

ONDERZOEK NAAR VERMINDERING VAN  
MOLECULAIRE ORIENTATIES IN SPUITGIETPRODUCTEN

Verslag van ( afstudeer- ) stage  
Vakgroep Technologie van Macromoleculaire Stoffen  
Technische Universiteit Delft

Andi Dharmasthira Oei

Errata :

In figuur 5.2 , 5.3 en 5.4 :

Commentaar in de Y - as : "dikte" moet zijn "afstand naar product oppervlak"

## INHOUDSOPGAVE

INHOUDSOPGAVE	2
SAMENVATTING	4
Tabellenlijst	5
Figurenlijst	6
Symbolenlijst	7
1. INLEIDING	8
1.1. Spuitgieten van thermoplastische polymeren	8
1.2. Probleemstelling	8
1.3. Doelstelling van het onderzoek	8
1.4. Kader van het onderzoek	9
2. MOLECULAIRE ORIENTATIE IN SPUITGIETPROCES	10
2.1. Wat is moleculaire oriëntatie	10
2.2. Moleculaire oriëntatie in relatie tot het spuitgietsproces	10
3. WARMTEREMMENDE LAAG	13
3.1. Inleiding	13
3.2. Thermische eigenschappen van de warmteremmende laag	14
3.3. Dikte van de warmteremmende laag	15
3.4. Koeltijdsverlenging	16
4. EXPERIMENTEEL GEDEELTE	17
4.1. Warmteremmende laag	17
4.2. Spuitgietsexperimenten	21
4.3. Analyse methoden	28
5. RESULTATEN	38

5.1. Warmteremmende laag	38
5.2. Resultaten dubbelbrekingsbepaling	39
5.3. Resultaten stollaagdiktemetingen	44
6. DISCUSSIE	45
6.1. Spuitgietexperimenten met de gemodificeerde rheometer	45
6.2. Bepaling van dubbelbreking	46
7. CONCLUSIES	47
8. AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK	48
LITERATUURLIJST	49
BIJLAGEN	
Nummer	
1. Afleiding van formule voor kontaktemperatuur.	50
2. Afleiding van formule voor inschatting van $T(z,t)$ / laagdikte.	55
3. Beschrijving van de gemodificeerde rheometer.	56
4. Werkprocedure voor de gemodificeerde rheometer.	57
5. Tekening van de matrijsholte van de Arburg spuitgietmachine.	58
6. Werkwijze debietmetingen.	59
7. Afleiding van dubbelbrekingsformule (wigvormige preparaten).	60
8. Korte beschrijving van de programmatuur voor het differentieren van de weglengte- verschil-curve.	62
9. Foto's van een aantal spuitgietproducten tussen twee gekruiste polarisatoren.	63
SUPPLEMENT A	64
SUPPLEMENT B	65

## SAMENVATTING

Een manier om moleculaire oriëntaties in thermoplastische spuitgietproducten te reduceren wordt hierbij gepresenteerd. De gekozen aanpak berust op het bedekken van het matrijsholteoppervlak met een zogenaamde warmteremmende laag. Door bedekking met warmteremmende laag worden de stromings- en afkoel - processen enigzins 'ontkoppeld'. De warmteremmende laag voorkomt dus het afvriezen van de polymeersmelt tijdens de injectiefase, en biedt als zodanig gelegenheid aan de moleculen om te gaan relaxeren.

Allereerst worden thermische criteria van de warmteremmende laag aan de hand van eenvoudige formule's gegeven.

De experimenten worden gedaan met als voornaamste doel de in het spuitgietproduct aanwezige moleculaire orientaties in twee verschillende gevallen met elkaar te vergelijken : in geval van met en in geval van zonder warmteremmende laag.

De gespoten producten worden aan twee verschillende analyse methoden onderworpen : de zogenaamde 'stollaagmethode' ( voor polyetheen producten ) en de zogenaamde 'dubbelbrekingsmethode' (voor polystyreen producten ).

Beide analyse methoden tonen helaas geen voldoende reproduceerbaarheid om rechtvaardige vergelijking te maken tussen geval van met en geval van zonder warmteremmende laag.

