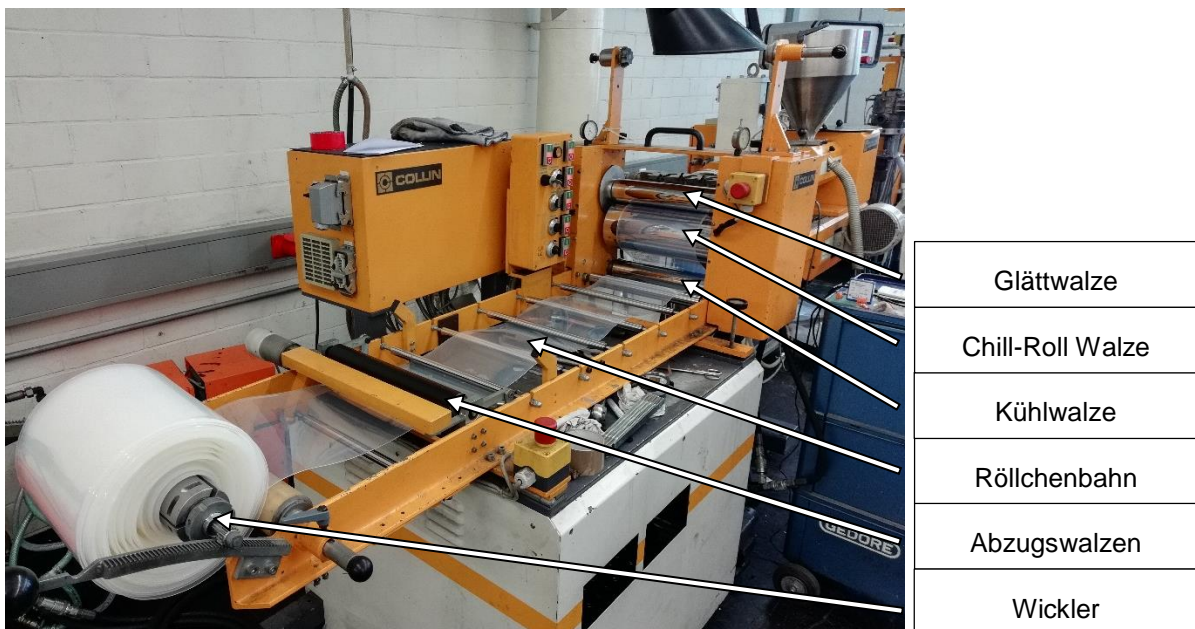


Bild 12: Chill-Roll Anlage

Nach der Walzeneinheit folgt eine Röllchenbahn mit 800 mm Länge, auf der die Folie abkühlen kann, ein Abzug und ein Wickler. Die Walzen werden über ein Kettengetriebe von einem gemeinsamen Gleichstromtriebemotor angetrieben. Die Abzugswalzen und Wickler besitzen jeweils einen eigenen regelbaren Gleichstromtriebemotor. Die Temperatureinstellung orientieren sich an der bereits durchgeführten Extrusion der Castfolien (Kap. 3.1) und wurden, wie die Drehzahl der Schnecke über die Verarbeitungszeit nicht verändert. Die eingestellten Parameter können aus Tabelle 4 entnommen werden.

Die Foliendicken wurden mit einem Aussentaster des Typs C220T der Firma Kroeplin GmbH aus Schlüchtern gemessen [15]. Wenn die richtige Dicke erreicht wurde, konnte die Folie mit dem Wickler zu einer Rolle aufgewickelt werden. Indikatoren für eine

richtige Einstellung sind das Schmelzbett direkt vor den Walzen und das Ablöseverhalten der Folie von der Chill-Roll.

Tabelle 4: Parameter für Flachfolienextrusion

Werkstoff	Temperaturprofil der Heizzonen in °C								Drehzahl Schnecke
	Extruder				Flansch und Breitschlitzdüse				
PP	190 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	230 °C	80 min ⁻¹
PLA	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C	

Wenn kein bzw. ein zu geringes Schmelzbett vorhanden ist, entstehen Riefen in den Folien (s. Bild 13). Umgekehrt muss aber auch darauf geachtet werden, dass das Schmelzbett nicht schon vor den Walzen anfängt zu kristallisieren (s. Bild 14).



Bild 13: Riefen durch zu schnelles Abziehen auf der Oberfläche

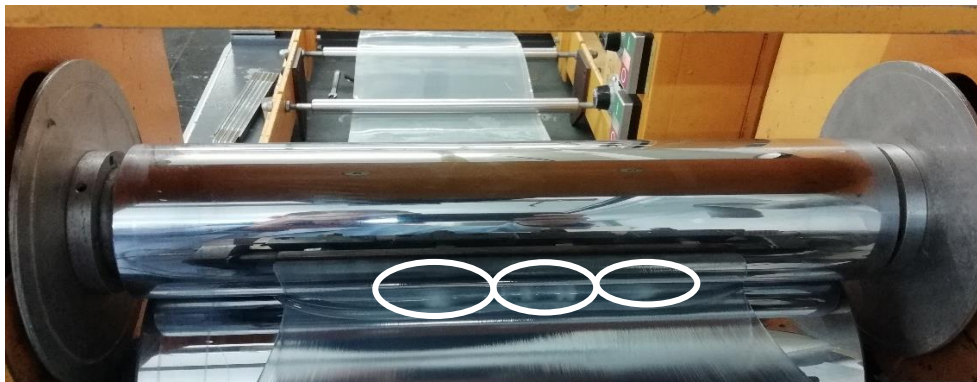


Bild 14: Kristallisationsbeginn im Schmelzbett vor den Walzen

3.3 Foliencharakterisierung

3.3.1 Optik

Trübung und Glanz

Die Folien wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Hierzu wurde die Trübung (Haze) sowie der Glanz der Folien bestimmt. Zur Messung des Haze

wurde ein Hazemeter des Herstellers BYK, Wesel (Modell haze-gard) verwendet und nach interner CONSTAB-Methode die Messungen an jeweils fünf Folienstellen durchgeführt. Die Messung des Glanzes fand nach ASTM D 2457 statt und wurde mit dem Glanzmessgerät micro-gloss der Firma BYK, Wesel bestimmt. Die beiden verwendeten Geräte sind in Bild 15 dargestellt.



Bild 15: Hazemeter (links) und Glanzmessgerät (rechts)

Polarisationsmikroskopie

Mit dem Lichtmikroskop können die Strukturen im Material optisch untersucht werden, wodurch man Rückschlüsse auf z. B. Vermischung, Kristallisation oder mechanische Eigenschaften ziehen kann. In der Regel wird optische Polarisation für qualitative Analyse und Bewertungen von unterschiedlichen Orientierungen verwendet. Letzteres ist nicht für dicke oder nicht plane Proben geeignet [16, S. 132]. Die Durchstrahlung der Proben wurde jeweils mit polarisiertem und nicht polarisiertem Licht durchgeführt. Für die Untersuchung wurde das Mikroskop Zeiss Axioplan 2 Lichtmikroskop der Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, im Durchlichtverfahren verwendet. Mit Hilfe der AxioCam® der Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, können Aufnahmen der Proben entnommen und gespeichert werden.

Für die mikroskopische Untersuchung wurden mit einem Polycut-Schlittenmikrotom der Firma Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Dünnschnitte der Folien hergestellt. Die Proben wurden eingespannt und Schnitte mit einer Dicken von 30 μm abgehobelt. Bei dünneren Schnitten verfälschten Artefakte wie Riefen oder Löcher das Abbild. Dabei wurden exemplarisch parallel und senkrecht zur Extrusionsrichtung Proben erzeugt. Auf einen Objektträger wurde anschließend das Puffermedium (hier: Kanadabalsam) mittig aufgebracht. Die Probe wird mit einer Pinzette in der Pufferflüssigkeit platziert und eingebettet. Anschließend wird das Deckglas auf den Objektträger aufgesetzt. Die vorbereiteten Proben wurden bei 40-facher Vergrößerung untersucht.

3.3.2 Thermomechanische Charakterisierung

Thermische Analyse

Für eine thermische Analyse der Proben wurde ein Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)-Versuch durchgeführt. Beim Wärmestromprinzip werden dafür zwei Tiegel im inneren eines beheizten Blocks unter identischen Bedingungen linear, gleichzeitig mit konstant derselben Heizleistung vom Ofen erwärmt.

Dazu befindet sich in einem Tiegel die Probe, während der andere („Referenz“) leer bleibt (s. Bild 16). Die Temperatur der beiden Tiegel wird kontinuierlich über Thermoelemente an den Tiegelpositionen gemessen. Aufgrund von Änderungen der spezifischen Wärmekapazität c_p der Probe, die durch physikalische Umwandlungen innerhalb der Probe hervorgerufen werden, entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Tiegeln. Über diese Differenz kann die Wärmestromänderung zwischen Probe und Referenz erfasst werden. [17, 18] Die spezifische Wärmekapazität c_p beschreibt hierbei den massenspezifischen Bedarf an Energie in kJ, die bei konstantem Druck benötigt wird, um die Temperatur eines Stoffes um ein Kelvin zu erhöhen. Die DSC-Messung erlaubt es weiterhin, charakteristische Temperaturen, wie die Schmelz-, Kristallisations-, und Vernetzungstemperatur sowie die Umwandlungs- und Reaktionswärmen zu bestimmen. Zusätzlich können Aussagen über Verarbeitungsfehler oder Verunreinigungen durch mehrere Glasübergänge oder Schmelzpeaks und Verhalten in bestimmten Temperaturbereichen getroffen sowie Polymere durch ihre charakteristischen thermischen Kurvenverläufe identifiziert werden. [17]

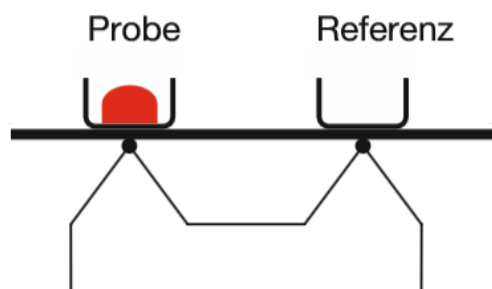


Bild 16: Prinzip der DSC [17]

Für die DSC-Messung wurde eine automatisierte DSC 2 von Mettler Toledo, Schwerzenbach, Schweiz verwendet, die mit in Aluminiumtiegel befindlichen Proben bestückt wurde (Bild 17). Das Gewicht der Proben lag dabei in einem Bereich von 8,668 mg bis 9,418 mg. Der Messablauf wurde mit einer fünfminütigen isothermen Phase bei $-80,0\text{ °C}$ gestartet, auf die darauffolgend eine erste Aufheizung mit einer Heizrate von 10 K/min auf 240 °C stattfand. Um einen thermischen Abbau der Probe zu vermeiden, wurde nach einer weiteren zweiminütigen isothermen Phase bei 240 °C

die Probe wieder mit -10 K/min auf -80 °C abgekühlt, um danach den bereits beschriebenen Vorgang zu wiederholen.

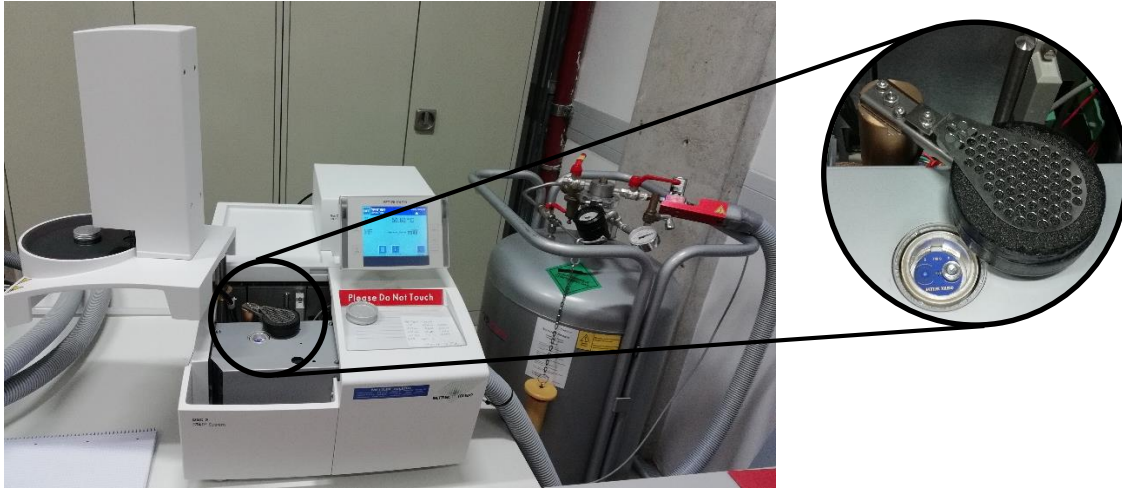


Bild 17: DSC 2 von Mettler Toledo, Columbus, USA

Die isothermen Phasen sind für eine genaue Messung sinnvoll, da durch sie erst ein Temperaturengleich bei den jeweiligen Endtemperaturen zwischen Probe und Umgebung geschaffen wird. Zusätzlich wurden die Tiegel gelocht, damit etwaige Gase aus dem Tiegel entweichen konnten und die Probe so in direktem Kontakt zur Ofenatmosphäre stand. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet, da dieses inert ist und somit keine Reaktion mit der Probe hervorruft. [17] Für die Auswertung wurde die STAR^e-Software von Mettler Toledo eingesetzt, bei der für die Temperaturangaben die Peak-Temperatur des Schmelzbereichs und die Onset-Temperatur der Kristallisation genutzt wurden. Die approximierten Onset-Temperatur gibt dabei den Beginn der Kristallisation wieder. Die Fläche unter den Kurven bestimmt die Wärmemenge vgl. 3.1 und wurde über das Programm manuell bestimmt.

Thermoform-Material-Charakterisierung (TMC)

Der TMC-Versuch gleicht im Grundprinzip dem Durchstoßversuch nach DIN EN ISO 6603-02 und liefert durch seine multiaxiale Beanspruchung an der Folie, praxisorientierte Prüfergebnisse, die für spätere Thermoformversuche weiterverwendet werden können [18, 7]. Für den TMC-Versuch wurde eine Universalprüfmaschine des Herstellers MFL Systeme, Mannheim, vom Typ HUS 1 verwendet. Der Deformationsaufbau wird von einer Temperierkammer umschlossen und beinhaltet einen beweglichen Kolben mit Einspannvorrichtung und eine 200 mm lange Stempelstange mit einem Piezo-Kraftaufnehmer (s. Bild 18).



Bild 18: Universalprüfmaschine HUS 1 mit TMC-Versuchsaufbau

Die Temperierkammer arbeitet in einem Temperaturbereich von -80 °C bis 250 °C bei einer räumlichen Temperaturgenauigkeit von $\pm 2\text{ K}$ [7, S. 47]. Die Proben werden mit zwei Spannplatten und mit Hilfe von drei symmetrisch angeordneten pneumatisch betriebenen Spannern auf der Einspannvorrichtung des Kolbens festgehalten. Damit der Kunststoff während der Deformation nicht nachfließen oder verrutschen kann, sind die beiden Spannplatten mit einer Nut-Feder-Geometrie versehen. Auf die feststehende Stempelstange ist ein Deformationsstempel mit halbrunder Geometrie aufgeschraubt, der sich durch seine gleichmäßigen Reibverhältnisse sowie Kraftverlauf und Probendeformation auszeichnet [7].

Die Temperatur und zeitgesteuerte Deformation der Probe findet aufgrund einer vertikalen Bewegung des Kolbens samt Einspannvorrichtung gegen den Deformationsstempel statt. Dazu kann der Kolben mit einer maximalen Verfahrensgeschwindigkeit von 1 m/s betrieben werden und einen maximalen Weg von 250 mm zurücklegen, der synchron zur Kraft über einen induktiven Wegaufnehmer aufgenommen und über ein Speicheroszilloskop eingelesen und gespeichert wird.

Vor Beginn wurde die Temperierkammer samt Spannplatten auf die eingestellte Temperatur hochgeheizt. Da ein Nachkristallisations- oder Relaxationsvorgang in der Folie eine Deformation dieser herbeiführen kann, wurde diese erst für $2,5\text{ Minuten}$ uneingespannt zwischen den Spannplatten in die Spannvorrichtung eingelegt. Nach Ablauf der Zeit wurden die Spanner heruntergefahren und nochmal $2,5\text{ Minuten}$ gewartet, damit eine homogene Temperaturverteilung gewährleistet werden konnte. Um Messabweichungen zwischen den Proben zu vermeiden, wurden alle Zeiten mit einem Timer gestoppt. Beim Starten fuhr der Kolben samt Probe mit konstanter

Geschwindigkeit bis auf die eingestellte Verfahrenslänge gegen den Stempel und anschließend wieder in die Ausgangsposition zurück. Die aufgezeichneten Daten konnten dann als ASCII-File abgespeichert und für die Auswertung noch nachträglich bearbeitet werden. [7]

Für die Versuche wurde eine Ziehtiefe von 125 mm mit einer vertikalen Geschwindigkeit von 200 mm/s bei 155 °C gewählt. Um eine genaue Aussage trotz Streuung der bestimmten Eigenschaften einer Folie treffen zu können, wurden immer drei Versuche pro Versuchsnummer und Wanddicke der Folien durchgeführt. Dadurch konnte für die Auswertung von allen Compounds der Mittelwert der Messergebnisse berechnet und im x-y-Diagramm aufgetragen werden. Um einen einheitlichen Startpunkt der Kurven zu erhalten und aufgrund von Messrauschen, wurde zudem ein Schwellenwert bei 5 N gewählt, ab dem die Kurven aufgetragen sind. Für die Auswertung wurde neben den Kraftverläufen zusätzlich der Einfluss der Additive auf die Maximalkraft betrachtet (s. Bild 19).

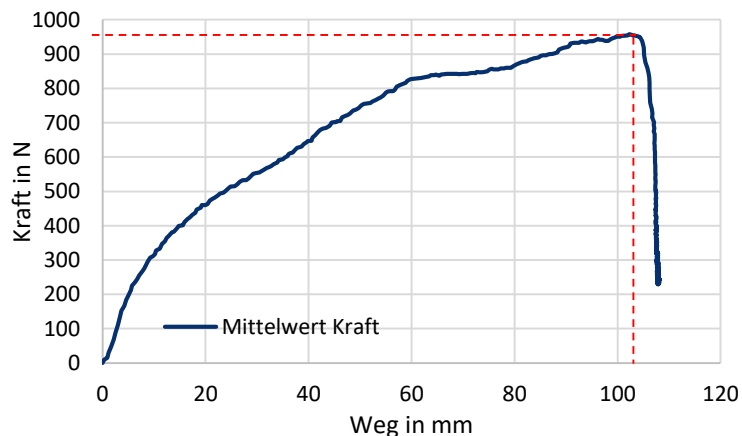


Bild 19: Bestimmung des Maximalwerts der gemittelten Kraftverläufe von PP-H mit 0,8 mm Wanddicke bei 155 °C

3.3.3 Barriereigenschaften und Migration

Zur Bestimmung der Barriereigenschaften wurden mit den in Punkt 3.2 hergestellten Folien Messungen der Sauerstoff- sowie Wasserdampfdurchlässigkeit durchgeführt. Die Sauerstoffpermeation wurde nach ISO 15105-2 / DIN 53380-3 bei einer Prüftemperatur von 23 °C und einer relativen Feuchte des Permeanten von 50 % durchgeführt. Die Wasserdampfpermeation wurde nach ISO 15106-3 bei 23 °C und 85 % relativer Feuchte bestimmt.

Des Weiteren wurden die Folien Migrationsprüfungen unterzogen. Hier lag der Fokus auf der Globalmigration, da die betrachteten Additive kein spezifisches Migrationslimit (SML) besitzen. Die Prüfung der Migrationseigenschaften fand nach EN 1186 in den in Tabelle 5 aufgeführten Lebensmittelsimulanzen sowie Prüfbedingungen statt.

Tabelle 5: Prüfbedingungen der Migrationsprüfung

Lebensmittelsimulanz	Prüfzeit in Tagen	Prüftemperatur in °C
Ethanol 10 % (A)	10	40
Essigsäure 3 % (B)	10	40
Olivenöl (D2)	10	40

3.4 Thermoforming

Zur Herstellung der Formteile, die in Form eines Bechers später der Stauchprüfung unterzogen werden sollen, diente eine Einkavitäten-Laborthermoformanlage der Firma Illig Maschinenbau GmbH & Co. KG, Heilbronn, Modell LDFG23b (s. Bild 20).

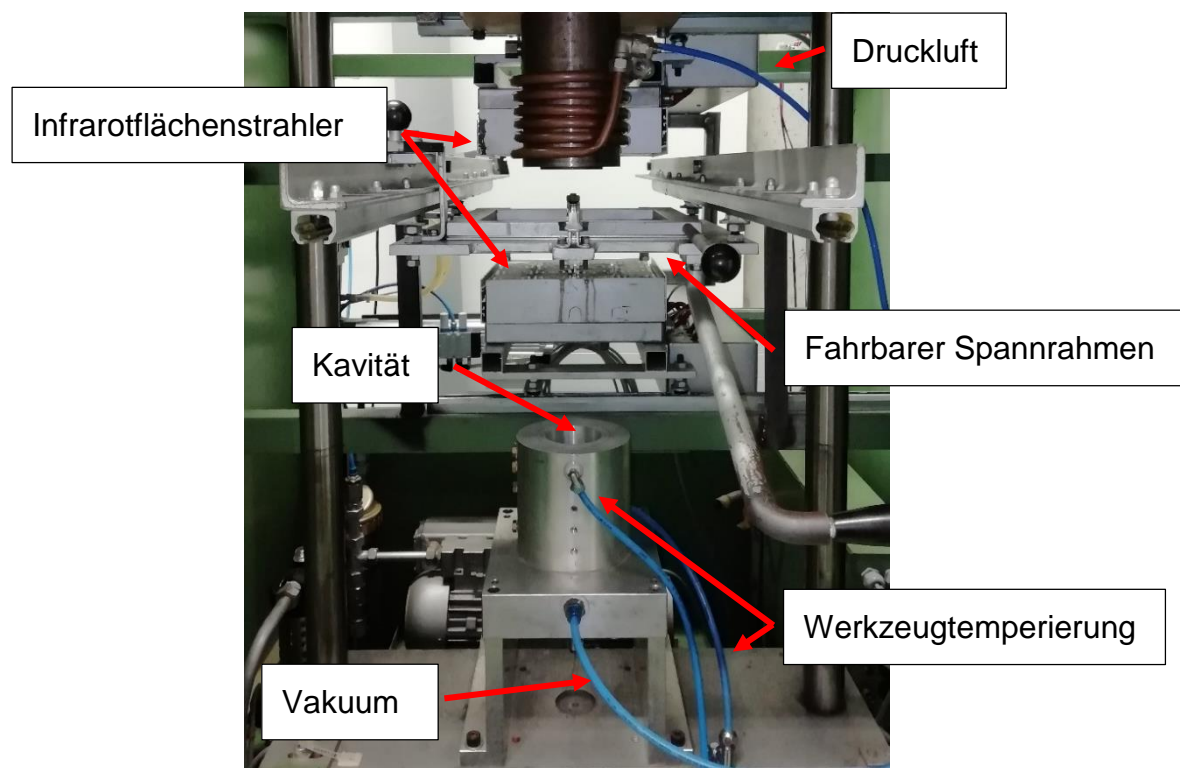


Bild 20: Laborthermoformmaschine der Firma Illig

Außerdem wurden mit Hilfe einer zusätzlichen Einstationen-Thermoformanlage der Firma Schönwollf Thermoformmaschinen, Vlotho, vom Typ SW0303, weitere Versuche gefahren. Dies war notwendig, da bei der bestehenden Anlage ein irreparabler Defekt der Steuerung aufgetreten war. Als positiver Nebeneffekt konnten damit die bereits erzielten Ergebnisse für andere Maschinen- und Formtypen verifiziert werden (s. Bild 21). Bei dieser Maschine handelt es sich um eine Mehrstationenmaschine, die in einen Aufwärmbereich und einen Umformbereich unterteilt werden kann. Im ersten Verfahrensbereich sind beidseitig angebrachte keramische Infrarotflächenstrahler des Typs HTS der Firma Elstein, Northeim, für die

Erwärmung des Halbzeugs verantwortlich. Die Strahler lassen sich bei Betriebstemperaturen von bis zu 860 °C und einer Flächenleistung von 64 kW/m² einsetzen und arbeiten in einem Wellenlängenbereich zwischen 2–10 µm [19, S. 18–19]. Die Umformung wird hier durch zuschaltbare Kombinationsmöglichkeiten zwischen einem Druck-/Vakuumsystem und einem Vorstreckstempel realisiert. Die Ablaufparameter werden über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) eingestellt.

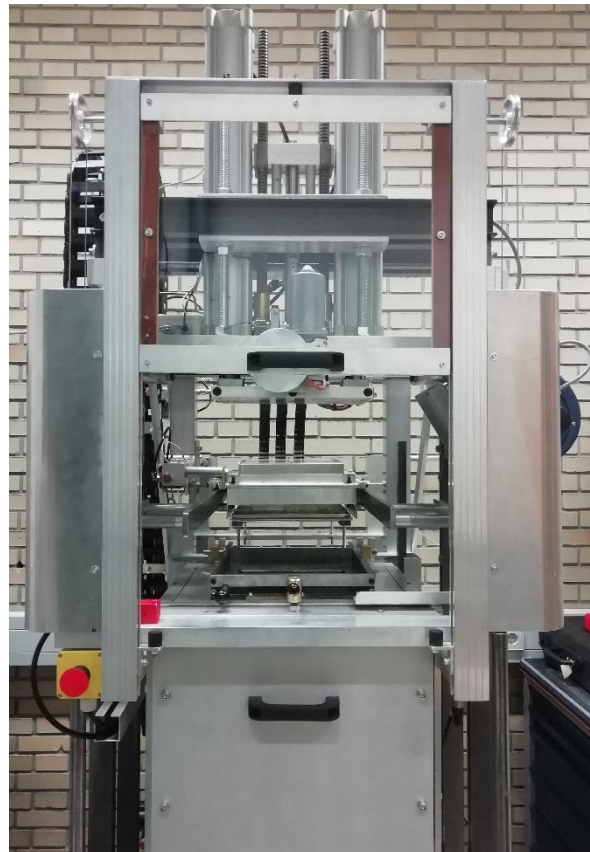


Bild 21: Thermoformmaschine der Firma Schönwolff und Positivform

Herstellung der Thermoformbecher

Für die Versuchsdurchführung wurde ein temperiertes Becherwerkzeug mit negativer Abformung verwendet, dessen Hauptmaße in Bild 22 dargestellt sind.

Mit diesen Werten kann das Oberflächenverstreckverhältnis der Umformung berechnet werden. Dieses Verhältnis ist ein guter Indikator für die Verstreckung der Folie.

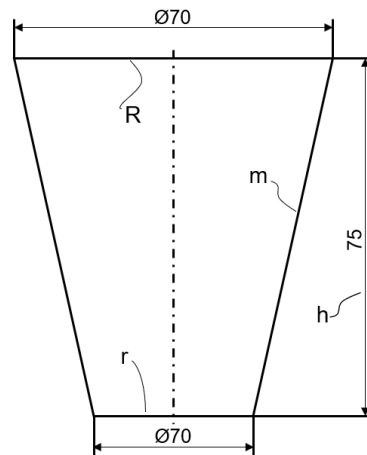


Bild 22: Hauptmaße des Formteils

Das Oberflächenverstreckverhältnis ergibt sich dabei aus dem Quotienten der Ausgangsfläche ohne Spannrand A_1 und der schlussendlichen Fläche des Formteils A_2 und lässt Aussagen über biaxiale Dehnvorgänge zu (s. Formel 3.2). [4, S. 32]

$$\text{Verstreckungsverhältnis} = \frac{A_2}{A_1} \quad (3.1)$$

Idealisiert kann die Werkzeugform und somit auch die Becherform als Kegelstumpf angenommen werden. Daraus lässt sich für die Berechnung der Formteilfläche diese in die Mantelfläche A_M und der Deckfläche D des Bodens unterteilen (s. Formeln 3.3–3.6) [8, S. 160].

$$A_2 = A_M + D \quad (3.2)$$

$$A_M = (R + r) \times \pi \times L_m \quad (3.3)$$

$$L_m = \sqrt{(R - r)^2 + h^2} \quad (3.4)$$

$$D = \pi \times r^2 \quad (3.5)$$

H bezeichnet die Höhe, L_m die Länge der Mantellinie, r den Radius der Deckfläche und R den Radius der Grundfläche. Die Formfläche A_1 berechnet sich aus der erwärmten Fläche, die prinzipiell zur Verformung zur Verfügung steht [4, S. 32]:

$$A_1 = \pi \times R^2 \quad (3.6)$$

Daraus ergibt sich eine Fläche A_1 mit ca. 162,25 cm² und A_2 mit ca. 384,83 cm². Die Verstreckung der thermogeformten Becher berechnet sich damit zu einem Verhältnis von 4,2:1.

Wie im Ablaufplan des Thermoformprozess in Bild 23 prinzipiell zu erkennen ist, fährt der Spannrahmen samt Folie zuerst zwischen die Heizstrahler, die die Folie bis in den, bereits in Kap. 2.1.4 beschriebenen, Umformbereich erhitzen. Die folgende Umformung wurde mit Druckluft und Vakuum zusammen mit einer mechanischen

Vorstreckung realisiert. Dafür stellte sich nach mehreren Tests, gehärteter Filz als geeignetes Stempelmaterial heraus. Gehärteter Filz zeichnet sich vor allem durch eine geringe Wärmeleitfähigkeit aus, wodurch für den Stempel eine konstante Temperaturverteilung angenommen werden kann. Der Stempel wird über einen Servomotor angetrieben, der das Material mit einer Geschwindigkeit von 500 mm/s und einem Verfahrweg von 73 mm in die Kavität des Werkzeugs vorstreckt. Die restliche Ausformung wird dann kurz nach dem Start der Vorstreckung durch die Kombination von Druckluft und Vakuum erreicht. Nach einer Haltephase wird der Thermoformprozess durch das Öffnen des Werkzeugsatzes beendet. Die grundlegenden Parameter können aus Tabelle 6 entnommen werden. Weiterhin konnten durch die Klimatisierung der Laborräume gleichbleibende Umgebungsbedingungen sichergestellt werden.

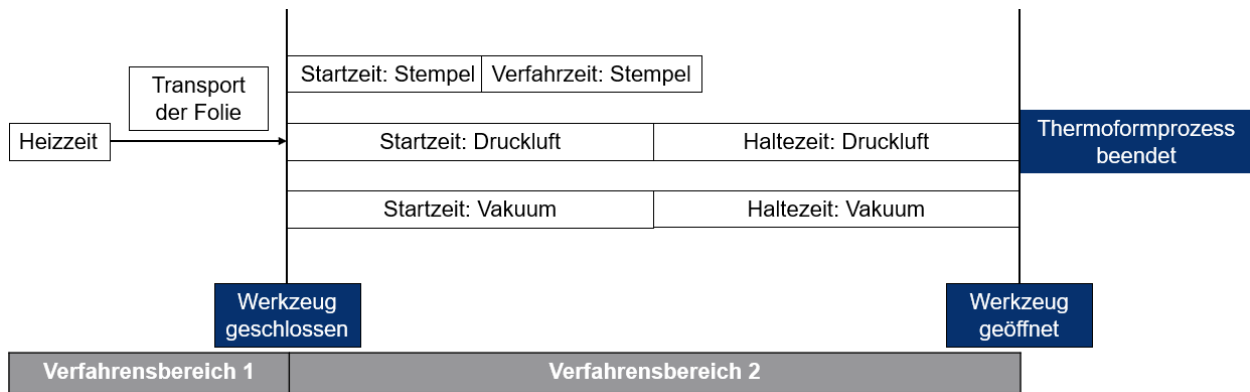


Bild 23: Prozessablauf beim Thermoformen

Tabelle 6: Prozessparameter für Thermoformversuche

Startzeit			Haltezeit		Temperatur	
Stempel	Druck	Vakuum	Druck	Vakuum	Unteres Werkzeug	Heizelemente 1-8
0,5 s	1 s	1 s	10 s	10 s	70 °C	450 °C

Durch Variation von Heizzeit und Druck sollten die bestmöglichen Parameter für jedes Compound gefunden werden, mit denen danach fünf Becher hergestellt wurden. Dafür wurde anhand einer Grundeinstellung ein Becher hergestellt und dessen Ausformschärfe bewertet. Eine unzureichende Symmetrie und/oder Ausformschärfe, Durchblaslöcher, unzureichende Oberflächengüte oder Wanddickenverteilung führten in der ersten Qualitätsanalyse zum Ausschuss und Veränderung der Einstellparameter. Durch die gesammelten Erfahrungswerte konnte dann iterativ, zuerst durch Anpassen der Heizzeit und dann des Drucks, die besten Einstellungen für jeden Werkstoff gefunden werden.

Umformversuche mit schalenartigen Geometrien

Zusätzlich wurden Versuche zur Übertragung der Thermoformergebnisse auf schalenartige Bauteile durchgeführt. Ziel dieser Versuchsreihe war es, die Übertragbarkeit des erarbeiteten Ansatzes auf weitere Geometrien zu übertragen. Hierfür wurden die Versuchswerkstoffe V1, V2, V3 und V9 der Foliendicke 1 mm verwendet, um rechteckige Thermoformteile mit geringer Ziehtiefe herzustellen. Die Werkstoffauswahl wurde aufgrund des Abschneidens in den vorangegangenen Becherversuchen getätigt. Zur Überprüfung wurde an diesen Bauteilen anschließend wieder eine optische Bewertung (s. Kap. 3.5.1) sowie eine Messung der Wanddickenverteilung (s. Kap. 3.5.2) durchgeführt.

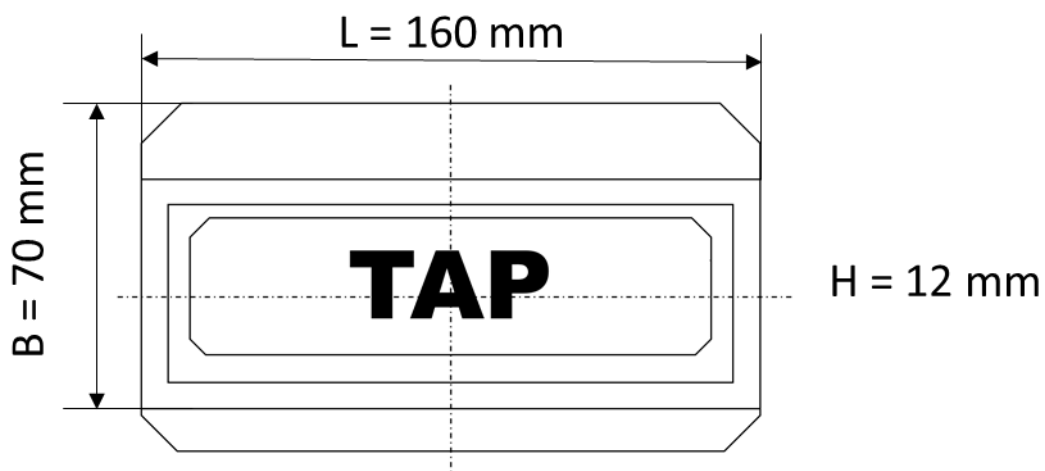


Bild 24: Hauptmaße der schalenartigen Formteile

Im Gegensatz zur Herstellung der Becherformteile wurden die Rechteckformteile hier ausschließlich über Vakuum und eine Positivform ausgeformt. Die Halbzeuge wurden hierfür per Infrarotstrahler bis in den Umformbereich erhitzt und mit Hilfe von Vorblasen vorgestreckt. Die Maschinenparameter waren eine Temperatur von 360 °C im oberen und 250 °C im unteren Infrarotstrahler. Der Abkühlvorgang wurde über Konvektion mit einem Kühlgebläse realisiert. Die Heizzeiten wurden ebenfalls an das jeweilige Werkstoffverhalten angepasst. (s. Kapitel 4.3)

3.5 Charakterisierung der Formteile

3.5.1 Bewertung des Thermoformergebnisses

Um eine erste Beurteilung über die Qualität und Ästhetik der hergestellten Becher treffen zu können, wurde an den Bechern eine Sichtprüfung in Anlehnung an die DIN VDI 2225 durchgeführt. Diese Prüfung ist ein effektives Mittel, um die gesamtheitliche Qualität eines Bauteils festzustellen [17, S. 228–229]. Dafür wurden als

Beurteilungsmerkmale die Ausformschärfe, Transparenz, Glanz sowie das Aufkommen von Schreckmarken und Schlieren gewählt.

Für die Prüfung sollten aus den elf Versuchsgruppen einer Wanddicke jeweils ein Becher mit dem besten Erscheinungsbild gewählt und nach dem jeweiligen Beurteilungsmerkmal sortiert werden. Dazu diente ein thermogeformter Becher aus reinem PP-H als Ausgangspunkt, wonach dann iterativ die weiteren Becher nach besserem oder schlechterem Erscheinungsbild verteilt wurden. Nach diesem Schema wurde die Grobaufteilung weiter untergliedert, bis eine gleichmäßige Verteilung erreicht wurde, die nach einem selbst festgelegten Punktesystem bewertet werden konnte (s. Bild 25).

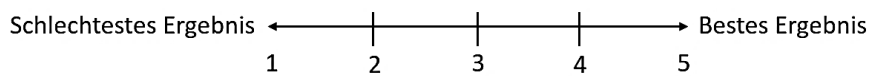


Bild 25: Punktesystem der Sichtprüfung

Um eine noch feinere Bewertung zu erhalten, wurde zusätzlich jedes Beurteilungsmerkmal mit einem Faktor gewichtet. Dafür wurde eine Matrix mit den Merkmalen erstellt und spaltenweise die Priorität der Merkmale paarweise untereinander verglichen (s. Tabelle 7).

Tabelle 7: Bestimmung der Faktoren für eine gewichtete Beurteilung

	Schreckmarken	Falten	Transparenz	Glanz	Ausformschärfe	Schlieren	Summe	Faktor
Schreckmarken	1	0	2	2	0	2	7	19 %
Falten	2	1	2	2	1	2	10	28 %
Transparenz	0	0	1	2	0	1	4	11 %
Glanz	0	0	0	1	0	0	1	3 %
Ausformschärfe	2	1	2	2	1	2	10	28 %
Schlieren	0	0	1	2	0	1	4	11 %
								100 %

Besaß ein Zeilenmerkmal eine höhere Priorität als das Spaltenmerkmal, bekam dieses eine Zwei, bei gleichwertiger Priorität eine Eins und darunter eine Null. Der Quotient der Summe für ein Merkmal zur Gesamtsumme der jeweiligen Punkte ergab den Faktor, mit dem jedes Merkmal schlussendlich gewichtet wurde.

3.5.2 Wanddickenverteilung

Um die Wanddickenverteilung der Thermoformbauteile zu bestimmen, wurde das Dickenmessgerät PANAMETRICS MAGNA MIKE 8500 der Firma Olympus, Mainz, verwendet, welches den Hall-Effekt nutzt. Dabei wird die Stärke des Magnetfeldes

zwischen einer Permanentmagnetsonde und einer Weicheisenkugel gemessen und in eine Längeneinheit umgewandelt (s. Bild 26). Durch die Veränderung des Abstands zwischen Weicheisenkugel und Sonde wird auch die Stärke des Magnetfelds verändert und nimmt mit zunehmender Entfernung der Kugel von der Sonde ab. Dadurch ist es möglich, die Materialdicke von nicht-ferromagnetischen Materialien, wie Kunststoffen, Glas usw. zu messen. [20, S. 1–2]

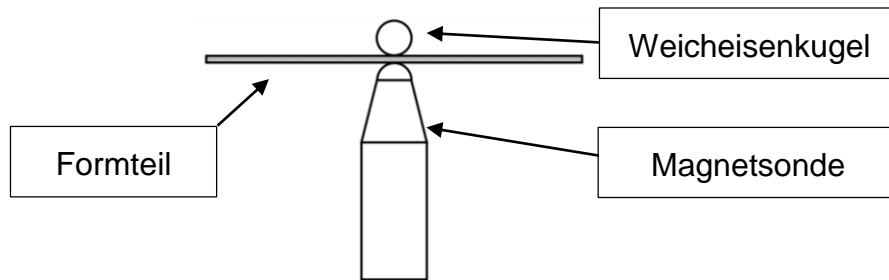


Bild 26: Prinzipskizze des Dickenmessgeräts

Abgesehen von der Entfernung, ist die Feldstärke auch von der Größe der Weicheisenkugel abhängig, und es können mit zunehmenden Kugeldurchmesser höhere Messgenauigkeiten erreicht werden. Dennoch wurde für diese Messung der kleinste Kugeldurchmesser mit 1,59 mm und einer Messgenauigkeit von $\pm 3\%$ [20, S. 2] verwendet, da dieser sich für einen Messbereich von 0,001–2,286 mm und vor allem für geringe Radien, wie sie bei den zu messenden Bechern vorkamen, eignet. [4, S. 34]

Da die schalenartigen Formteile einen asymmetrischen Aufbau und zudem ein stark wechselndes Höhenprofil besitzen, wurde die Wanddicke über die komplette Längs- und Querachse in 1 cm Abständen gemessen (s. Bild 24). Hierbei wurden jeweils drei Formteile untersucht.

3.5.3 Stauchversuche

Zur Durchführung der Stauchprüfung wurde die DIN 55440-1 angewendet, anhand welcher der Stauchwiderstand der Formteile analysiert werden soll. Diese DIN-Norm beschreibt eine Richtlinie zur Ermittlung des Stauchwiderstands von Packmitteln unter konstanter Vorschubgeschwindigkeit [21, S. 4]. Dafür konnte die Universalprüfmaschine Zwick 1474 für Zug-, Druck-, und Biegeversuche der Firma Zwick/Roell, Ulm, verwendet werden. Wie in Bild 27 zu sehen ist, wird die Probe zwischen zwei arretierte und normierte Druckplatten gesetzt und wird dann beim Prüfvorgang, durch das Herauffahren des Tisches in axialer Richtung belastet.