## TABELLENLIJST

### Tabelnummer

- 3.1.            Kontakttemperaturen.
- 3.2.            Temperatuur  $T(z, t)$  / inschatting laagdikte.
- 4.1.            Gegevens van de gebruikte materialen voor warmteremmende laag.
- 4.2.            Aangebrachte laagjes op de matrijsinzetstukken.
- 4.3.            Gegevens spuitgietmaterialen.
- 4.4.            Experimentele overzicht gemodificeerde rheometer.
- 4.5.            Experimentele overzicht Arburg spuitgietmachine.
- 4.6.            Wigvormig preparaat vs. microtoom coupes.
- 4.7.            Lijst van polystyreen spuitgietproducten vanwaar de gemaakte microtoom coupes afkomstig zijn. (Dubbelbrekingsbepaling).
- 4.8.            Lijst van polystyreen spuitgietproducten vanwaar de gemaakte wigvormige preparaten afkomstig zijn.
- 4.9.            Lijst van polyetheen (HDPE) spuitgietproducten vanwaar de gemaakte coupes afkomstig zijn. (Stollaagdiktemetingen).
- 5.1.            (Relevante) procesparameters van producten ( monsters ) vermeld in figuur 5.1.
- 5.2.            (Relevante) procesparameters van producten ( monsters ) vermeld in figuur 5.2.
- 5.3.            (Relevante) procesparameters van producten ( monsters ) vermeld in figuur 5.3.
- 5.4.            (Relevante) procesparameters van producten ( monsters ) vermeld in figuur 5.4.

## FIGURENLIJST

### Figuurnummer

- 2.1. Coördinaten stelsel rechthoekig spuitgietsproduct.
- 2.2. Voorstellen met betrekking tot oriëntatie patroon in de xz-doorsnede van ( polystyreen ) spuitgietsproducten.
- 4.1. Resultaten debietmetingen Arburg spuitgietsmachine.
- 4.2. Interactie van een lichtgolf met de bindings-elektronen.
- 4.3. Splitsing van een lichtstraal in twee deelstralen. (Dubbelbrekingstheorie).
- 4.4. Ligging van de coupes in het oorspronkelijk spuitgietsproduct. (Polystyreen spuitgietsproducten).
- 4.5. Microtoom coupe onder de polarisatie microscoop ( polystyreen spuitgietsproduct ).
- 4.6. Ligging van de wigvormige preparaten in het oorspronkelijk spuitgietsproduct. (Polystyreen spuitgietsproducten / dubbelbrekingmetingen).
- 4.7. Een wigvormig preparaat.
- 4.8. 'Boven' - en 'onder' - wig.
- 4.9. Ligging van de coupes in het oorspronkelijk spuitgietsproduct. (HDPE spuitgietsproducten / stollaagmetingen).
- 4.10. Foto's van een aantal microtoom coupes onder de polarisatie microscoop. (HDPE spuitgietsproducten).
- 5.1. Resultaten herhalingsmetingen.
- 5.2. Resultaten metingen aan de twee kanten van het product : geval van 'symmetrische' afkoeling.
- 5.3. Resultaten metingen aan producten die zijn gespoten onder 'gelijke' procesparameters.
- 5.4. Resultaten metingen aan de twee kanten van het product : geval van 'asymmetrische' afkoeling.

SYMBOLENLIJST

a	warmte diffusiecoëfficiënt ( $m / s^2$ ).
$C_p$	specifieke warmte ( $J / ( kg. K )$ ).
h	preparaatdikte ( coupes ) ( m ).
H	preparaatdikte ( wigvormige preparaten ) ( m ).
i	hoekverdraaiing ( graden ).
l	horizontale ligging van het meetgebiedje ( wigvormige preparaten ) ( m ).
L	preparaat lengte ( wigvormige preparaten ) ( m ).
n	brekingsindex.
$ \Delta n $	absolute dubbelbreking.
P	druk ( $N / m^2$ ).
t	tijd ( s ).
T	temperatuur ( K ).
v	snelheid ( $m / s$ ).
z	dikte van warmteremmende laag ( m ).
z	verticale ligging van het meetgebiedje ( wigvormige preparaten ) ( m ).
$\epsilon$	constante ( Ehringhaus compensator ).
$\rho$	dichtheid ( $kg / m^3$ ).
$\varphi$	weglengteverschil ( m ).
$\lambda$	warmtegeleidingscoëfficiënt ( $J / ( s.m.K )$ ).
$\omega$	constante ( Ehringhaus compensator ).

Subscript

i	injectie.
n	nadruk.