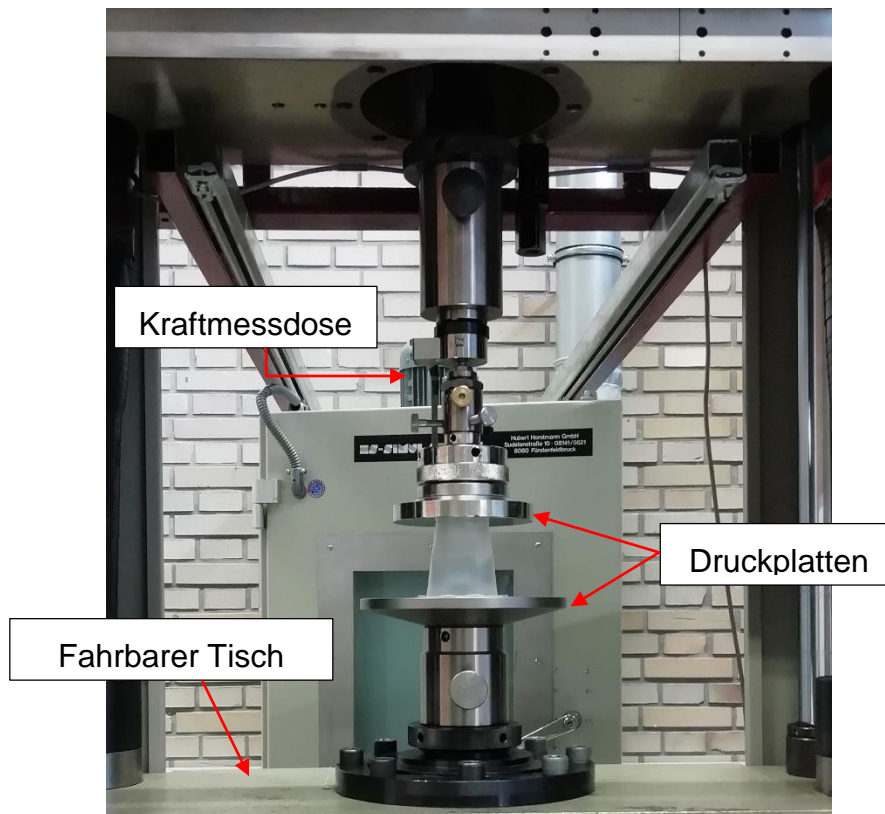


Bild 27: Universalprüfmaschine Zwick 1474, Klasse 1

Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt $10 \text{ mm/min} \pm 3 \text{ mm/min}$, während die Anfangslast bis zum Messstart auf 1 N festgelegt wurde. Die auftretenden Kräfte und der Verfahrweg werden dabei von einem Kraft-Weg-Sensor aufgenommen. Ein maximaler Stauchweg von 50 mm oder ein abrupter Widerstandskraftabfall von 20% führten zur Beendigung des Prüfvorgangs. Von jedem Compound wurden jeweils fünf Becher bei Raumklima geprüft.

3.6 Upscale auf einen industriellen Prozess

Für den Upscale im industriellen Maßstab wurden zunächst 770 mm breite Folien bei einem namhaften Folienextruder hergestellt. Es handelt sich hierbei um eine 3-Schicht-Folie mit dem in Bild 28 gezeigten Aufbau.

Hierbei wurde eine Referenzfolie mit einer Dicke von $1,2 \text{ mm}$ sowie eine $1,2 \text{ mm}$ und $0,9 \text{ mm}$ dicke Folie aus M2 hergestellt. Dies stellt eine Materialeinsparung von 25% dar. Zusätzlich wurde das Masterbatch CONSTAB AB 06001 PP (10 % synth. Kieselsäure) in den beiden Außenschichten eingesetzt, um ein Verblocken der Folie zu vermeiden und eine bessere Maschinengängigkeit zu gewährleisten.

Schicht Extruder Dicke	Dosierung (%)	Material
A Coextruder 5 %	98 2	PP-H AB 06001 PP
B Hauptextruder 90 %	90 10	PP-H M2
A Coextruder 5 %	98 2	PP-H AB 06001 PP

Bild 28: Aufbau der Coextrudierten Folie

Die hergestellten Folien wurden im Anschluss Thermoformversuchen unterzogen. Hier lag der Fokus auf der Einstellung eines optimalen Prozesses. Sobald dieser gefunden wurde, wurden die Parameter Eintauchtiefe des Vordehnstempels (VDS), Taktzeit und Vordehnstempelgeometrie variiert, um das bestmögliche Ergebnis zu erhalten. Der resultierende Versuchsplan für alle drei Folien ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Versuchsplan des Thermoformings im Serienmaßstab

Nr.	Folie	Takte	VDS
		in C/min	in mm
#1	Referenz 1,2 mm	35	92
#2		35	89
#3		37,2	92
#4		37,2	92
#5		39,6	92
#6	Additiv 1,2 mm	37,2	92
#7		37,2	89
#8		39,6	89
#9		39,6	92
#10		41,2	92
#11	Additiv 0,9 mm	37,2	92
#12		37,2	97
#13		39,6	97
#14		39,6	92
#15		41,2	95
#16		43,6	95

Diese Versuche wurden bei der Firma KIEFEL PACKAGING in Freilassing an deren Produktionsanlage KTR 5.2 Speed (Bild 29) durchgeführt. Als Werkzeug wurde ein KIEFEL Trinkbecherwerkzeug mit Formteildurchmesser 80 mm, Formteilhöhe 100 mm mit 23 Kavitäten verwendet. Als Vordehnstempelgeometrie wurden zum einen ein zylindrischer (Anwendung PP) sowie ein konischer Stempel (Anwendung PET + PP) verwendet. Durch die Verwendung unterschiedlicher Stempelgeometrien kann beeinflusst werden, wieviel Material in den Bodenbereich der Kavitäten befördert wird, wodurch die Wanddickenverteilung angepasst und dadurch das Stauchdruckverhalten optimiert wird.



Bild 29: Thermoformanlage KIEFEL KTR 5.2 Speed

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Folienherstellung aus Compounds

Folienextrusion PP

Schon während der Verarbeitung der Compounds bei der Extrusion ergaben sich deutliche Unterschiede auch auf optischer Basis zwischen den einzelnen Mischungen. Durch die Zugabe von M3 wurde die Schmelze milchig, weiß und ließ sich aufgrund sehr hoher Viskosität schlechter verarbeiten, als Compounds ohne M3-Anteil. Dies zeigte sich hauptsächlich darin, dass das Spaltmaß zwischen den Walzen vor und nach den Compounds mit M3 nachjustiert werden musste oder durch einen welligen Rand durch starke Strömungsunterschiede an den Rändern des Schmelzpolsters. Des Weiteren ließen sich durch M4 eine Transparenz- und Glanzverstärkung beobachten (Bild 30).



Bild 30: Qualitativer Vergleich Transparenz (links) 5 % M3, (rechts) 5 % M1 / 3 % M4

Zusätzlich mussten bei M4 die Temperaturen der Kühlwalze und Chill-Roll erhöht werden, um eine frühzeitige Kristallisation der Schmelze vor den Walzen im Schmelzbett und damit auch Einschlüsse in der Folie zu verhindern. Dagegen konnten die Folien mit KW-Harzen auch mit niedrigerer Kalandriertemperatur hergestellt werden. Dies lässt sich durch die Eigenschaft der KW-Harze als Weichmacher zu wirken erklären und zeigte sich auch bei der Extrusion durch eine niedrigviskosere Schmelze. Teilweise wurden in den Folien nach dem Abkühlvorgang leichte Schlieren erkennbar, die auf eine mögliche Entmischung der Komponenten und somit keine homogene Stoffverteilung in der Folie deuten können.

Folienextrusion PLA

Alle Compounds konnten mit denselben Extrusionsparametern verarbeitet werden. Jedoch mussten die Abzugsgeschwindigkeit als auch die Spaltmaße der Chill-Roll und die Schlitzhöhe der Breitschlitzdüse angepasst werden, da die Schmelzen eine unterschiedliche Viskosität aufwiesen. Dies geschah nach der Trial-and-Error-

Methode, bis die Toleranzangaben der Foliendicke eingehalten wurden. Trotz der gleichen Extrusionsparameter gestalteten sich die Einstellungen als sehr zeit- und materialintensiv. Auf den Rollen lagerten sich bei der Extrusion von PLA weiße Rückstände ab, bei denen es sich mutmaßlich um PLA-Rückstände handelte. Zusätzlich klebten die Folien an den Rollen fest, was schlimmstenfalls zur Aufwicklung auf der Chill-Roll führte. Außerdem führte das wiederkehrende schlagartige Lösen der Verklebungen an der Chill-Roll zu lokalen Überlagerungen der Folie, wodurch Dickstellen und Unebenheiten auftraten. Durch den Einsatz geeigneter Trennmittel, konnte die Anhaftung der Folie reduziert werden. Gegebenenfalls könnte eine Anpassung der Additivierung oder der Werkstoff der Rollen geändert werden, um die unerwünschten Nebeneffekte zu vermindern oder zu entfernen. Das Ankleben und die Welligkeit könnten auch gegebenenfalls durch Coextrusion vermieden werden. Alle additivierten Folien, mit Ausnahme von M7, sind opak und nicht transparent. Jedoch weisen alle Folien eine sehr geringe Dehnfähigkeit auf.

4.2 Foliencharakterisierung

4.2.1 Optik

Trübung und Glanz

Die hergestellten Folien aller Dicken wurden hinsichtlich deren optischer Eigenschaften charakterisiert. Eine zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Optische Eigenschaften der hergestellten Folien

Versuch	1			2			3			4			5		
Dicke in mm	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0
Haze in %	73	67	79	75	71	78	45	55	58	62	58	64	75	72	83
Glanz 45°	45	43	42	47	50	42	57	54	49	45	53	50	48	47	44

Versuch	6			7			8			9			10			11		
Dicke in mm	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0	0,7	0,8	1,0
Haze in %	89	84	93	92	91	86	75	72	90	30	24	27	18	27	29	16	32	28
Glanz 45°	43	45	46	44	43	46	52	47	37	63	56	61	80	65	56	79	61	54

Es ist zu erkennen, dass bei Verwendung von Kohlenwasserstoffharzen Versuchsnummer drei am besten abschneidet. Dies ist in der guten Kompatibilität mit dem Basiswerkstoff zu erklären, was später im Abschnitt Mikroskopie noch einmal

vertieft wird. Weiterhin führt die Zugabe von Nukleierungsmittel (V9–V11) zu einer noch höheren Reduktion der Trübung. Lediglich das cycloolefinische Copolymer führt eher zu einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften. Dies lässt sich ebenfalls durch die in diesem Fall fehlende Kompatibilität zum Basiswerkstoff erklären, was ebenfalls im Bereich Mikroskopie verdeutlicht wird.

Des Weiteren wurden für die PLA-Compounds die gleichen Messungen an den hergestellten Folien durchgeführt. Die verwendeten Additive führten hierbei allgemein zu einer starken Erhöhung der Trübung und einer Verringerung des Glanzes. Die einzige Ausnahme bildete das Compound mit Additiv M7, mit dem keine Veränderung der Optik beobachtet werden konnte. Erklärungsversuche sind im Kapitel Mikroskopie angeführt.

Aufgrund der grundlegend unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe PP und PLA wurde die mikroskopische Untersuchung mit unterschiedlichen Zielstellungen durchgeführt. Für die PP-Compounds konnten transparente Folien erzeugt werden, sodass mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie nach Hinweisen auf eine Veränderung der Sphärolitstruktur durch die Additivierung gesucht wurde. Für die PLA-Compounds wurde entsprechend der obigen Ergebnisse festgestellt, dass überwiegend keine transparenten Folien hergestellt werden konnten. Dementsprechend wurde mit Hilfe der Mikroskopie ohne Polarisation untersucht, ob ein homogener Werkstoff vorliegt.

Polarisationsmikroskopie der PP-Folien

Die Polarisationsmikroskopie der Thermoformfolien zeigte deutliche Unterschiede in den sphärolithischen Gefügen der verwendeten Additive. So sind in Bild 31 bis Bild 33 drei wiederkehrende Muster zu erkennen.

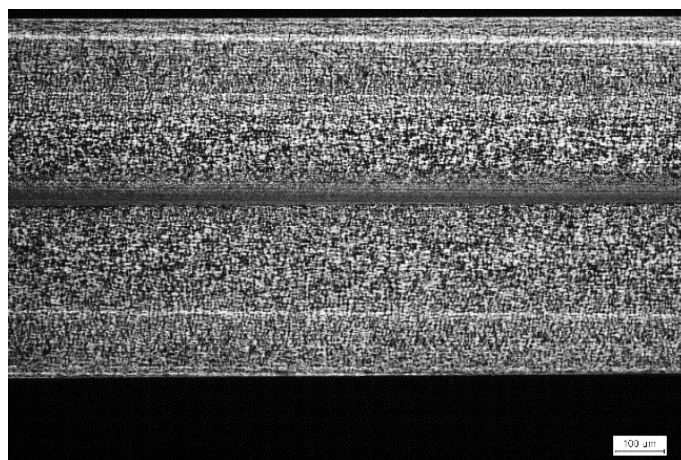


Bild 31: Sphärolithisches Gefüge 5 % M1 / 5 % M2 0,7 mm

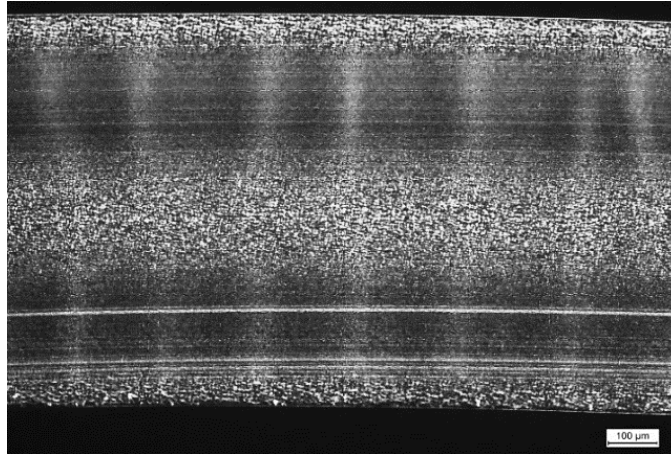


Bild 32: Sphärolithisches Gefüge 5 % M3 0,8 mm

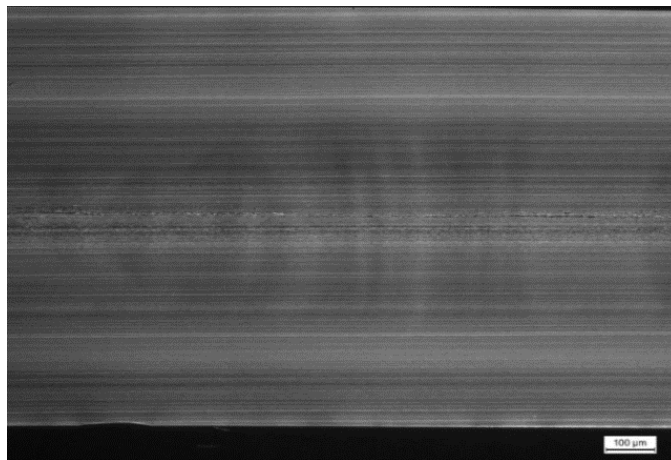


Bild 33: Sphärolithisches Gefüge 5 % M1 / 3 % M4 1 mm

Die Erscheinungen können unterteilt werden in eine einigermaßen gleichmäßige Verteilung mit kleiner werdenden Sphärolithen in den Randbereichen, wie sie bei der Verwendung von reinem PP-H und KW-Harzen vorkamen (s. Bild 31). Eine inhomogene Verteilung der Sphärolithgröße durch große Sphärolithe in der Mitte, die nach außen vorerst kleiner werden und danach wieder in ihrer Größe ansteigen (s. Bild 32). Dieser Charakter wird beim verwendeten M3 beobachtet. Und zuletzt einer homogenen Verteilung von kleinen Sphärolithen, die die durch M4 erzeugt wurden (s. Bild 33).

Das Auftreten eines deutlich feineren Sphärolithengefüges durch die Verwendung von M4 entspricht den Ergebnissen, die aus der Literatur bekannt sind [22]. Das Nukleierungsmittel, in Form eines Clarifiers und seiner partiellen Löslichkeit in der Schmelze, sorgt hierbei für eine höhere Nukleierungsdichte und daraus folgend für kleinere Sphärolithe [23, S. 742, 22, S. 693].

Da in den Bildern der Mikroskopie bei den Compounds mit KW-Harzen keine geringere Sphärolithengröße festgestellt werden konnte, bestätigt sich die Annahme der Literatur

[24, S. 15], dass die Steifigkeit durch inter- und intrakristallines Einlagern erhöht wird. Das Auftreten von waagrechten und zu einander parallelen Linien, wie sie in Bild 32 und Bild 33 gut zu sehen sind, sind als Artefakte durch die Herstellung der Proben mit dem Mikrotom zu identifizieren. Zusätzlich konnte bei allen Halbzeugen in der Mitte der Halbzeugdicke eine signifikante Änderung der Gefügestruktur festgestellt werden. Da diese teilweise in unterschiedlichen Formen und Stärken auftritt, kann diese Änderung hauptsächlich herstellungsbedingt auf inhomogene Erstarrungsbedingungen der Folien zurückgeführt werden [25, S. 124]. Hierbei wird vermutet, dass es, wie in Bild 34 illustriert ist, zu einem vorzeitigen Abkühlen des Schmelzepolsters nach der Breitschlitzdüse des Extruders kommt.

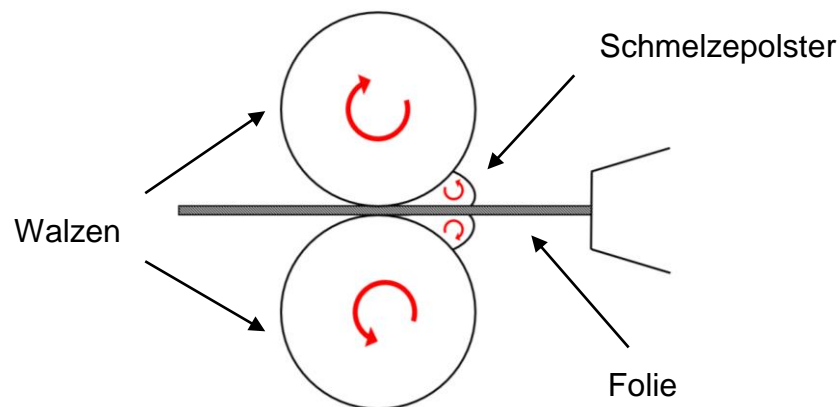


Bild 34: Extrusionsprozess zur Folienherstellung mit Schmelzepolster

Durch den Zusammenfluss der Kunststoffschmelze wird hierbei eine Bindenaht gebildet, die zudem eine optische und mechanische Schwachstelle im Halbzeug und späteren Formteil darstellt [25, S. 70]. So schälte sich die Folie z. B. bei einer Zugprüfung in zwei Hälften (s. Bild 35).



Bild 35: Geschälter Zugprüfkörper nach Belastung

Untersuchung der Homogenität der PLA-Folien

Die lichtmikroskopische Untersuchung ergab erkennbare Unterschiede bzgl. des Mischungsverhalten der Compounds. In Bild 36 bis Bild 39 sind die mikroskopischen Aufnahmen mit einer 40-fachen Vergrößerung dargestellt. Beim unmodifizierten PLA sind keine Einlagerungen zu erkennen und der Werkstoff ist weitestgehend transparent. In den Compounds sind überwiegend tropfenförmige Einlagerungen zu erkennen. Die Tropfen sind in Extrusionsrichtung gestreckt. Die Verteilung und die Größe der Additivtropfen sind bei den Compounds unterschiedlich.

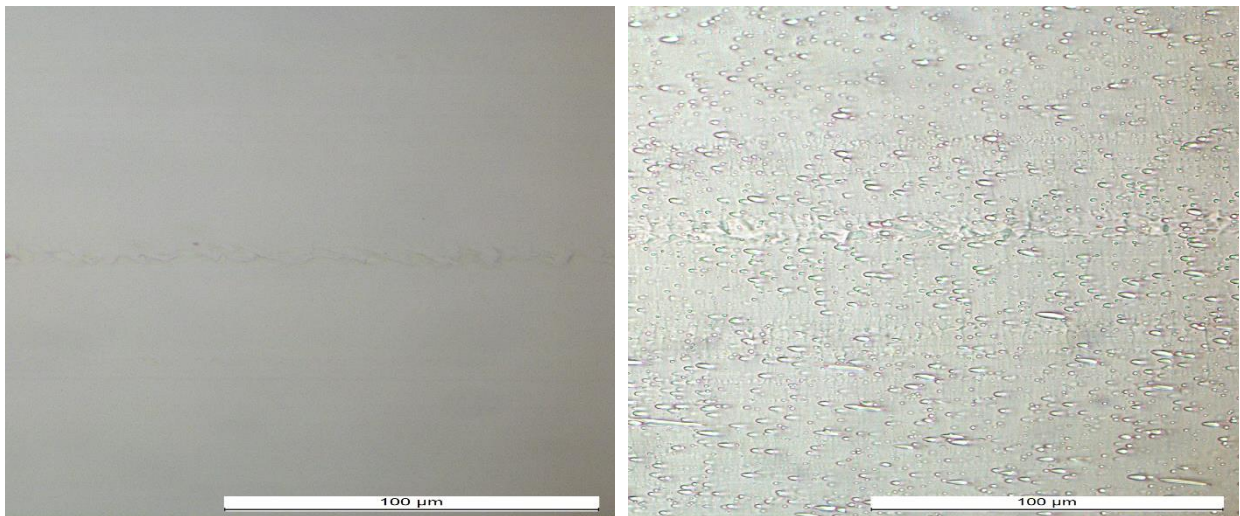


Bild 36: Lichtmikroskopie PLA (links) und M5 (rechts)

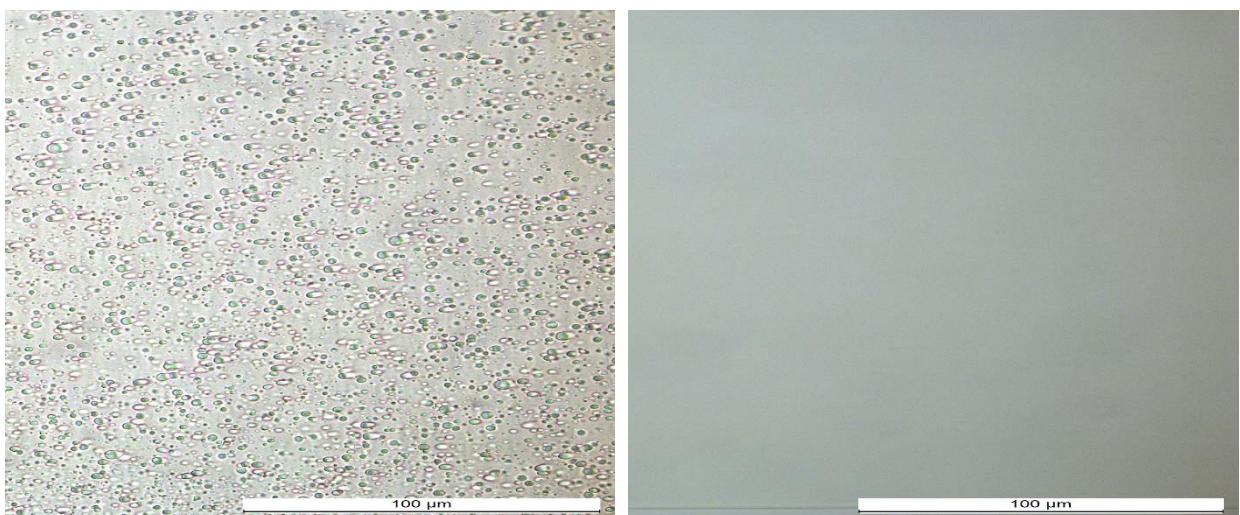


Bild 37: Lichtmikroskopie M6 (links) und M7 (rechts)

Die beste Vermischung konnte bei M7 erreicht werden. Das Additiv hat sich gleichmäßig und annähernd vollständig gemischt. Dadurch lässt sich auch die Transparenz der Folien dieses Compounds erklären. M9 zeigt eine ähnlich gute

Mischung, jedoch sind noch kleine Additivtropfen erkennbar. Die auf aromatischen Verbindungen basierenden Additivierungen M2 und M1 weisen eine regelmäßige Verteilung auf, jedoch mit deutlich größeren Tröpfchen als M9. Die Einlagerungen sind bei M8 zwar kleiner als bei den aromatischen Additiven, jedoch ist die Verteilung vergleichsweise unregelmäßig. Die schlechteste Vermischung weist M5 auf, da dort die Additivtropfen sehr groß und unregelmäßig verteilt sind.

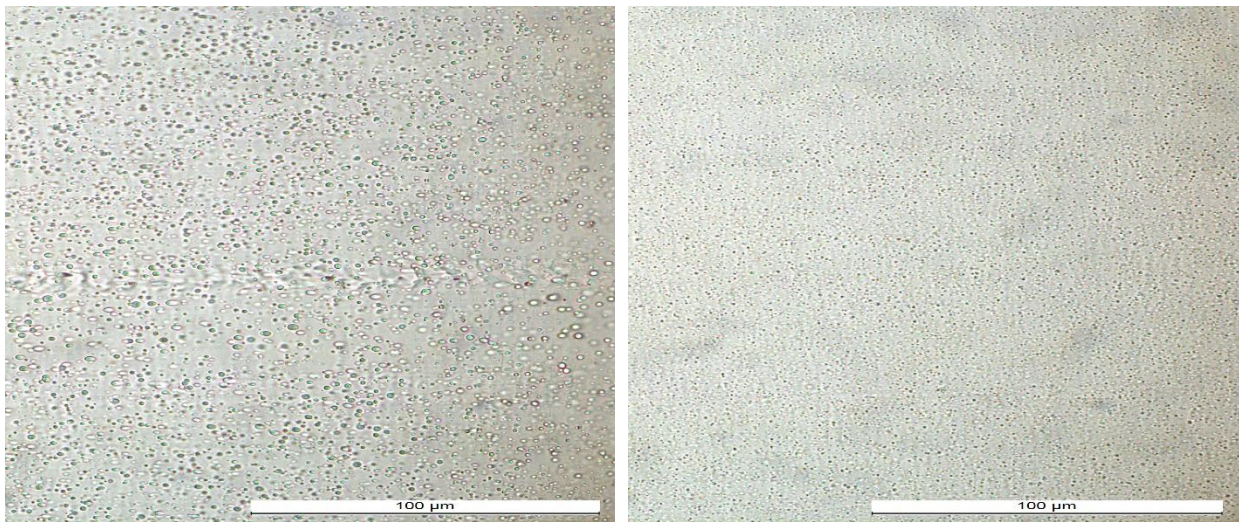


Bild 38: Lichtmikroskopie M8 (links) und M9 (rechts)

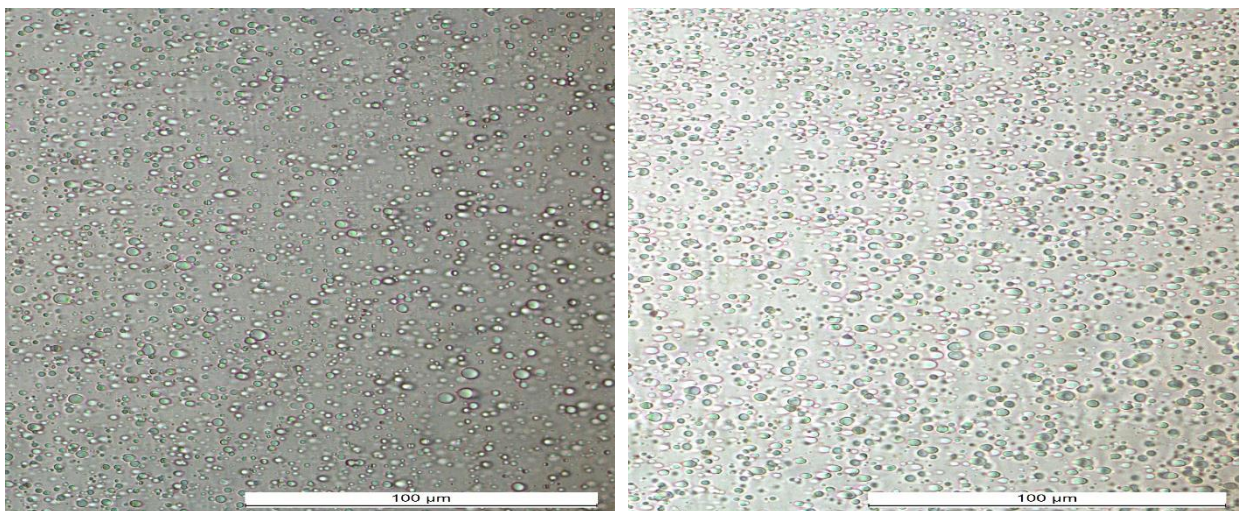


Bild 39: Lichtmikroskopie M1 und M2

4.2.2 Thermomechanische Charakterisierung

Thermische Analyse der PP-Folien mittels DSC-Versuch

Zunächst werden die Kurvenverläufe der zweiten Aufheizung für die unterschiedlichen Compounds verglichen. Bei der ermittelten Schmelztemperatur zeigen sich leichte

Tendenzen, dass eine Zugabe von KW-Harzen die Peaktemperaturen verringert (s. Tabelle 10). Die Compounds mit einem Anteil von M4 besitzen dagegen eine leicht erhöhte Schmelztemperatur. Die Schmelztemperaturen variieren in einem Bereich von 161–165 °C. Starke Unterschiede zeigen sich hingegen in der zum Schmelzen benötigten Wärmemenge. Alle Compounds mit KW-Harz-Anteil weisen grundsätzlich eine geringere Schmelzenthalpie auf. Zusätzlich zeigt sich, dass eine Kombination von M3 mit M1 die benötigte Wärmemenge deutlich weiter senken konnte als alle anderen Compounds. Eine geringere Wärmemenge lässt auf einen geringeren Grad der Kristallinität schließen. Die Verringerung der Kristallinität lässt sich mit dem verringerten Massenanteil des Polypropylens korrelieren.

Tabelle 10: Ergebnisse DSC-Messung

Versuchsgruppen	Wärmemenge in mJ	Schmelztemperatur in °C	Kristallisationstemperatur (Onset) in °C
100 % PP-H 4050	943,54	163,87	123,01
10 % M1	884,79	161,08	120,3
10 % M2	869,1	162,09	120,27
5 % M1; 5 % M2	875,41	161,57	120,58
10 % M1; 2,5 % M3	794,74	161,46	120,1
5 % M1; 5% M3	816,14	162,63	120,01
5 % M3	882,65	163,9	122,06
5 % M3; 3 % M4	902,75	164,59	130,88
5 % M1; 3 % M4	939,39	163,54	131,28
10 % M1; 3 % M4	892,35	162,38	130,32
3 % M4	975,03	164,52	131,85

Auffallend sind außerdem die Temperaturen, bei denen die Kristallisation beginnt (s. Bild 40). Diese Kurven können in drei Gruppen gegliedert werden. In der ersten Gruppe lassen sich alle Compounds mit M4-Anteil zusammenfassen der nukleierend wirkt und sich somit schon bei Temperaturen von bis zu 131,85 °C die ersten Kristallite bilden. Vor allem bei der Extrusion der Folien zeigte sich dies durch einen verfrühten Kristallisationsvorgang im Schmelzbett (s. Bild 14). Der zweite Bereich zeigt als Referenz das reine PP-H mit einem Kristallisationsbeginn bei 123,01 °C und den Compound mit 5 % M3 als alleinigem Anteil. Dabei lässt sich erkennen, dass M3 nur einen geringen Einfluss auf den Kristallisationsbeginn besitzt. Der dritte Bereich wird durch Anteile von KW-Harzen ohne M4 Anteil gebildet. Daraus lässt sich die Annahme aus der Literatur [24] bestätigen, dass die KW-Harze als Weichmacher wirken und somit das Verarbeitungstemperaturfenster vergrößern.

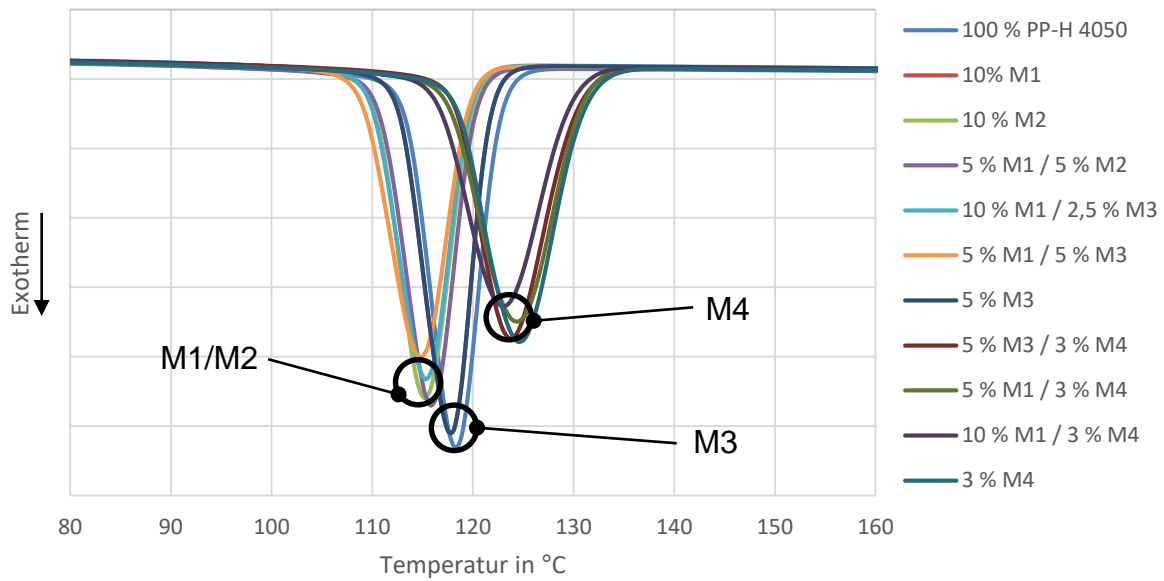


Bild 40: Abkühlkurve der DSC-Messung

Thermische Analyse PLA

In Bild 41 sind die DSC-Messungen der PLA Compounds dargestellt. Je nach Zusammensetzung des Werkstoffs, zeigen diese ein erhebliches Maß an Kaltkristallisation. Unter Kaltkristallisation wird dabei das Auftreten einer Kristallisation beim Aufheizvorgang verstanden. Die Glasübergangs-, Kaltkristallisations- und Schmelztemperaturen der Compounds sind in Tabelle 11 aufgelistet. Die Compounds weisen eine gleiche bzw. ähnliche Glasübergangs- und Schmelztemperatur auf wie PLA.

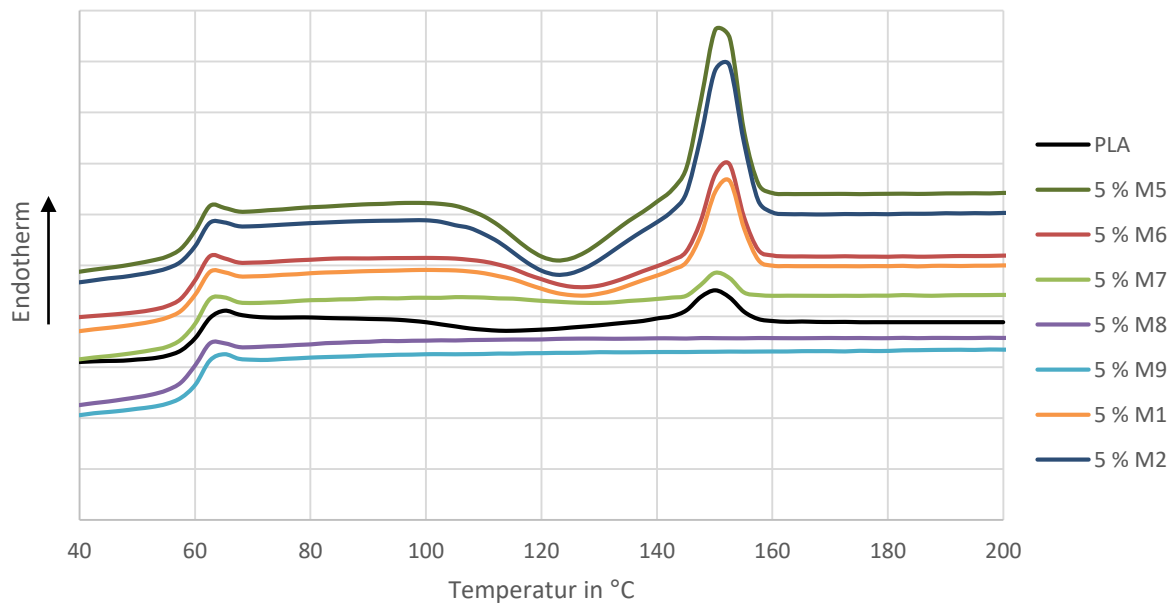


Bild 41: Auswertung der DSC von PLA und der Compounds

M8 und M9 verlaufen nach dem Glasübergang konstant. Es findet keine Kaltkristallisation statt und infolgedessen ist kein Schmelzpunkt vorhanden. Bei M7 ist eine geringe Kaltkristallisation erkennbar, gefolgt von einem kleinen Schmelzpeak. Diese sind weniger ausgeprägt als bei reinem PLA.

Tabelle 11: Glasübergangs-, Kaltkristallisations- und Schmelztemperaturen der Werkstoffe

Werkstoff	PLA	M5	M6	M7	M8	M9	M1	M2
T_G in °C	60,9	60,8	60,5	60,9	60,9	61,7	60,2	61,1
T_{KK} in °C	98,3	101	106,1	104,8	-	-	99,4	98,2
T_M in °C	150,2	151,2	151,9	151	-	-	152	151,5
A_1 in J/g	-3,0	-14,7	-7,3	-1,5	-	-	-6,6	-14,8
A_2 in J/g	2,9	14,8	7,5	1,4	-	-	6,6	13,5

Folglich verhindern bzw. reduzieren die TP-Harze die Kaltkristallisation. Bei M6 und M1 findet bei 106,1 °C bzw. 99,4 °C eine Kaltkristallisation und bei 151,9 °C bzw. 152 °C ein Aufschmelzen statt. Diese sind ausgeprägter als bei reinem PLA. M5 und M2 kaltkristallisieren am stärksten. Die Fläche der Kaltkristallisation und die des anschließenden Schmelzpeaks ist bei allen Werkstoffen logischerweise vergleichbar.

TMC Ergebnisse der PP-Folien

Die Auswertung wird anhand der Messreihe mit der Wanddicke 0,7 mm beschrieben (Bild 42).

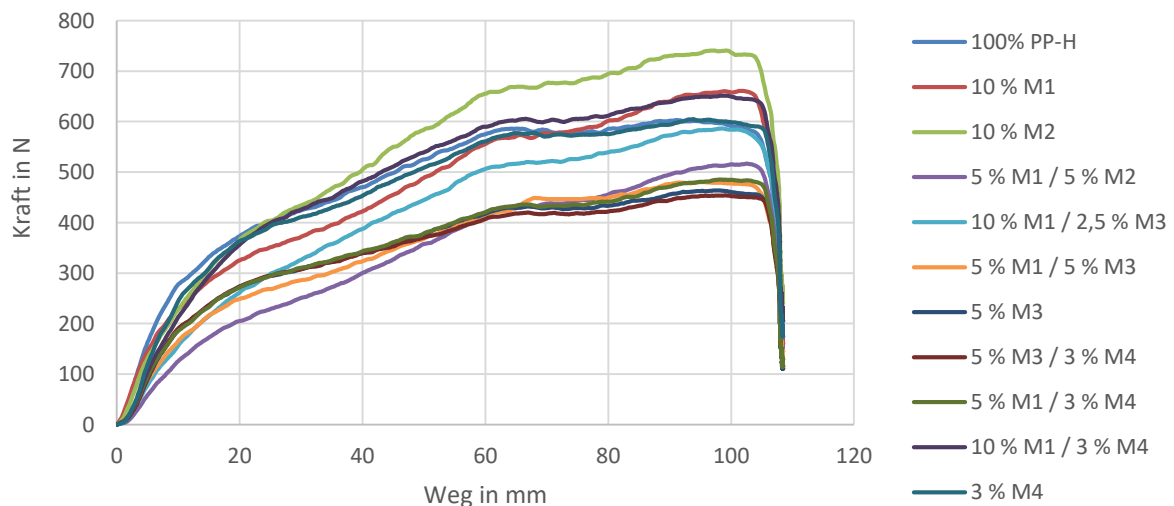


Bild 42: TMC Messergebnisse 0,7 mm Folie

Zu Beginn der Messung zeigen die Messdaten einen linearen Anstieg der Kraft. Danach weisen alle Messreihen eine Änderung der Steigung auf, die auf einen

Übergang des elastischen in den viskoelastischen Deformationsbereich hindeutet. Weiterhin ist in allen gemessenen Werkstoffen ein lokales Maximum zu erkennen, nach dem ein weiterer Anstieg der Kraft stattfindet. Dieser Bereich lässt auf einen Verfestigungsvorgang rückschließen, der durch eine Orientierung der Makromoleküle und daraus resultierenden Rückstellkräften erzeugt wird. [26, 27]

Wenn es nach der Deformation ε_0 und der erreichten Spannung σ_0 nicht zum Versagen der Probe kam (vgl. Bild 43), konnte durch die Haltephase des Kolbens ein Relaxationsvorgang beim Kraftsignal beobachtet werden, bei dem die Spannung mit der Zeit absank. [13, 28]

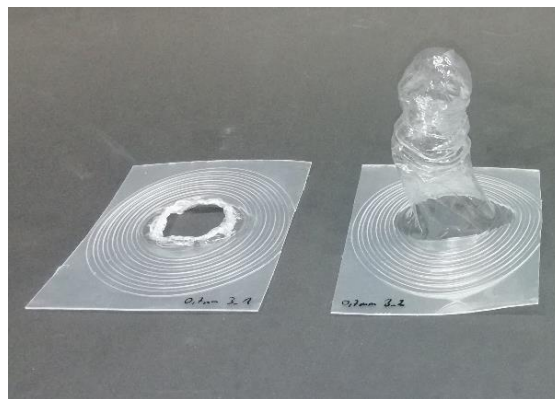


Bild 43: Folie nach Versagen (links) Folie nach Relaxationsvorgang(rechts)

Im Bild 44 ist zu sehen, dass die Festigkeit der Folien mit KW-Harzen als Zusätze erhöht wird und deutlich über den Wert von PP mit 602,91 N als maximale Kraft ohne Versagen liegt. Daraus bestätigt sich die Angabe aus der Literatur [24], dass die erhöhte Orientierung der Molekülketten durch die KW-Harze für eine gesteigerte Festigkeit sorgt. Zudem sorgt ein Anteil mit M2-Harz für eine weitere Steigerung der Kraftaufnahme, was sich durch eine höhere Glasübergangstemperatur erklären könnte. Als weiterer Trend lässt sich feststellen, dass Zusätze von M3 alleinig sowie in Kombination mit anderen Additiven die Festigkeit der Folien herabsetzen. Eine Vermutung der Ursache wäre ein erhöhter Anteil der amorphen Phase in der Folie durch die Verwendung von M3. Des Weiteren sorgte das Nukleierungsmittel durch Erzeugung eines höheren kristallinen Anteils in der Folie für eine Verbesserung der Festigkeit. Die Steigerungen der gemessenen Kraft lassen sich dabei mit denjenigen vergleichen, die durch KW-Harze als Zusätze erzeugt wurden. Einen weiteren positiven Effekt auf die Festigkeit der Folie erwies auch eine Kombination von M1 mit M4, die sich durch eine Kombination einer erhöhten Orientierung durch M1 und größeren kristallinen Anteil durch M4 erklären könnte.