## 1. INLEIDING

### 1.1. Spuitgieten van thermoplastische polymeren

Spuitgieten is een proces waarbij polymeersmelt in een gesloten matrijs wordt geperst, waar het vervolgens onder hoge druk stolt en de vorm van de matrijsholte aanneemt. De matrijs wordt daarna geopend en het product uitgeworpen.

Een spuitgietmachine bestaat in principe uit twee gedeelten :

- Een 'spuitgedeelte' dat dient om het polymeer te smelten en naar de matrijsholte te spuiten.
- Een 'sluitmechanisme' om de matrijs tijdens het spuiten gesloten te houden, en (weer) te openen bij het uitwerpen van het product.

Ontwerp van spuitgietmachine wordt uitvoerig besproken in literatuur [ 24 ].

In dit verslag worden slechts aspecten van injectie en afkoeling van het polymeermateriaal behandeld.

### 1.2. Probleemstelling

Het spuitgietproces wordt in de literatuur veelal opgedeeld in drie fasen : injectie-, nadruk- en afkoelfase.

Polymeerstroming tijdens de injectie- ( en nadruk-fase ) veroorzaakt in het algemeen moleculaire orientaties in spuitgietproducten.

De orientaties zijn veelal het hoogst in de buurt van het productoppervlak. Tijdens de injectiefase stolt het polymeer hier namelijk (zeer) snel, waardoor nagenoeg geen relaxatie kan plaatsvinden.

De relaxatie tijdsconstante neemt bovendien toe met afnemende polymeertemperatuur. Aangenomen wordt dat voor amorfe polymeren de orientatie beneden de glasovergangstemperatuur  $T_g$  ( of bij semi-kristallijne polymeren de smeltemperatuur  $T_m$  ) niet meer zal relaxeren.

Moleculaire orientaties in spuitgietproducten zullen onder andere dimensie - instabiliteit veroorzaken. Dit is ongewenst voor bijvoorbeeld precisie producten waar nauwkeurige afmetingen en dimensie - stabiliteit van groot belang zijn.

### 1.3. Doelstelling van het onderzoek

Doel van het onderzoek is om moleculaire orientaties in spuitgietproducten te reduceren.

Dit wordt gedaan door een zogenaamde warmteremmende laag op het matrijsholteoppervlak aan te brengen. Het buiten oppervlak van deze laag bereikt een hoge temperatuur tijdens de injectiefase, en koelt vervolgens weer snel af bij verdere afkoeling.

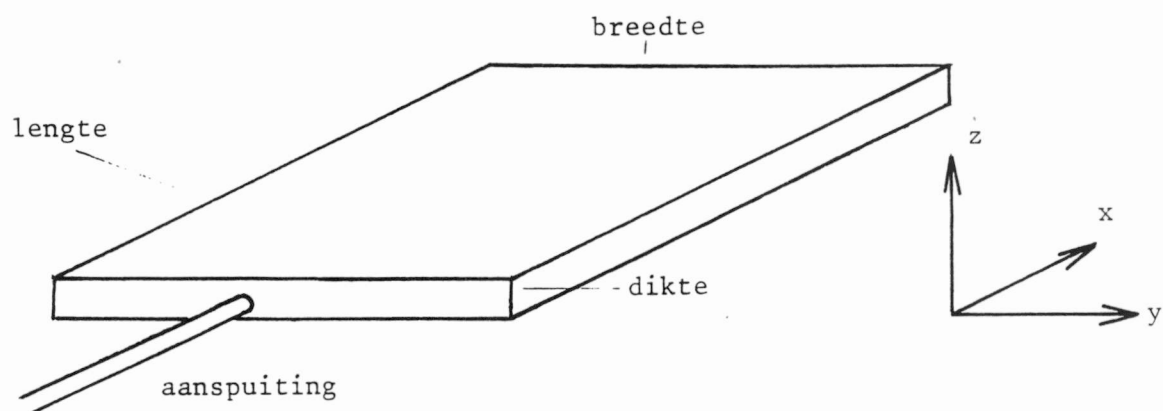
Deze laag zorgt dus voor een 'warm' matrijsholteoppervlak tijdens de injectiefase en een 'koud' oppervlak tijdens de afkoelfase.

Tijdens het onderzoek worden allereerst ( eenvoudige ) criteria voor 'optimale' thermische eigenschappen van de warmteremmende laag afgeleid.