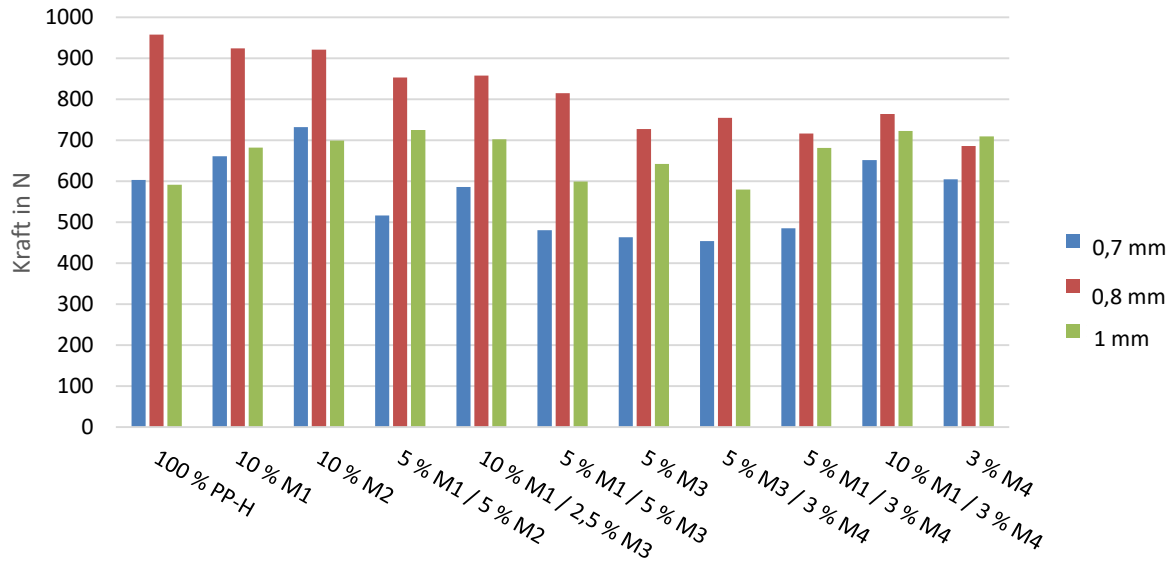


Bild 44: Vergleich der Kraftmaxima

Wie zusätzlich im Bild 44 zu erkennen ist, liegen die Messergebnisse der Folien mit einer Wanddicke von 0,8 mm deutlich über den Messwerten der Folien mit den Wanddicken 0,7 mm und 1 mm. Als Ursache für die hohen Werte wurde eine sehr ungleichmäßige Wanddickenverteilung aufgrund des in die Kavität mitgezogenen Materials festgestellt. Wie im Bild 45 zu erkennen ist, bildete sich eine große Materialanhäufung an der Spitze der Kavität.



Bild 45: Materialanhäufung TMC-Versuch 0,8 mm PP-H

Da die Wiederholung der TMC-Versuche von PP-Folien in allen Wanddicken, um mögliche Messfehler zu vermeiden, eine identische Verschiebung der Werte hervorbrachte, ist hierbei von einem tatsächlichen Effekt auszugehen.

TMC Ergebnisse der PLA-Folien

Die Messreihen zeigen von 0 mm bis ca. 12 mm ebenfalls einen steilen, linearen Kraft-Weg-Verlauf. Ab einem Weg von 12 mm bis ca. 20 mm sind plateauförmige Messbereiche mit geringer Steigung zu beobachten. Ab 20 mm nehmen die Steigungen der Messkurven wieder zu und verlaufen bis zu einem globalen Maximum, bei dem die Kraft wieder absinkt, linear (Bild 46).

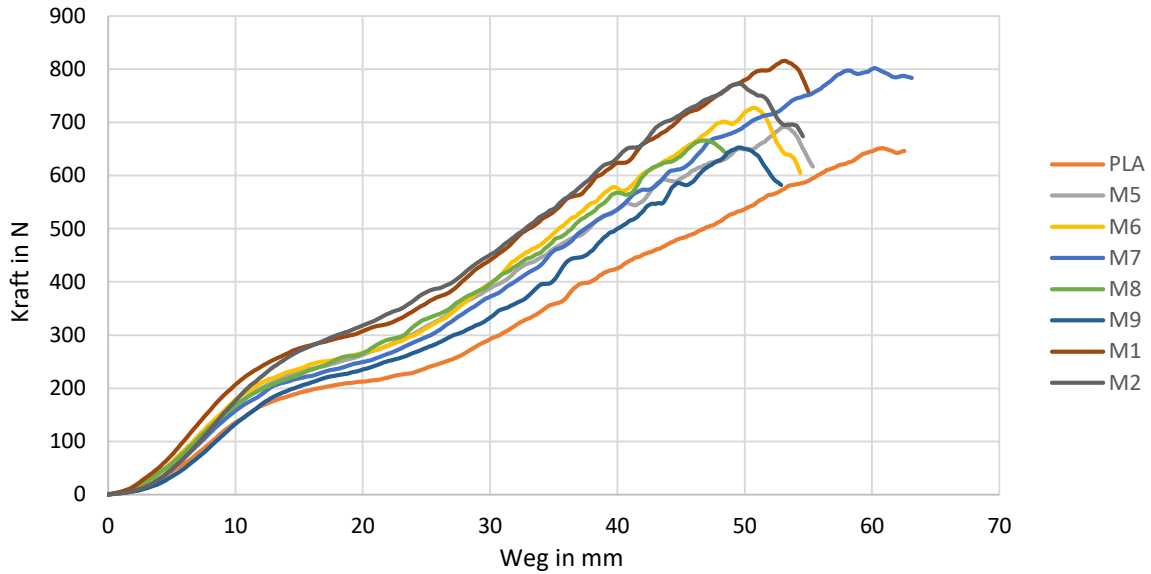


Bild 46: Auswertung der TMC-Messung

Die jeweilige durchschnittliche Maximalkraft ist in Bild 47 dargestellt.

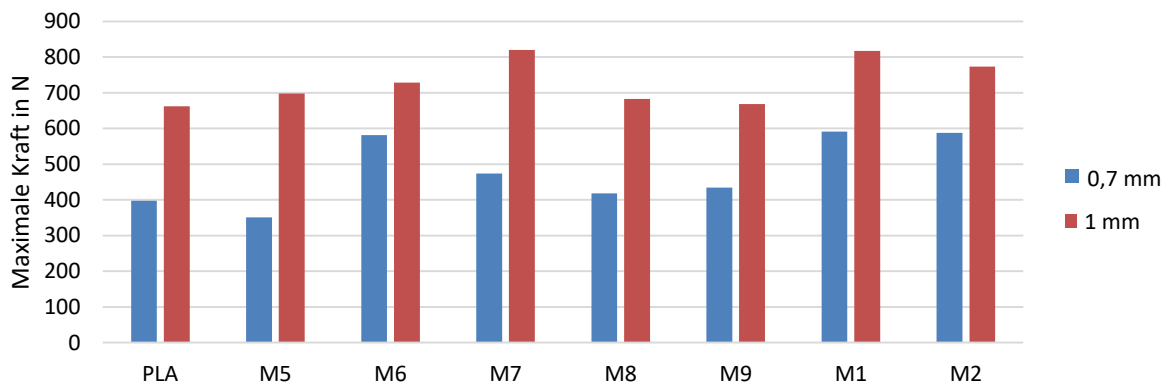


Bild 47: Maximalkraft in Abhängigkeit vom Werkstoff

Jedes Additiv führt zu einer Erhöhung der Kraftaufnahme im Vergleich zu reinem PLA. Gleichzeitig nimmt der Deformationsweg bis zur Maximalkraft der Additive ab. Es fallen zwei Gruppen auf, die jeweils ähnliche Kennlinien aufweisen. M6, M7, M1 und M2 weisen eine höhere Kraftaufnahme (ca. 100 N) als M5, M8, M9 und PLA auf. M5, M8 und M9 weisen annähernd die gleiche Maximalkraft wie PLA auf, jedoch einen geringeren Deformationsweg. Bei den aromatischen Harzen ist die Steigung im Bereich von 0–12 mm größer als bei den anderen Additiven. Außerdem ist der plateauähnliche Bereich schwächer ausgeprägt. Die Compounds mit der stärksten Kaltkristallisation aus den DSC-Messungen weisen die größte Kraftaufnahmefähigkeit auf, wohingegen die Compounds mit einer geringen oder nichtvorhandenen Kaltkristallisation einen mit PLA vergleichbare Kraftaufnahmefähigkeit aufweisen. Durch eine erhöhte Kraftaufnahmefähigkeit und erhöhten maximalen

Deformationsweg können größere Verstreckungsverhältnisse realisiert werden. Die Werkstoffe mit der geringsten Dehnfähigkeit sind die Werkstoffe, die die geringsten Viskositäten aufweisen.

4.2.3 Barriereigenschaften und Migration

Für die Bestimmung der Migrations- und Barriereigenschaften wurde auf Basis der bisher erarbeiteten Ergebnisse eine Vorauswahl getroffen. Aufgrund des negativen Einflusses von M3 auf die optischen Folieneigenschaften wurden die zugehörigen Folien für den weiteren Projektverlauf nicht weiter berücksichtigt. Alle anderen Muster wurden gemäß Tabelle 12 hinsichtlich ihres Migrations- und Permeationsverhaltens untersucht.

Tabelle 12: Migrations- und Barriereigenschaften der hergestellten PP-Folien (0,7 mm)

Versuch	Globalmigration in mg/kg LM			OTR in cm ³ /m ² *d	WVTR in g/m ² *d
	10 % Ethanol	3 % Essigsäure	Olivenöl		
1	6	<6	<30	83	0,07
2	<6	<6	270	40	0,04
3	12	6	<30	50	0,05
8	6	6	222	43	0,04
9	<6	12	84	48	0,08
10	<6	6	258	38	0,05

Das Limit für die Globalmigration von 60 mg/kg Lebensmittel wurde außer bei Versuch drei für Olivenöl teilweise deutlich überschritten. Um in der späteren Endanwendung keine Einschränkungen hinnehmen zu müssen, wurden die weiteren Versuche im Technikums/Produktionsmaßstab deshalb ausschließlich mit den in Versuch drei verwendeten Additiven durchgeführt. Bezüglich der Barriereigenschaften konnte die Permeation von Sauerstoff und Wasserdampf in den meisten Fällen in etwa halbiert werden.

4.3 Thermoforming

Thermoformergebnisse der PP-Folien

Die Prozessparameter wurden, wie bereits in Kap. 3.4 erwähnt, iterativ bestimmt. Dabei wurde auf Erfahrungswerte und Troubleshootingmethoden aus der Literatur zurückgegriffen. So wurde bei einer zu geringen Ausformschärfe oder großen Deformationen der Formteile die Heizzeit verlängert, um eine bessere Halbzeugdurchwärmung zu erreichen oder der Druck erhöht [4, S. 46]. Dies lässt sich

auf eine erhöhte Viskosität der Schmelze bei geringen Temperaturen zurückführen. Dabei werden zudem vermehrt irreversible Orientierungen in das Formteil eingebracht. [4, S. 38, 9, S. 260] Bei zu hohen Heizzeiten wurde ein Reißen des Halbzeugs beobachtet. Das zeigt, dass das Material bereits zu stark erhitzt bzw. thermisch geschädigt ist und somit die Dehnfähigkeit verringert ist.

Wie in Tabelle 13 zu sehen ist, gibt es trotz gleicher Wanddicke eine starke Varianz der Heizzeiten. Da die Formteile trotz unterschiedlicher Drücke häufig nur geringe Veränderungen zeigten, war dieser schlussendlich nicht der ausschlaggebende Parameter für die Ausformschärfe. So konnten selbst mit geringerem Umformdruck sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Daher wird im Verlauf der Analyse nicht weiter auf diesen Aspekt eingegangen.

Tabelle 13: Prozessparameter für das Thermoformen von PP

Halbzeugdicke	0,7 mm		0,8 mm		1 mm	
Versuchsgruppen	Heizzeit in s	Druck in bar	Heizzeit in s	Druck in bar	Heizzeit in s	Druck in bar
100 % PP-H 4050	30,5	5	31,5	5	37	6
10 % M1	28,5	5	28,5	4	37	5
10 % M2	25,5	4	25,5	5	33,5	5
5 % M1; 5 % M2	28	6	28	4	35	4
10 % M1; 2,5 % M3	26,5	6	26,5	5	35,5	5
5 % M1; 5 % M3	27,5	6	27,5	5	36,5	5
5 % M3	30	4	30	5	36	5
5 % M3; 3 % M4	30	4	30	4	37	5
5 % M1; 3 % M4	29	4	29	4	38	5
10 % M1; 3 % M4	27,25	4	27,25	5	36	4
3 % M4	30	5	30	5	38	5

Bei der Verwendung von Harzzusätzen in den Compounds ist ein deutliches Absinken der Heizzeiten zu sehen. Das bestätigt die Erkenntnisse der Vorversuche, die somit eine Verarbeitung auch bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen. Die Verwendung von M3 zeigte in geringerer Weise denselben Effekt im Gegensatz zum Nukleierungsmittel, welches die Heizzeiten tendenziell erhöht. Erklären lässt sich das durch einen verfrühten Kristallisationsvorgang infolge der Verwendung des Nukleierungsmittels, das zudem für eine Erhöhung der Viskosität sorgt, die zusammen mit der thermodynamisch angetriebenen Kristallisation steigt [9, S. 89].

Thermoformergebnisse mit schalenartiger Geometrie

Die Ergebnisse der Heizzeiten bei der Herstellung der schalenartigen Bauteile korrelieren stark mit den Ergebnissen aus den vorherigen Versuchen mit PP (Tabelle 14). Hierbei ist zu beachten, dass für diese Versuchsreihen geringere Temperaturen für die Heizstrahler verwendet wurden. Somit wurden grundsätzlich längere Heizzeiten benötigt, um die nötige Umformtemperatur zu erreichen (s. Kap. 3.4).

Tabelle 14: Prozessparameter beim Thermoformen schalenartiger Bauteile aus PP-Folien

Halbzeugdicke	1 mm
Versuchsgruppen	Heizzeit in s
100 % PP-H 4050	49
10 % M1	47
10 % M2	42
5 % M1; 3 % M4	46

Thermoformergebnisse der PLA-Folien

Im Rahmen von Vorversuchen wurden zunächst optimierte Thermoformparameter an unmodifiziertem PLA ermittelt. Untersucht wurden Stempelwerkstoff, Werkzeugtemperatur, Über- und Unterdruck und die Zeitdifferenz zwischen dem Anlegen der Drücke. Die ermittelten optimalen Parameter sind in Tabelle 15 dargestellt:

Tabelle 15: Optimierte Thermoformparameter für unmodifiziertes PLA

Stempel	T_{WZ}	Stempelweg	Überdruck	Unterdruck	Zeitdifferenz Druck
Kunststoff	60 °C	47,5 mm	4,7 bar	-0,85 bar	0 s

Anschließend wurden die optimalen Heizzeiten der einzelnen Compounds iterativ ermittelt. Es ist ein Zielkonflikt zwischen Ausformschärfe und Wanddickenverteilung zu balancieren. Ist die Ausformschärfe zu gering, muss die Heizzeit erhöht werden. Jedoch kann es bei einer zu großen Erhöhung zum Reißen oder zur thermischen Schädigung der Folie kommen. Außerdem erhöht sich durch eine geringere Umformtemperatur die Energieeffizienz und die Zykluszeit verringert sich.

Wie in Tabelle 16 dargestellt, ist bei den untersuchten Werkstoffen eine Varianz der Heizzeiten von bis zu 4 s zu beobachten. Die Heizzeiten bewegen sich im Bereich von 17 s bis 21 s. Die Heizzeiten haben sich im Vergleich zum reinen PLA um bis zu 2 s

erhöht, mit Ausnahme von M8 und M6. Letztere führen zu einer Reduktion der notwendigen Heizzeit. Durch die geringe Viskosität wird die Thermoformtemperatur bereits bei geringen Heizzeiten erreicht.

Tabelle 16: Ermittelte optimale Heizzeiten für unmodifiziertes PLA

Werkstoff	PLA	M5	M6	M7	M8	M9	M1	M2
Heizzeit	19 s	20 s	18 s	20 s	17 s	21 s	21 s	20 s

4.4 Charakterisierung der Formteile

4.4.1 Bewertung des Thermoformergebnisses

Bewertung der Bauteilästhetik der Becher aus PP

Die gewichteten Ergebnisse aus den Sichtprüfungen sind in der Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Endergebnis der gewichteten Bauteilqualität

Halbzeugdicke	0,7 mm	0,8 mm	1 mm
Versuchsgruppen	Gew. Bauteilqualität	Gew. Bauteilqualität	Gew. Bauteilqualität
100 % PP-H 4050	3,5	1,94	2,81
10 % M1	4,51	3,26	3,47
10 % M2	3,31	2,98	3,56
5 % M1; 5 % M2	4,15	3,03	3,53
10 % M1; 2,5 % M3	3,56	1,92	4,00
5 % M1; 5 % M3	3,47	1,96	3,06
5 % M3	3,28	1,93	2,92
5 % M3; 3 % M4	3,56	1,56	3,03
5 % M1; 3 % M4	4,22	2,41	4,08
10 % M1; 3 % M4	3,58	2,81	3,53
3 % M4	3,67	2,47	4,22

Zusätzlich sind die Compounds mit den besten Ergebnissen grün markiert. Der Trend zeigt hierbei, dass es bei der Verwendung von M3 zu einer Abnahme der Bauteilqualität kommt. Die Nutzung von KW-Harzen sowie von M4 weist dagegen eine Steigerung der Bauteilqualität auf. Die besten Werte ergaben sich bei der Verwendung von 10 % M1-Harz, mit einem Wert von 4,3.

In Bild 48 bis Bild 52 sind Beispiele der Formteile als Vergleichswerte für die Skala für jedes Bewertungskriterium illustriert. Dazu ist jeweils auf der linken Seite ein Formteil

mit der niedrigsten und rechts ein Formteil mit der höchsten Bewertung zu sehen. Diese wurden aus der Versuchsreihe der thermogeformten 1 mm dicken Halbzeuge entnommen.

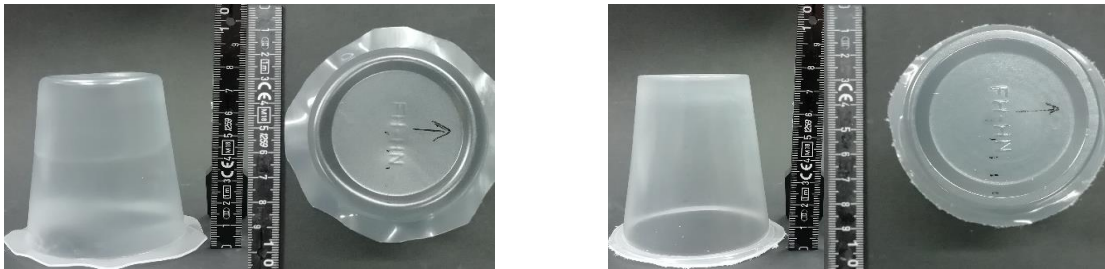


Bild 48: Ausformschärfe 100 % PP-H (links) / 10 % M1, 2,5 % M3 (rechts)



Bild 49: Transparenz 5 % M3 (links) / 5 % M1 (rechts)

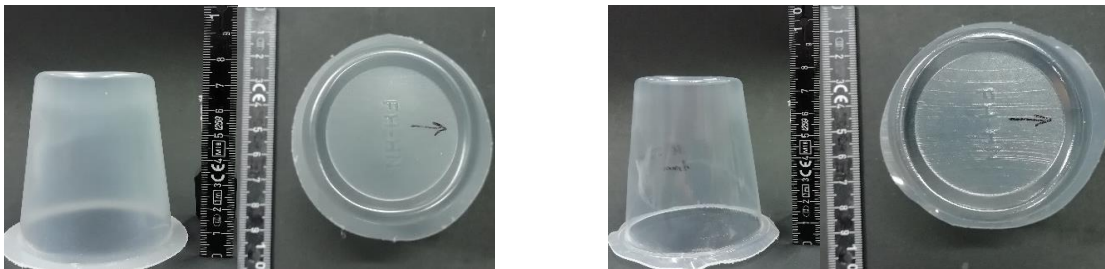


Bild 50: Glanz 5 % M3 (links) / 3 % M4 (rechts)



Bild 51: Schreckmarken 100 % PP-H (links) / 3 % M4 (rechts)

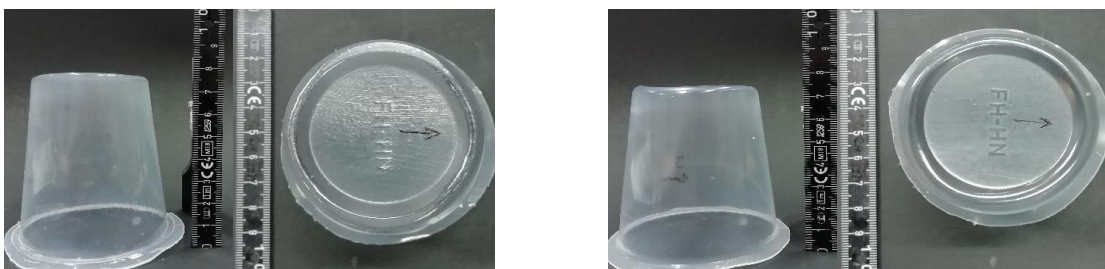


Bild 52: Schlieren 10 % M1, 3 % M4 (links) / 10 % M2 (rechts)

Das Auftreten von Schreckmarken ist auf den Kontakt zwischen Halbzeug und Stempel bzw. Werkzeug zurückzuführen und beruht auf der Wärmeleitung. Hierbei sind die Kontaktzeit und die Temperaturdifferenz zwischen beiden Materialien die bestimmenden Parameter. Obwohl für diese Arbeit ein Stempel aus Hartfilz mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit verwendet wurde, konnten die Schreckmarken nicht vollständig verhindert werden. Bessere vorbeugende Maßnahmen, wie z. B. ein schnelleres Umformen oder ein beheizter Stempel sollten die Schreckmarken reduzieren. [4, S. 19–20] Wie bereits zu vermuten war, konnten die Formteile mit M4 als Additiv eine erhöhte Transparenz sowie einen stärkeren Glanz als das Referenzmaterial aufweisen. Glanz ist hierbei die Fähigkeit einfallendes Licht spiegelnd zu reflektieren. Die geringere Streuung des Lichts wird nach [22, S. 696] bei M4 durch eine reduzierte mittlere Sphärolithgröße hervorgerufen. Auch bei den verwendeten KW-Harzen konnten eine leicht erhöhte Transparenz und erhöhter Glanz festgestellt werden. Schon bei der Produktion der Halbzeuge mit M3 resultierten milchige Folien, die nach der Umformung weiterhin trüb blieben und zusätzlich durch eine diffuse Reflexion des Lichts matt wirkten.

Des Weiteren waren deutliche Unterschiede zwischen den Ausformschärfen der Becher zu beobachten. Wie schon bereits in Kap. 2.1.3 erwähnt, hängt die Ausformschärfe von den Faktoren Halbzeugtyp, Halbzeugdicke, Verstreckungsverhältnis, Umformtemperaturprofil über die Dicke des Halbzeugs, Temperatur des Formwerkzeugs, Ausformdruck und Entlüftung des Formwerkzeugs ab [4, S. 46].

Da die Halbzeugdicke unter den Versuchsreihen nur geringe Änderungen aufwies, wird diese als konstant angenommen. Weiterhin stellen das Verstreckungsverhältnis sowie die externe Temperierung und Entlüftung des Formwerkzeugs weitere Konstanten dar, die als Einflussfaktor auf die Ausformschärfe nicht weiter beachtet werden müssen. Beim Druck wurden Versuche bis zum maximal erreichbaren Druck der Maschine gefahren, wobei hauptsächlich nur minimale bis keine Verbesserungen der Ausformschärfe beobachtet werden konnten. Nach [5, S. 116–117] kann für dünnwandige Halbzeuge unter 1500 µm Dicke ein Temperaturgradient im Halbzeug vernachlässigt werden. Durch das iterative Vorgehen zur Bestimmung der Heizzeit sollte hier zusätzlich der mögliche Bereich zur Anpassung der optimalen Durchwärmung des Halbzeugs weitestgehend eingeschränkt sein.

Bewertung der Bauteilästhetik mit schalenartiger Geometrie aus PP

In Tabelle 18 ist die gewichtete Bauteilqualität der neuen Formteile (Rechteckform) im Vergleich zu den alten Formteilen (Becherform) dargestellt. Die neuen Ergebnisse entsprachen in großen Zügen den vorherigen Ergebnissen der Becherformen.

So ist wieder bei den 1 mm dicken Halbzeugen eine Verschiebung der höchsten Bauteilqualität zu den Formteilen mit M4-Anteil zu sehen. Ausschlaggebend war allerdings bei dieser Bewertung, dass es bei den Formteilen mit M1- und M2-Anteilen zur Faltenbildung kam. Da die Faltenbildung in der Bewertung zusammen mit der Ausformschärfe einen starken Einfluss ausübt, sind die Bauteilqualitäten hier mit diesen Anteilen vermindert.

Tabelle 18: Endergebnis der gewichteten Bauteilqualität der Nachversuche

Halbzeugdicke	1 mm	1 mm
Versuchsgruppen	Gew. Bauteilqualität (Becherform)	Gew. Bauteilqualität (Rechteckform)
100 % PP-H 4050	2,81	4,69
10 % M1	3,47	3,75
10 % M2	3,56	3,42
5 % M1; 3 % M4	4,08	4,78
3 % M4	4,22	-

Eine oberflächige Faltenbildung tritt herstellungsbedingt auf und ist von der Extrusionsrichtung abhängig. Hierbei spielt der Materialdurchhang während des Aufheizvorgangs und die Segmenthöhe der Form eine wichtige Rolle. Zudem tritt Faltenbildung häufig vorzugsweise in Orientierungsrichtung auf. Diese Aussage konnte nach der optischen Bewertung der Formteile bestätigt werden.

Wie anhand Bild 53 zum Beispiel zu erkennen ist, konnte bei den jeweiligen Formteilen eine diagonal zur Längsachse verlaufende Falte festgestellt werden. Die Ausrichtung der Falte im Formteil resultiert dabei aus der diagonalen Ausrichtung des Formwerkzeugs in der Maschine zur Extrusionsrichtung. Grundsätzlich konnte dennoch bei allen Formteilen trotz komplexer Geometrie eine hohe Ausformschärfe der Innen- und sogar der Außenseite erzielt werden. Hier bleibt zu untersuchen, ob die Ausformschärfe durch die Verwendung von Druckluft weiter verbessert werden kann. Zudem würde sich eine Druckluftformung bei der Verwendung von PP als Werkstoff aufgrund seiner geringen Schmelzefestigkeit eignen. Mit einer weiteren Optimierung des Prozesses sollte es zudem möglich sein, die Faltenbildung vollständig zu unterdrücken.

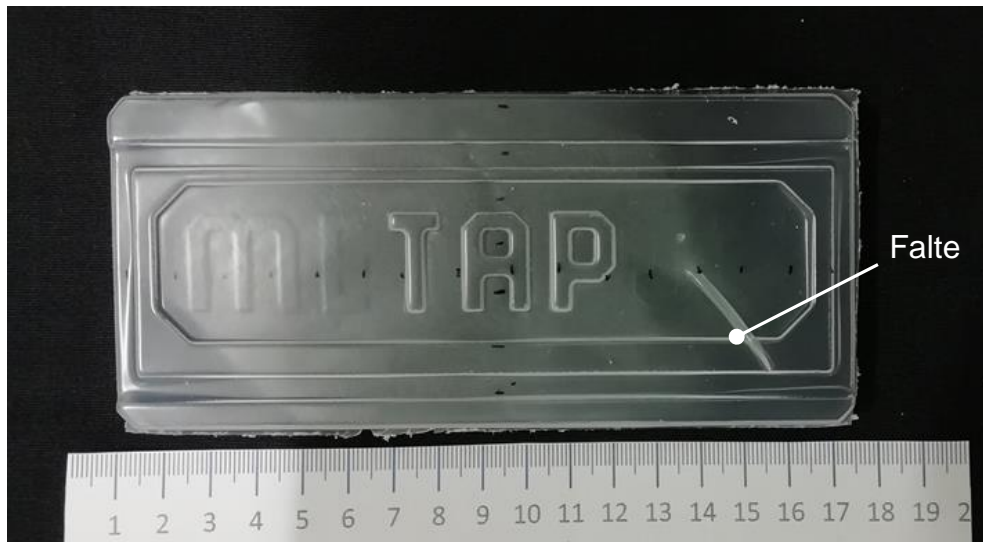


Bild 53: Faltenbildung auf Formteilerfläche

Bewertung der Bauteilästhetik der Becher aus PLA

Zur Illustrierung der einzelnen Bewertungskriterien ist für jedes Bewertungskriterium ein Bauteil mit der niedrigsten Bewertung (links) und mit der besten Bewertung (rechts) in zwei Perspektiven dargestellt (Bild 54 bis Bild 58).



Bild 54: Bewertungsspanne für die Ausformschärfe M5 (links) / M2 (rechts)



Bild 55: Bewertungsspanne für die Transparenz M2 (links) / PLA (rechts)

Die Bewertung der Becher erfolgte anhand von fünf Kriterien. Die Ausformschärfe ist eines der wichtigsten Kriterien. Es wurde bewertet wie exakt die Bauteilform und Kanten abgeformt sind. Die Transparenz gibt Aufschluss wie gut durch das Formteil

durchsehen werden kann und ob Verfärbungen, Trübungen o. ä. dies verhindern. Schreckmarken sind unerwünschte Werkstoffansammlungen, die die optischen, haptischen und mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Diese wurden nach Größe bewertet. Negative Auswirkung auf die Ästhetik haben ebenfalls Schlieren. Diese wurden anhand von Anzahl und Größe bewertet. Der Glanz wurde durch die qualitative Ausprägung auftretender Spiegelungseffekte bewertet.



Bild 56: Bewertungsspanne für die Schreckmarken M5 (links) / M2 (rechts)



Bild 57: Bewertungsspanne für die Schlieren PLA (links) / M9 (rechts)



Bild 58: Bewertungsspanne für den Glanz M2 (links) / M6 (rechts)

Die gewichteten Ergebnisse der Sichtprüfung sind in Tabelle 19 aufgelistet. Die Compounds mit den besten Ergebnissen sind grün markiert, die schlechtesten Bewertungsergebnisse in rot.

Tabelle 19: Gewichtete Formteilqualität der PLA-Compounds

Material	PLA	M5	M6	M7	M8	M9	M1	M2
GFQ	2,7	1,7	2,4	3,2	2,1	4,3	2,3	3,9

Die ausführliche Bewertung der Becher ist in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Optische Bewertung der Formteile

Material	Schreckmarken	Transparenz	Glanz	Ausformschärfe	Schlieren	GFQ
PLA	2	5	2	3	1	2,7
M5	1	3	4	1	2	1,7
M6	2	3	5	4	2	2,4
M7	3	1	1	5	3	3,2
M8	1	2	4	2	3	2,1
M9	4	3	2	5	5	4,3
M1	3	2	3	2	2	2,3
M2	5	1	1	5	4	3,9

Das reine PLA erreicht eine mittlere Bewertung von 2,7. Die Compounds M5, M8, M1, M6 sind schlechter bewertet als das Ausgangsmaterial. Wohingegen M7, M2 und M9 bessere Ergebnisse erzielen. Den niedrigsten Wert erreicht M5 mit 1,7 und den besten Wert erreicht M9 mit 4,3. Die Transparenz ist nur beim Ausgangsmaterial PLA und M7 gegeben. Infolgedessen ist es schwierig Glanz und Schlieren zu bewerten, da diese kaum erkennbar sind bzw. keine großen Unterscheidungen möglich sind.

Aufgrund der Ergebnisse lässt sich ein Zusammenhang zwischen Qualität der Formteile und Erweichungstemperatur der Additive vermuten. Je höher die Erweichungstemperatur der Additive, desto besser ist tendentiell die gewichtete Formteilqualität. M1 ist jedoch die einzige Ausnahme, da es trotz eines Erweichungspunkt von 140 °C nur einen Wert von 2,3 erreicht. Es wäre daher von Interesse weitere Versuche mit Additiven mit einem höheren Erweichungspunkt als 140 °C zu überprüfen, um einen Grenzwert oder ein Optimum festzustellen. Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die ausgewählten Additive die Verarbeitbarkeit des PLA nicht signifikant verbessern. Insbesondere im Vergleich zu den Verbesserungspotentialen die mit den PP-Compounds erzielt werden konnten, schneiden die PLA-Compounds deutlich schlechter ab.

4.4.2 Waddickenverteilung

Waddicken der Thermoformbecher aus PP

Die Auswertung der Waddickenverteilung der Thermoformversuche mit Polypropylen wird anhand des Diagramms in Bild 59 beschrieben. Dieses zeigt die reale Waddickenverteilung der Formteile mit der Ausgangswaddicke 1 mm. Messpunkt null stellt dabei die Mitte des Becherbodens dar und Messpunkt acht liegt am oberen Ende der Seitenwand.

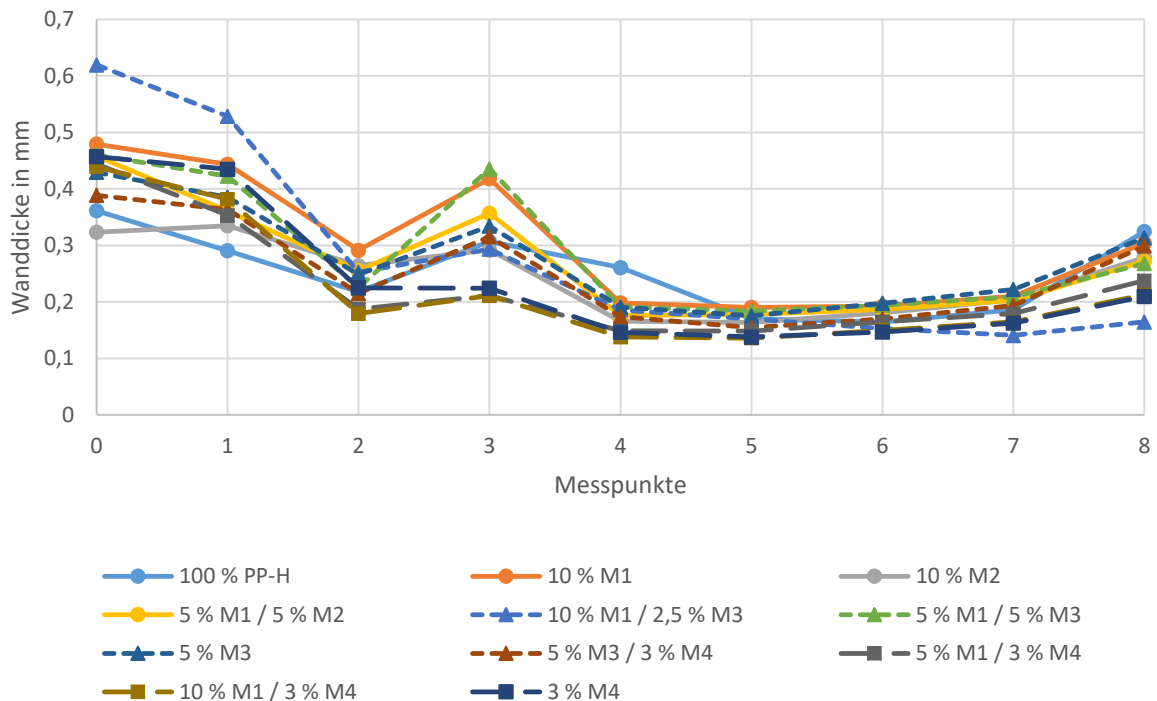


Bild 59: Waddickenverteilung verschiedener Becher mit der Ausgangswaddicke 1 mm

Wie bereits in Kap. 2.1.3 erklärt, ist die Waddickenverteilung des Formteils verfahrensabhängig. So ist die Waddicke in den am stärksten verstreckten Bereichen am dünnsten [1, S. 347]. Obwohl beim Negativformen tendenziell ein dünner Boden resultiert, konnte hier ein Boden mit hoher Waddicke festgestellt werden. Das lässt sich auf die mechanische Vorstreckhilfe zurückführen, die das Halbzeug in die Kavität zieht und der Ausformung am Boden mehr Material bereitstellt [6, S. 253]. Zusätzlich führt bei höheren Halbzeugtemperaturen auch eine erhöhte Reibung zwischen Halbzeug und Stempel dazu, dass mehr Material mitgezogen wird. Daraus resultieren auch vergleichsweise dünne Seitenwände [4, S. 44–45].

Alle Formteile weisen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Schreckmarke am oberen Rand des Wandbereichs auf (Messpunkt drei). Bei PP-H wurde diese, wie anhand der hellblauen Kurve zu erkennen ist, allerdings mehr in die Mitte des Wandbereichs verschoben. Schreckmarken entstehen sehr häufig bei einer erhöhten

Reibung zwischen Halbzeug und Werkzeug bzw. Stempel durch ein Haften des Halbzeugs beim ersten Kontakt. Hierbei findet ein partieller Temperatursturz im Werkstoff statt, der eine durch Schreckmarken induzierte Dickstelle erzeugt. Trotz Verwendung eines temperierten Werkzeugs und einem Vorstreckstempel aus Hartfilz mit geringer Wärmeleitfähigkeit, konnte bei allen Compounds am Messpunkt drei eine Dickstelle festgestellt werden. Der weitere Dehnvorgang wirkt sich danach zusätzlich schlecht auf die Wanddickenverteilung aus. Angepasste Thermoformparameter, wie zum Beispiel eine noch tiefere Umformtemperatur, könnten Abhilfe schaffen, würden allerdings auch die Ausformschärfe verschlechtern. [4, S. 44–45]

Prinzipiell weisen alle Versuchsgruppen die gleichen Charakteristika im Kurvenverlauf auf. Dennoch zeigt sich, dass die Formteile mit Harzanteil im Vergleich zu reinem PP-H einen dickeren Boden aufweisen. Dies lässt auf eine größere Reibung zwischen Stempel und Halbzeug durch eine, von den KW-Harzen verursachte, höhere Adhäsion zurückschließen. Diese Eigenschaft deckt sich mit den Angaben aus [29, S. 155, 30, S. 1546], die die KW-Harze als „Klebrigmacher“ definieren.

Zum Vergleich der einzelnen Versuchsgruppen sind in Tabelle 21 die Messdaten zu der Wanddickenverteilung der Formteile der 1 mm dicken Halbzeuge angegeben. In der Tabelle sind die Halbzeugdicke s_1 , die nach Formel 3.8 theoretisch erreichbare Wanddicke s_2 sowie Maximal-, und Minimalwerte $s_{2\max}$ und $s_{2\min}$ angegeben. Zusätzlich sind die Maximal-, und Minimalwerte der erzielten Wanddicken angegeben.