De experimenten worden primair gedaan om de in het spuitgietproduct aanwezige moleculaire orientaties in twee verschillende gevallen met elkaar te vergelijken : in geval van met en in geval van zonder warmteremmende laag.

#### 1.4. Kader van het onderzoek

Het onderzoek wordt gedaan in het kader van ( afstudeer- ) stage binnen de vakgroep Technologie van Macromoleculaire Stoffen, Technische Universiteit Delft.



Figuur 2.1. Coördinatenstelsel.

## 2. MOLECULAIRE ORIENTATIES IN SPUITGIETPROCESSEN

### 2.1. Wat is moleculaire oriëntatie

Als een polymeermateriaal in een bepaalde richting wordt gedeformeerd door een uitwendige kracht, dan werkt die kracht door op de ketenmoleculen in de richting van deformatie.

Indien er voldoende ketenbeweeglijkheid is, worden de moleculen in de richting van deformatie als het ware uitgerekt. Er is dan sprake van oriëntatie in de richting van deformatie, er treedt 'moleculaire oriëntatie' op [ 19 ].

Als gevolg van moleculaire oriëntatie wordt het materiaal met betrekking tot verschillende eigenschappen anisotroop.

### 2.2. Moleculaire oriëntatie in relatie tot het spuitgietsproces

#### 2.2.1. Algemeen

Bij het spuitgieten van thermoplastische polymeren wordt tijdens de injectie- en nadrukfase een hoeveelheid polymeersmelt naar de matrijsholte geperst.

Daar de matrijstemperatuur in het algemeen veel lager is dan de smelttemperatuur, wordt de binnenstromende smelt in de matrijsholte direct afgekoeld.

Stroming en afkoeling vinden hier dus tegelijkertijd plaats.

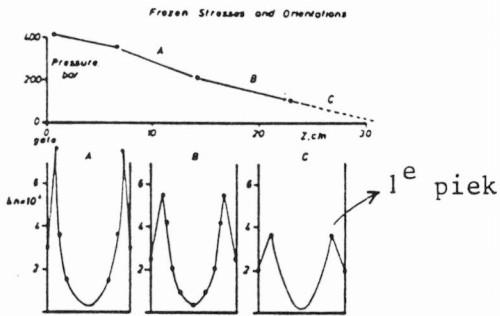
Door polymeerstroming ontstaan afschuifspanningen en deformaties in de polymeersmelt, die samen met de grote ketenbeweeglijkheid van de moleculen zorgen voor aanzienlijke moleculaire oriëntaties.

Door afkoeling zal stolling van het polymeermateriaal met name aan de matrijswand direct plaatsvinden.

In de gestolde toestand gaat de ketenbeweeglijkheid van de polymeermoleculen voor het grootste deel verloren. De (nog) aanwezige oriëntaties kunnen nagenoeg niet meer relaxeren. De oriëntaties worden dus 'ingevroren'.

In de bulk - waar doorgaans de hoogste temperatuur heerst - is voor stolling van het polymeer echter enige tijd nodig. Gedurende deze tijd kunnen (een deel van) de oriëntaties weer gaan relaxeren.

In spuitgietsproducten wordt dus nooit een uniforme moleculaire oriëntatie aangetroffen. Afhankelijk van onder andere de geometrie van het product wordt een bepaald oriëntatie patroon waargenomen.



Figuur 2.2.a.  
Uit literatuur 7 .

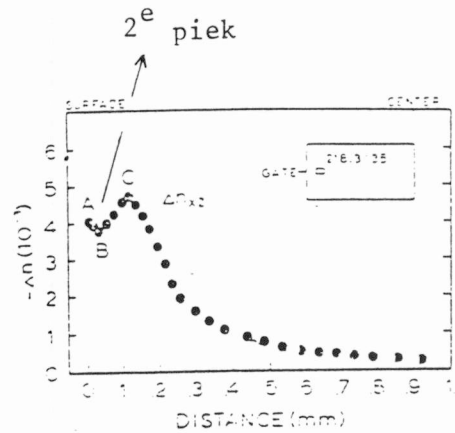


Fig 4 Distribution of birefringence with depth at the position indicated.