Tabelle 21: Ergebnisse Wanddickenverteilung der Ausgangswanddicke 1 mm

Versuchsgruppen	s_1 in mm	s_2 in mm	$s_{2\min}$ in mm	$s_{2\max}$ in mm
100 % PP-H 4050	1,03	0,245	0,171	0,318
10 % M1	1,08	0,258	0,181	0,336
10 % M2	1,05	0,25	0,175	0,325
5 % M1; 5 % M2	1,05	0,251	0,175	0,326
10 % M1; 2,5 % M3	1,00	0,237	0,166	0,308
5 % M1; 5 % M3	0,98	0,234	0,164	0,305
5 % M3	1,01	0,239	0,167	0,311
5 % M3; 3 % M4	1,03	0,244	0,171	0,317
5 % M1; 3 % M4	1,00	0,237	0,166	0,308
10 % M1; 3 % M4	1,03	0,246	0,172	0,320
3 % M4	1,05	0,249	0,174	0,324

Wanddicken für schalenartige Geometrien aus PP

Die Messung ergab für die Thermoformteile derselben Versuchsreihe, trotz komplexer Geometrie, gleichmäßige Wanddicken (Bild 60). Diese Beobachtung lässt auf einen stabilen Thermoformprozess zurückschließen. Ein weiterer Grund stellt der niedrige Verstreckungsgrad dar, der eine gleichmäßigere Wanddickenverteilung begünstigt

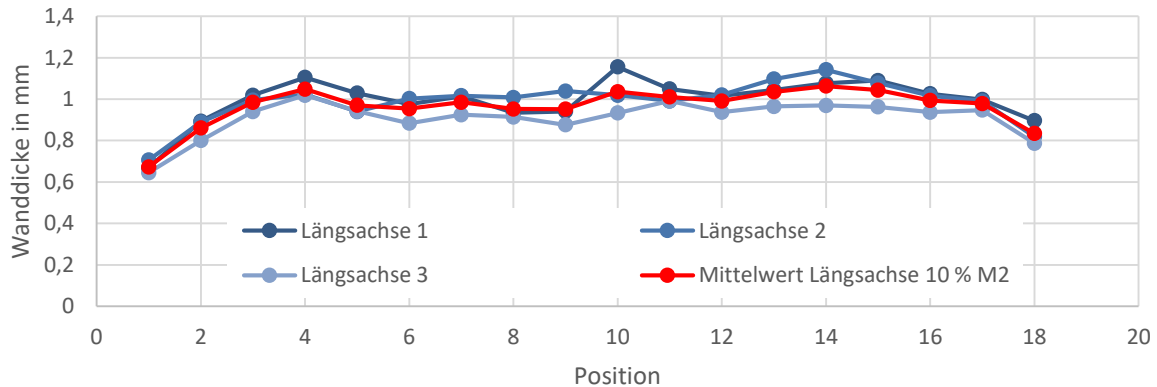


Bild 60: Wanddickenverteilung des schalenartigen Formteils

Wie bereits zu erkennen ist, konnte im Wandbereich eine verminderte Wanddicke bei allen Versuchsgruppen festgestellt werden. Bei positiv geformten Bauteilen ist dies der charakteristische Verlauf. Abhilfe könnte hier beim Vorblasen eine höhere Blasenhöhe schaffen, die für einen dünneren Boden und dickere Seitenwände sorgt. Mit zunehmender Vordehnung steigt allerdings die Gefahr von Faltenbildungen. Zusätzlich spielt die Reibung zwischen Werkzeug und Werkstoff beim positiv-Vakuummformen eine wichtige Rolle. Da der Werkstoff beim Berühren der Oberfläche des Werkzeugs erkaltet, wirkt sich eine anschließende weitere Verstreckung negativ auf die Homogenität der Wanddickenverteilung in der Seitenwand aus.

Weiterhin konnte im Gegensatz zu den Becherformteilen keine schreckmarkenverursachte Dickstelle festgestellt werden. Das kann zum einen an einem deutlich kürzeren Umformvorgang und somit verringerten Kontaktzeit zwischen Halbzeug und Formwerkzeug liegen. Zum anderen, an der Verwendung einer pneumatischen anstatt einer mechanischen Vorstreckung, wodurch ein direkter Kontakt mit einem Stempel vermieden wird.

Der Vergleich der unterschiedlichen Compounds in Bild 61 zeigt, dass keine eindeutige Unterscheidung zwischen der Referenzfolie und den additivierten Folien möglich ist. Größere Effekte wären möglicherweise sichtbar geworden, wenn Folien mit geringerer Ausgangswanddicke verwendet worden wären. Aufgrund der vorliegenden Daten lässt

sich lediglich nachweisen, dass der Einsatz der entwickelten Compounds insbesondere für Bauteile mit hohen Verstreckungsgraden Einsparpotentiale bietet.

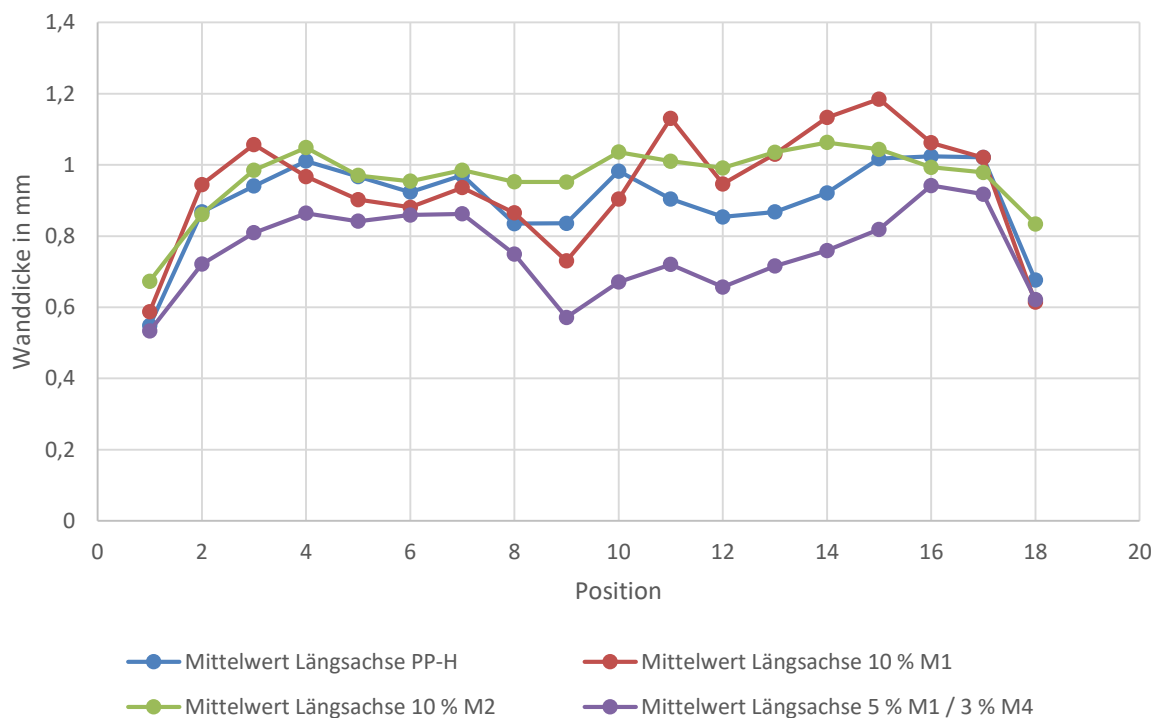


Bild 61: Vergleich der verschiedenen Compounds für ein schalenartiges Bauteil

Wanddicken der Thermoformbecher aus PLA

Die Auswertung der gemittelten Wanddickenverteilung der verschiedenen Compounds ist in Bild 62 dargestellt. Die Wanddicke in der Bodenmitte beträgt 180 µm bis 280 µm und nimmt mit zunehmender Entfernung vom Bodenmittelpunkt (Position 0) bis zum Bodenrand leicht ab. Der sprungartige Abfall bei Messpunkt 2 kann durch große Verstreckung an dieser Stelle erklärt werden. Bis Messpunkt 4 steigt die Wanddicke kontinuierlich bis zu einem Wert von 534 µm an. Dort befindet sich eine lokale Werkstoffanhäufung. Anschließend nimmt die Wanddicke bis zum Messpunkt 6 ab, bei dem sie ein lokales Minimum erreicht. Nach Messpunkt 6 steigt die Wanddicke stetig bis zu ihrem globalen Maximum bei Punkt 9 an. An dieser Stelle ist das Halbzeug eingespannt und es kommt somit zu einem frühen Kontakt mit dem Werkzeug und damit zu einer Materialabkühlung.

Alle Werkstoffe mit Ausnahme von M5, M8 und M9 weisen qualitativ eine vergleichbare Charakteristik auf. Die Messkurven weisen keinen homogenen Verlauf auf. Auf jede lokale Dünnstelle folgt eine Dickstelle sind meist auf Schreckmarken zurückzuführen. Schreckmarken entstehen durch einen lokalen Temperaturabfall, welche auf die Temperaturdifferenz zwischen Halbzeug und Stempel- bzw. Werkzeugtemperatur zurückzuführen ist. Durch das Temperaturgefälle friert das Halbzeug ein und kann

nicht verformt werden, wodurch eine Dickstelle entsteht. M5, M8 und M9 weisen die geringsten lokalen Wanddicken auf, weshalb davon auszugehen ist, dass die Becher dieser Compounds als erstes bei Belastung versagen. M1, M2 und M7 weisen bei Messpunkt 6 die höchste Wanddicke auf, wodurch bei Belastung die vielversprechendsten Ergebnisse zu erwarten sind. Es ist zu erkennen, dass die Compounds mit der geringsten Viskosität ebenfalls vergleichsweise geringe Dehnfähigkeit aufweisen. Diese Compounds weisen bei der durchschnittlichen Wanddickenverteilung auch eine geringere Homogenität auf, was durch die Viskosität und Dehnfähigkeit das Vorstrecken beeinflusst.

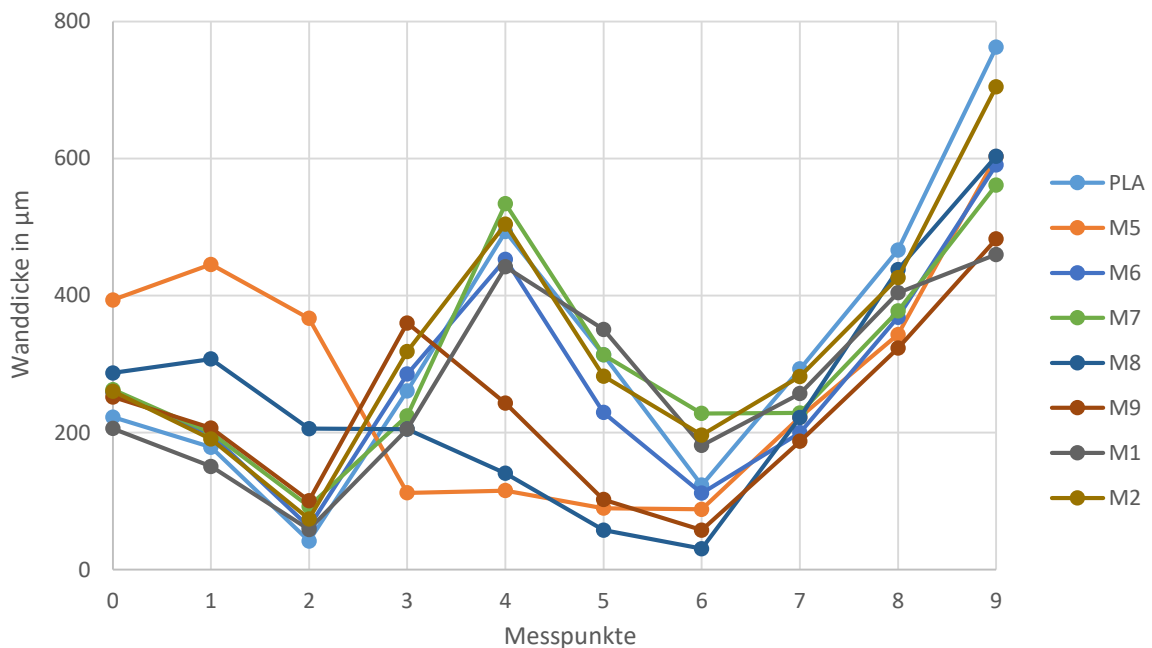


Bild 62: Wanddickenverteilung von PLA und der Compounds

Die ungleichmäßige Wanddickenverteilung könnte durch eine Optimierung der Vordehnstempelgeometrie und dessen Oberfläche, wie z. B. Änderung der Reibung, als auch durch eine Temperierung des Stempels erreicht werden. Durch eine Stempeltemperierung sinkt das Temperaturgefälle zwischen Material, Stempel und Werkzeug, wodurch die Bildung von Schreckmarken unwahrscheinlicher wird.

4.4.3 Stauchversuche

Stauchversuche der Becher aus PP

Die Auswertung der Stauchprüfung erfolgt anhand der Beulwiderstände, die den maximalen Stauchwiderstand der Probe kennzeichnen (s. Bild 63).

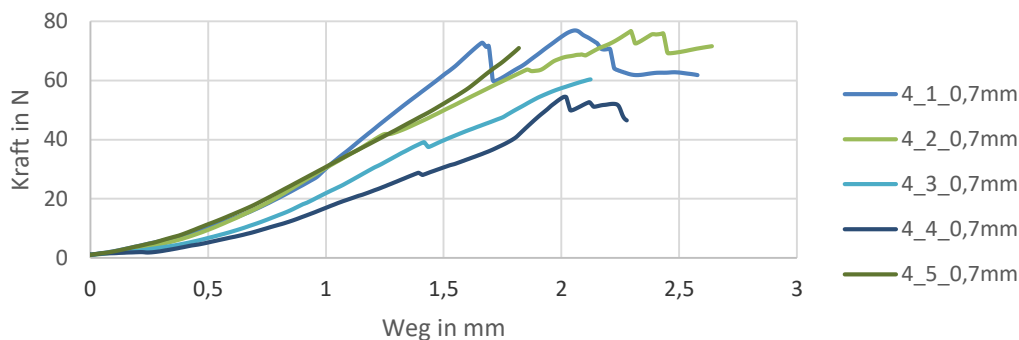


Bild 63: Stauchprüfung der Formteile der Ausgangswanddicke 0,7 mm mit 5 % M1; 5 % M2

Die lokalen Maxima in den Kurven indizieren erste, meist geringe Beulen, die sich im weiteren Verlauf der Belastung noch weiter ausbilden. Diese folgen keinem bestimmten Muster und waren nicht für ein sofortiges Versagen des Formteils verantwortlich. In Tabelle 22 ist der maximale Stauchwiderstand F_{max} sowie die Abweichung der Kraft zum Referenzstoff PP-H angegeben. Zusätzlich ist die maximale Kraftsteigerung in Grün und die minimale Kraftsteigerung bzw. -abnahme in Rot markiert.

Tabelle 22: Auswertung der Stauchprüfung

Halbzeugdicke	0,7 mm		0,8 mm		1 mm	
	F_{max} in N	Abw. zu PP-H in %	F_{max} in N	Abw. zu PP-H in %	F_{max} in N	Abw. zu PP-H in %
100 % PP-H 4050	46,3	0	61,2	0	53,6	0
10 % M1	66,5	+43,8	90,0	+47,1	102,4	+90,9
10 % M2	60,2	+30,2	99,8	+63,0	125,8	+134,6
5 % M1; 5 % M2	67,9	+46,9	77,6	+26,8	130,9	+144,0
10 % M1; 2,5 % M3	60,1	+30,0	81,4	+33,0	96,6	+80,2
5 % M1; 5 % M3	53,1	+14,7	79,5	+29,9	113,8	+112,1
5 % M3	50,1	+8,2	62,8	+2,6	108,3	+101,9
5 % M3; 3 % M4	50,4	+8,9	52,8	-13,7	106,8	+99,2
5 % M1; 3 % M4	53,0	+14,5	68,6	+12,1	81,3	+51,5
10 % M1; 3 % M4	56,7	+22,6	69,9	+14,2	90,6	+68,9
3 % M4	52,7	+13,9	68,3	+11,5	63,2	+17,9

Wie zu erkennen ist, konnte, mit einer Ausnahme bei Anteilen von 5 % M3 und 3 % M4, prinzipiell eine Kraftsteigerung zu reinem PP-H verzeichnet werden. Hierbei konnten durch den Zusatz von KW-Harzen die größten Widerstandskraftsteigerungen um bis zu 144 % festgestellt werden. Dies lässt sich, wie bereits in Kap 2.3.4 erklärt, durch das inter- und intrakristalline Einlagern der kurzkettigen KW-Harze erklären. Zudem werden die Hohlräume der amorphen Phasen ausgefüllt und so die

Beweglichkeit der Molekülketten verringert. Dadurch resultiert eine Steigerung der Steifigkeit und der Festigkeit [10, S. 179–180, 24, S. 14–15]. So kann die Annahme bestätigt werden, dass durch die Verwendung von KW-Harzen eine Reduzierung des eingesetzten Materials bei gleicher Beulsteifigkeit im Vergleich zu Bechern aus dem Ausgangswerkstoff (PP-H) möglich ist. Dagegen konnte durch die Verwendung von M3 nur eine geringere Zunahme beobachtet werden. Wie zu erwarten war, konnte auch durch das verwendete Nukleierungsmittel eine Steigerung der Widerstandskraft verzeichnet werden.

Zusätzlich haben die Ausformschärfe und die Wanddickenverteilung einen signifikanten Einfluss auf die resultierende Beulsteifigkeit der Formteile. So sorgt eine gleichmäßige Ausformung und Wanddickenverteilung für eine gleichmäßige Lastenverteilung im Formteil. Lokale, im Vergleich dünnere Wanddicken besitzen durch ihre geringere kritische Beulspannung eine erhöhte Versagenswahrscheinlichkeit, wodurch dort zumeist die erste Beule bis zum kompletten Versagen des Formteils entsteht.

Bei der Stauchprüfung konnten zwei unterschiedliche Versagensarten der Becher festgestellt werden. Zum einen das Versagen durch max. zwei große oder viele kleinere Einbeulungen an der Becherwand (s. Bild 64).

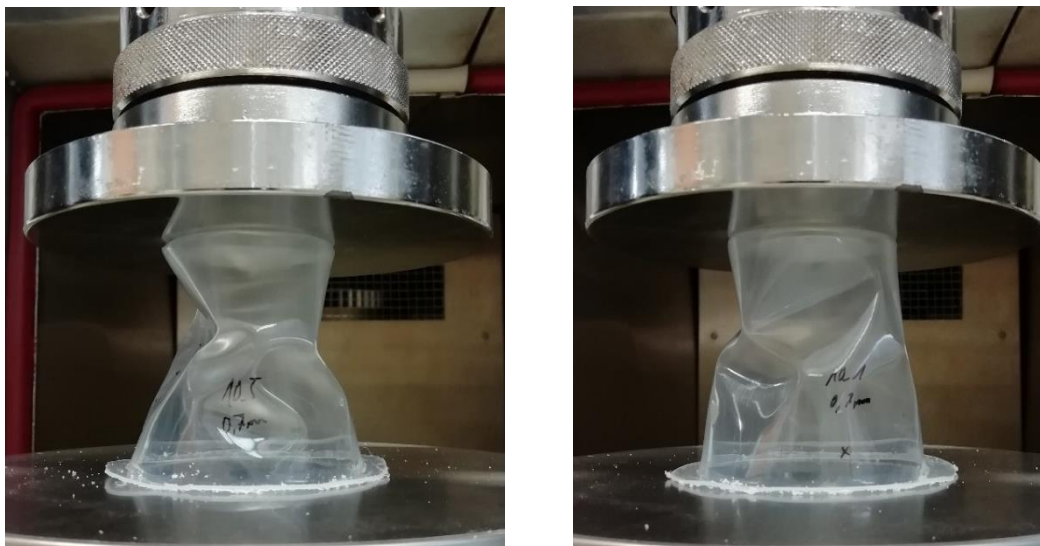


Bild 64: Versagensmuster beim Stauchversuch

Zum anderen das Versagen durch viele kleine Beulen, wodurch bis zum Versagen ein längerer Deformationsweg erzielt werden konnte als bei den einzelnen großen Einbeulungen. Das könnte auf eine gleichmäßigere, langsamere Ausbreitung der Beulen sowie, wie beim Wachstum der Sphärolithe, durch eine gegenseitige Behinderung bei der Ausbreitung zurückgeführt werden. Zusätzlich wurden die großen Einbeulungen hauptsächlich an den Wandseiten in Extrusionsrichtung beobachtet.

Stauchversuch PLA

In Tabelle 23 sind die jeweilig gemittelten maximalen Stauchwiderstände F_{\max} und Stauchwege S_{\max} sowie deren Standardabweichung und Abweichung in Relation zum Referenzmaterial PLA angegeben. Wie zu erkennen ist, konnte nicht mit allen Additiven eine Kraftsteigerung erreicht werden. F_{\max} von PLA beträgt 69,2 N. Die maximalen Stauchwiderstände der Compounds liegen zwischen 17,8 N bei M8 und 108,9 N bei M2. Die jeweilige Abweichung von PLA bewegt sich zwischen -37,9 % bei M8 und 57,4 % bei M2. Auffällig sind die großen Standardabweichungen von bis zu 37,5 % des Ausgangswertes bei M5. Bei M6, M8 und M9 verschlechterte sich der maximale Stauchwiderstand sogar im Vergleich zum unmodifizierten PLA.