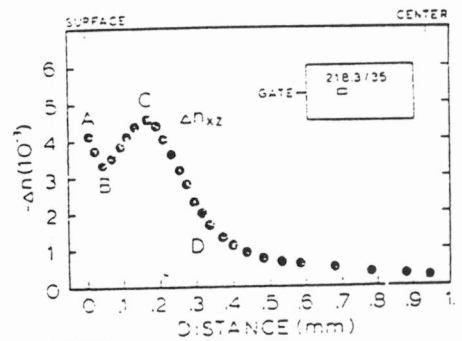


Fig 5 Distribution of birefringence with depth at the position indicated.

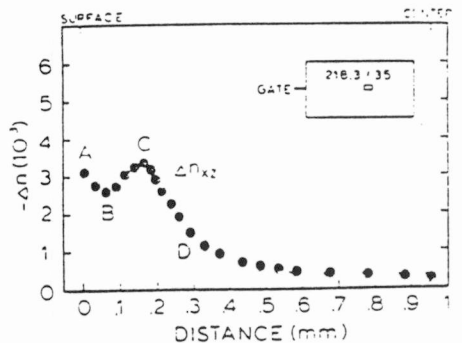


Fig 6 Distribution of birefringence with depth at the position indicated.

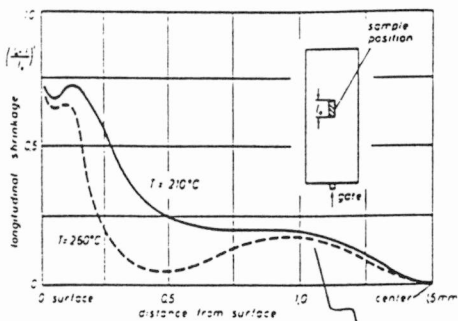


Fig. 6: Longitudinal shrinkage at different stock temperatures.

3<sup>e</sup> piek / schouder.

Figuur 2.2.c.  
Uit literatuur 11 .

Figuur 2.2.b. Uit literatuur 10

Figuur 2.2. Drietal voorstellen uit de literatuur met betrekking tot oriëntatie patroon in de xz-doorsnede van rechthoekige ( polystyreen ) spuitgietproducten.

## 2.2.2. Oriëntatie patroon in rechthoekige spuitgietsproducten

Van rechthoekige ( polystyreen ) spuitgietsproducten krijgt oriëntatie patroon met name in de xz-doorsnede veel aandacht. Een belangrijk reden hiervoor is het uitgangspunt dat tijdens het matrijsvullen de stromingsfronten ( over de y-richting ) parallel zijn. Hierdoor komen afschuifeffecten (en dus oriëntatie) in eerste instantie in de xz-doorsnede tot uiting.

Er zijn drietal voorstellen met betrekking tot oriëntatie patroon in de xz-doorsnede :

Voorstel 1 [ 6, 7 ]. ( Figuur 2.2.a. ).

- Oriëntatie is minimum ( maar niet nul ) in de kern.
- Oriëntatie vertoont een maximum in de buurt van het productoppervlak. Dit maximum wordt in de literatuur het 1<sup>e</sup> maximum genoemd.
- Dit maximum is hoger in de buurt van aansluiting dan verderop in de matrijsholte.

Voorstel 2 [ 8, 9, 10 ] ( Figuur 2.2.b. ).

- Gelijk als voorstel 1, met bovendien een (lager) maximum aan het productoppervlak. Dit maximum wordt het 2<sup>e</sup> maximum genoemd.
- De hoogte van dit maximum is in de buurt van aansluiting iets hoger dan verderop in de matrijsholte.

Voorstel 3 [ 2, 11 ] ( Figuur 2.2.c. ).

- Gelijk als voorstel 2, plus een 'schouder' tussen het 1<sup>e</sup> maximum en de productkern. Deze 'schouder' wordt het 3<sup>e</sup> maximum genoemd.
- Deze schouder is met name te vinden in de buurt van aansluiting.

Aan de hand van bovengenoemde voorstellen kunnen een aantal opmerkingen worden gemaakt :

1. Oriëntatie patroon in de xz-doorsnede heeft kennelijk een aantal kenmerken.
2. De kenmerken uiteten zich met name in de vorm van piek(en) in de buurt van het productoppervlak.
3. De hoogte en ligging van de pieken zijn van belang, daar ze uitsluitend geven over het gebied (de gebieden) waar de ingevroren oriëntaties zich accumuleren.
4. De hoogste piek ( 'de 1<sup>e</sup> maximum' ) bevindt zich niet aan het oppervlak, maar in de buurt van het oppervlak.