Tabelle 23: Auswertung der Stauchprüfung

Werkstoff	F_{\max} in N	Abw. zu PLA in %	S_{\max} in mm	Abw. zu PLA in %
PLA	69,2 ± 21,8	-	2,27 ± 0,75	-
M5	82,4 ± 29,5	+19,1	2,22 ± 0,45	-2,1
M6	43,0 ± 15,2	-37,9	1,42 ± 1,37	-37,5
M7	74,8 ± 3,7	+8,1	2,91 ± 1,17	+27,9
M8	17,8 ± 8,8	-74,3	0,56 ± 0,37	-75,4
M9	58,2 ± 13,2	-15,9	2,42 ± 1,19	+6,6
M1	81,7 ± 15,3	+18,1	6,90 ± 1,68	+203,7
M2	108,9 ± 20,1	+57,4	3,62 ± 2,54	+59,1

Wie zu erwarten war, trat das Materialversagen ausschließlich an den geringsten Wanddicken, welche bei der Wanddickenverteilung in Kap. 4.4.2 ermittelt wurden, auf. Durch die unterschiedlichen Wanddicken und den daraus resultierenden Widerständen, ist die Lastenverteilung nicht gleichmäßig. Somit bilden sich an den lokalen Schwachpunkten im Bauteil kritische Spannungen, die in Beulen und anschließend im kompletten Versagen des Bauteils enden. Infolgedessen hat eine homogene Wanddickenverteilung einen signifikanten Einfluss auf den Beulwiderstand der Formteile.

Den deutlichsten Anstieg des Stauchwiderstands konnten mit den aromatischen Kohlenwasserstoffharzen (M1, M2) und dem Pentaerythriolharz (M5) erzielt werden. Infolgedessen kann durch die Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffharzen oder Pentaerythharzen der Werkstoffeinsatz bei gleicher Steifigkeit im Vergleich zum Ausgangsmaterial PLA reduziert werden. Das Terpen-Styrol-Harz (M6) verzeichnet eine signifikante Absenkung des Stauchwiderstandes gegenüber unmodifizierten PLA. Die Terpen-Styrol-Harze (M7-M9) zeigen keine

eindeutige Tendenz der Stauchwiderstandsänderung. Bei M7 erhöht sich der Stauchwiderstand um 8,1 %, wohingegen er sich bei M9 um 15,9 % und bei M8 um 74,3 % verringert.

Bei den maximalen Stauchwegen konnte ebenfalls nicht bei jedem Compound eine Verbesserung festgestellt werden. Der maximale Stauchweg des unmodifizierten PLA ist 2,27 mm. Die Stauchwege der Compounds liegen zwischen 0,56 mm bei M8 und 6,90 mm bei M1. Eine Abnahme der maximalen Stauchwege konnte bei M5, M6 und M8 festgestellt werden. M6 und M8 führten sowohl beim maximalen Stauchwiderstand als auch beim maximalen Stauchweg zu einer Verschlechterung. Die besten Ergebnisse in Bezug auf die Maximalkraft konnten die aromatischen Harze, vor allem M1 mit einer Verbesserung von 203,7 % gegenüber PLA, erzielen. M1 zeigt ebenfalls die geringste Standardabweichung, die bei den übrigen Compounds relativ hoch ist.

4.5 Upscale auf einen industriellen Prozess

Zum Abschluss des Projekts wurden gemäß Kapitel 3.6 im industriellen Maßstab Folien gefertigt und bei der Firma Kiefel Thermoformversuchen unterzogen. Hierbei wurden die in Tabelle 24 gezeigten Ergebnisse erreicht.

Tabelle 24: Ergebnisübersicht der Thermoformversuche im Serienmaßstab

Nr.	Folie	Takte	Folientemp.	VDS	Formzeit	Stauchdruck [N]	
		[C/min]	[°C]	[mm]	[s]	PP-VDS	PET-VDS
#1	Referenz 1,2 mm	35	159	92	0,69	101	75
#2		35	159	89	0,69	79	82
#3		37,2	159	92	0,59	87	103
#4		37,2	159	92	0,59	116	78
#5		39,6	159	92	0,49	117	75
#6	Additiv 1,2 mm	37,2	159	92	0,59	118	122
#7		37,2	157	89	0,59	85	95
#8		39,6	157	89	0,49	88	99
#9		39,6	157	92	0,49	142	106
#10		41,2	158	92	0,43	134	111
#11	Additiv 0,9 mm	37,2	154	92	0,59	73	68
#12		37,2	154	97	0,59	59	51
#13		39,6	155	97	0,49	66	54
#14		39,6	154,5	92	0,49	66	71
#15		41,2	156	95	0,43	56	61
#16		43,6	155,5	95	0,35	64	60

Betrachtet man die Referenzfolie sowie die additivierte Folie mit gleicher Dicke von 1,2 mm, erkennt man, dass eine Steigerung der Taktrate von 39,6 Cycles/min auf

41,2 Cycles/min möglich war. Bei der dünneren Folie konnte sogar eine Taktrate von bis zu 43,6 Cycles/min erreicht werden, was gegenüber der Referenzfolie einer Steigerung von 10 % entspricht. Dies liegt hauptsächlich daran, dass durch die additivierte Folie die Abkühlzeit und damit die Gesamtformzeit stark reduziert werden konnte (von 0,49 s auf 0,35 s).

Um die Ergebnisse der Stauchdrucktests deuten zu können, ist die Wanddickenverteilung der jeweiligen Becher in die Beurteilung miteinzubeziehen. Diese ist für ausgewählte Becher in Bild 65 dargestellt. Durch die Verwendung der zwei verschiedenen Vordehnstempelgeometrien kommt es auch zu verschiedenen Ausprägungen der Wanddickenverteilung (zwei Gruppen im Diagramm). Während durch die zylindrische Form des PP-Vordehnstempels mehr Material beim Ausformvorgang in den Bodenbereich sowie in den Übergang Wand-Boden gedrückt wird, ist dies beim konisch zulaufenden Standard-Vordehnstempel weniger ausgeprägt. Dies führt zu verschiedenen Wanddicken im Bereich der Hauptbelastungszone der Becher (Messpunkte 15 bis 20). Weiterhin zeigen die Becher aus den dickeren Folien allgemein eine höhere Wanddicke als die der dünneren Folien, was sich am Ende in einem unterschiedlichen Stauchdruckverhalten niederschlägt. Stauchdruckwerte der in Bild 65 dargestellten Wanddickenverteilungen sind in Bild 66 gegenübergestellt.

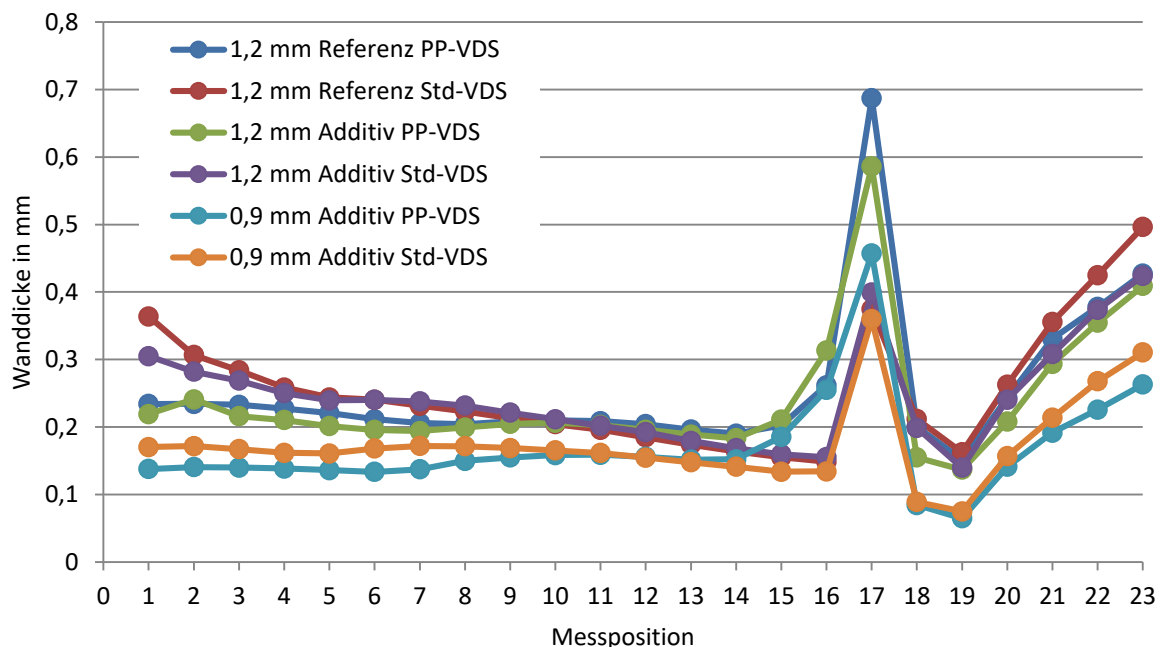


Bild 65: Wanddickenverteilung der im Serienprozess hergestellten Becher

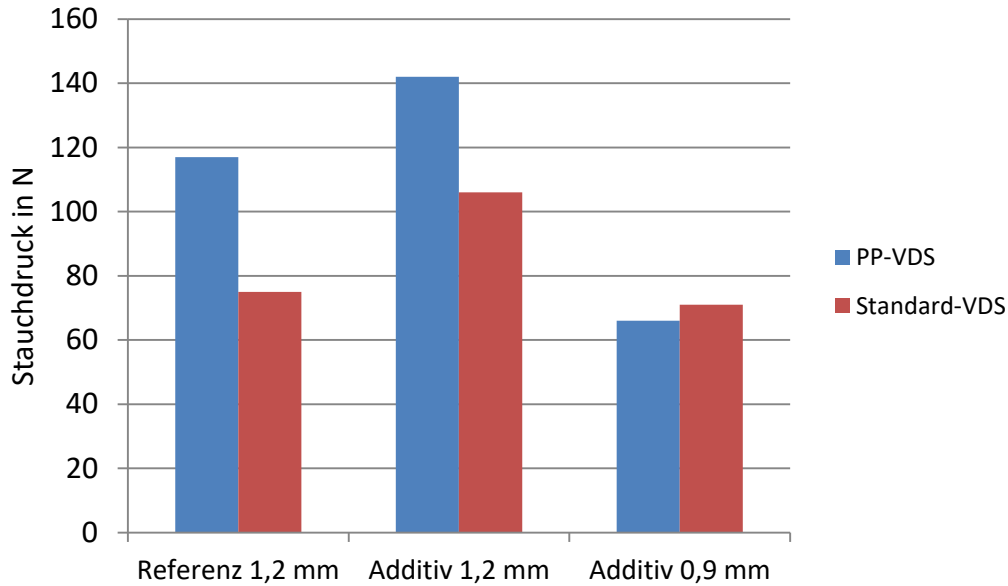


Bild 66: Ergebnisse der Stauchversuche der im Serienprozess mit Additiv M2 hergestellten Becher

Man sieht, dass die Stauchdruckwerte des 1,2 mm Referenzbechers sowie des 0,9 mm additivierten Bechers bei Verwendung des Standardvordehnstempels identisch sind. Für diesen Fall kann also eine Materialeinsparung von 25 % realisiert werden. Bei Verwendung der PP-Vordehnstempelgeometrie stellt sich dies etwas anders dar. Zwar erreichen die 1,2 mm additivierten Becher höhere Stauchdruckwerte als die 1,2 mm Referenzbecher, die 0,9 mm Becher hingegen weisen um 20 % niedrigere Werte auf. Dies könnte hauptsächlich durch die dargestellte Wanddickenverteilung im Bereich der Messpunkte 15 bis 20 liegen.

Ein weiterer interessanter Effekt, der beobachtet werden konnte, ist, dass bei den Folien gleicher Dicke die Strahlertemperatur für die addivierte Folie reduziert werden konnte, ohne einen Einfluss auf die effektive Folientemperatur zu zeigen. Die benötigte mittlere Heizleistung sinkt aufgrund der geringeren Wanddicke noch einmal zusätzlich für die 0,9 mm Folie. Es sind also entsprechend der Ergebnisse in Tabelle 25 bis zu 20 % Einsparung bei der Heizleistung möglich.

Tabelle 25: Heizleistung bei der Folienherstellung

Folie	Folientemperatur	Mittlere Strahlertemperatur	Mittlere Heizleistung
1,2 mm Referenz	159	561/503 °C	82 %
1,2 mm Addiviert	158	533/475 °C	74 %
0,9 mm Addiviert	154	500/442 °C	65 %

5 Fazit und Ausblick

Im Projekt konnte die prinzipielle Eignung von Kohlenwasserstoffharzen in Thermoformanwendung bewiesen werden. Es wurde ein Screening verschiedener Kohlenwasserstoffharze mit Co-Additiven aus dem Bereich der Nukleierungsmittel und cyclischen Olefin-Copolymeren durchgeführt. Hierbei konnte im Labormaßstab eine Reduktion der Foliendicke von 30 % und im Serienmaßstab von 25 % bei gleichbleibenden oder besseren Stauchdruckverhalten realisiert werden.

Die Folien wurden weiterhin Barriere- und Migrationsmessungen unterzogen. Hier überzeugte die Folie aus dem Compound M2 damit, äußerst migrationsstabil und daher für alle Lebensmittelkontaktarten geeignet zu sein. Gleichzeitig erfolgte eine Reduktion der Wasserdampfpermeation um 40 % und eine Reduktion der Sauerstoffpermeation um 50 %.

In einem Upscale auf einen industriellen Prozess konnten die positiven Ergebnisse aus dem Labormaßstab von M2 bestätigt werden. Gegenüber einem Referenzbecher aus einer Foliendicke von 1,2 mm konnten additivierte Becher aus 0,9 mm gefertigt werden, welcher abhängig von der Vordehnstempelgeometrie die gleichen mechanischen Eigenschaften aufweist. Gleichzeitig konnte im Prozess durch die geringere Foliendicke die Zykluszeit und Heizleistung verringert werden.

Vergleicht man die im industriellen Maßstab erreichten Ergebnisse mit der ursprünglichen Zielsetzung, konnte eine deutliche Reduktion des Materialeinsatzes sowie des Energieverbrauchs beim Thermoformprozess erreicht werden, allerdings nicht in vollem Umfang. Die Abweichungen von Zielsetzung zu den effektiv erreichten Werten sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Vergleich der erreichten Einsparungen mit dem Gesamtpotential

Jahr	Zielsetzung			Erreichte Einsparungen			Diskrepanz
	2021	2022	2025	2021	2022	2025	
Absatzmenge in t	200	400	1000	200	400	1000	/
Energieeinsparung in kWh	23.467	46.933	117.333	17.600	35.200	88.000	25%
CO2-Einsparung in t	1067	2133	5333	800	1600	4000	25%
Materialeinsparung in t	533	1067	2667	400	800	2000	25%

Im Projekt wurde weiterhin die Eignung der in PP eingesetzten Additive in PLA getestet. Aufgrund der unterschiedlichen Polarität der Materialien und daher Inkompatibilität konnte leider keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden, wodurch eine Reduzierung der Wanddicke nicht möglich war.

Derzeit wird der in diesem Projekt entwickelte Werkstoff unter dem Namen CON-Batch 30X Schritt für Schritt in den Markt eingeführt und befindet sich bei mehreren namhaften Kunden und Partnern des IKT und der Firma CONSTAB im Test. Neben dem möglichen Material- und Energieeinsparpotentials wird weiterhin eine Substitution von klassischen Verbundmaterialien angestrebt. Durch die positive Wirkung auf die Barriereigenschaften könnte beispielsweise in weniger kritischen Anwendungen auf EVOH verzichtet werden und stattdessen das in diesem Projekt entwickelte Material zum Einsatz kommen. Auch der Ersatz von PET und PS im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften wird geprüft, um im Markt mehr und mehr zu Monomateriallösungen zu kommen (z. B. PP-Schalen mit PP-Deckelfolie). Im Hinblick auf das biobasierte und bioabbaubare PLA ließen sich die positiven Ergebnisse aus dem Bereich PP leider nicht transferieren. Dies liegt vor Allem an der hohen Polarität von PLA gegenüber den eingesetzten Additiven (Inkompatibilität). Eine Übertragbarkeit auf biobasierte Polyolefine (PP, PE) könnte in zukünftigen Entwicklungen berücksichtigt werden, da die chemischen Voraussetzungen hierfür gegeben sind.

6 Literaturverzeichnis

- [1] BONTEN, C. *Kunststofftechnik. Einführung und Grundlagen*. 3. Auflage. München: Hanser, 2020. ISBN 978-3-446-46538-1.
- [2] CONVERSIO MARKET & STRATEGY GMBH. *Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2017. Anteil relevanter Branchen an der Verarbeitungsmenge Kunststoffe 2017, 2018* [Zugriff am: 3. Februar 2021].
<https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertungsentsorgung-ausgewaehelter-abfallarten/kunststoffabfaelle#kunststoffvielfalt>
- [3] LANGOWSKI, H.-C. *Anwendung der Nanotechnologie in Materialien für den Lebensmittelkontakt* [Zugriff am: 10. Februar 2021].
https://www.bfr.bund.de/cm/343/anwendung_der_nanotechnologie_in_materialien_fuer_den_lebensmittelkontakt.pdf
- [4] SCHWARZMANN, P. *Thermoformen in der Praxis*. München: Hanser, 2016. ISBN 978-3-446-44403-4.
- [5] THRONE, J.L. *Technology of thermoforming*. München: Hanser, 1996. ISBN 1569901988.
- [6] HOPMANN, C. und W. MICHAELI. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. München: Hanser, 2017. ISBN 978-3-446-45355-5.
- [7] HEGEMANN, B. *Deformationsverhalten von Kunststoffen beim Thermoformen : experimentelle und virtuelle Bestimmung*: Universität Stuttgart, 2004.
- [8] THRONE, J.L., J. BEINE und M. HEIL. *Thermoformen. Werkstoffe, Verfahren, Anwendung*. München: Hanser, 1999. ISBN 3446210202.
- [9] EHRENSTEIN, G.W. *Polymer Werkstoffe*. München: Hanser, 2011. ISBN 978-3-446-42283-4.
- [10] MENGES, G., E. HABERSTROH, E. SCHMACHTENBERG und W. MICHAELI. *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. 6. Auflage. München: Hanser, 2011. ISBN 9783446427624.
- [11] *Anisotropie – Lexikon der Kunststoffprüfung*, 2018 [Zugriff am: 5. Mai 2019].
<https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Anisotropie>
- [12] BEILHARZ, F. *Einfluss der Herstellungsbedingungen von PP-Halbzeugen auf die Thermoformeigenschaften*: Universität Stuttgart, 2010.
- [13] DOMININGHAUS, H., P. ELSNER, P. EYERER und T. HIRTH. *Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*. 8., neu bearb. und erw. Aufl. Berlin: Springer, 2012. VDI-Buch. ISBN 9783642161728.
- [14] DR. COLLIN GMBH. *Betriebsanleitung Labor-/Messextruder. Typ 30 X 25 D*.
- [15] KROEPLIN LÄNGENMESSTECHNIK GMBH. *C220T* [Zugriff am: 17. September 2018]. <https://www.kroeplin.com/C220T.1731.0.html?&L=1>
- [16] OSSWALD, T., E. BAUR und N. RUDOLPH. *Plastics Handbook. The Resource for Plastics Engineers*. 5. Ed. Cincinnati, Ohio: Hanser Publications, 2018.

- [17] FRICK, A. und C. STERN. *Einführung in die Kunststoffprüfung*. München: Hanser, 2017. ISBN 978-3-446-44351-8.
- [18] GRELLMANN, W. und S. SEIDLER. *Kunststoffprüfung*. München: Hanser, 2015. ISBN 978-3-446-44350-1.
- [19] HTS Keramische Infrarot-Flächenstrahler. Datenblatt.
- [20] NDT, O. MagnaMike_8500_DE. http://www.roncsolasmentes-anyagvizsgalat.hu/doc/vastagsagmero/magnamike_8500.en.pdf
- [21] DIN 55440-1:2018-08. Packmittelprüfung-Stauchprüfung. Prüfung mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit.
- [22] MAIER, R.-D. und M. SCHILLER, Hg. *Handbuch Kunststoff-Additive*. 4. Auflage. München: Hanser, 2016. ISBN 9783446432918.
- [23] BAUR, E., S. BRINKMANN, T.A. OSSWALD, N. RUDOLPH, E. SCHMACHTENBERG und H. SAECHTLING. *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. 31. Ausgabe. München: Hanser, 2013. ISBN 9783446437296.
- [24] CONSTAB. *CONSTAB Modifiers. Hydrocarbon Resin Masterbatches for Modification of Polypropylen*. Rüthen, 2014.
- [25] FRICK, A. und C. STERN. *Praktische Kunststoffprüfung*. München: Hanser, 2011. ISBN 9783446409422.
- [26] *Lexikon der Kunststoffprüfung. Deformation*, 2018 [Zugriff am: 8. August 2018]. <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Deformation>
- [27] *Lexikon der Kunststoffprüfung. Linear-viskoelastisches Verhalten*, 2018 [Zugriff am: 17. September 2018]. http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Linear-viskoelastisches_Verhalten
- [28] *Lexikon der Kunststoffprüfung. Relaxation Kunststoffe*, 2018 [Zugriff am: 8. August 2018]. http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Relaxation_Kunststoffe
- [29] HABENICHT, G. *Kleben. Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 6. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009. VDI-Buch. ISBN 9783540852643.
- [30] SUGIHARA, S. Petroleum Resin. In: S. KOBAYASHI und K. MÜLLEN, Hg. *Encyclopedia of polymeric nanomaterials*. Heidelberg: Springer, 2015. ISBN 978-3-642-29647-5.