### 2.2.3. Beïnvloeding van oriëntatiegraad door procesparameters

Het complexe gebeuren van de moleculaire oriëntatie, de oriëntatierelaxatie en het 'invriezen' van de georiënteerde toestand is nu pas in een aantal aspecten bekend.

Een analytisch en praktisch bruikbare model voor het voorspellen van de ingevroren oriëntatie op basis van procesparameters bestaat derhalve ook nog niet.

In de literatuur worden met name empirische samenhang gegeven tussen de ('relevante') procesparameters enerzijds en de het verschijnsel van de ingevroren oriëntatie anderzijds [ 2, 8 ].

Een korte ( en vooral kwalitatieve ) opsomming van deze samenhang wordt hieronder gepresenteerd.

#### 1. Smelttemperatuur

Oriëntatiegraad neemt in het algemeen af met toenemende smelttemperatuur.

De afname heeft twee oorzaken :

-Relaxatie verloopt in het algemeen sneller met toenemende smelttemperatuur.

-Bij hogere smelttemperatuur vindt tijdens de injectiefase minder afvriezing van het polymeer plaats.

#### 2. Vloeifrontsnelheid

Invloed van vloeifrontsnelheid op oriëntatiegraad is tweeledig :

-Enerzijds leidt hogere vloeifrontsnelheid naar grotere afschuifspanning ( en daardoor ook meer oriëntatie ) tijdens de injectiefase.

-Hogere vloeifrontsnelheid leidt anderzijds naar kortere injectietijd en hogere warmtedissipatie. Er zal daarom minder afvriezing van het polymeer plaatsvinden.

Met toenemende vloeifrontsnelheid zal daarom in z'n totaliteit hogere oriëntatiegraad ontstaan in de buurt van het productoppervlak . De oriëntatiegraad zal naar de productkern toe echter sneller gaan afnemen.

#### 3. Matrijswandtemperatuur

Bij hogere matrijswandtemperatuur vindt tijdens de injectiefase minder afvriezing van het polymeer plaats. Hierdoor zal met toenemende matrijswandtemperatuur de oriëntatiegraad in het algemeen gaan afnemen.

#### 4. Nadruk

Hogere nadruk leidt veelal tot hogere oriëntatiegraad in de productkern. De hoog georiënteerde gebieden in de buurt van het productoppervlak blijft in het algemeen onbeïnvloedt, daar deze gebieden tijdens de nadrukfase reeds gestold zijn.

### 3. WARMTEREMMENDE LAAG

#### 3.1. Inleiding

Polymeerstroming in de injectie- (en nadruk-fase) introduceert moleculaire orientaties in spuitgietsproducten.

Daar de matrijswandtemperatuur in het algemeen veel lager is dan de smelttemperatuur, wordt de binnenstromende smelt in de matrijsholte direct afgekoeld. Stroming en afkoeling vinden dus gelijktijdig plaats.

Tijdens de injectiefase wordt het polymeer in de buurt van de matrijswand door afkoeling binnen (zeer) korte tijd afgevroren.

De aanwezige oriëntaties kunnen hierdoor niet relaxeren.

Relaxatie in productgedeelten ver van de matrijswand wordt ook moeilijker, daar de relaxatietijdsconstante groter wordt met afnemende (smelt)temperatuur.

De 'ideale' conditie bij het spuitgietsen van thermoplastische polymeren is om een 'warme' matrijs tijdens de injectiefase en een 'koude' matrijs tijdens de afkoelfase te hebben.

Hiermee kunnen stromings- en afkoelproces ( enigzins ) worden ontkoppeld.

Hoge matrijs temperatuur tijdens de injectiefase voorkomt een grote mate van ingevroren oriëntaties in spuitgietsproducten.

Lage matrijs temperatuur tijdens de afkoelfase is anderzijds noodzakelijk opdat producten snel naar zogenaamde ejectietemperatuur kunnen worden gebracht.

In de praktijk is bovenstaande situatie veelal niet ( eenvoudig ) realiseerbaar. Om een hele matrijs op te warmen en vervolgens weer af te koelen kost tientallen minuten. Bovendien wordt door deze werkwijze de levensduur van de matrijs verkort.

Een andere manier waarop ingevroren oriëntaties toch ( goeddeels ) kunnen worden gereduceerd zonder de matrijs voor injectie op te warmen, is door een zogenaamde warmteremmende laag op het matrijsholteoppervlak aan te brengen [ 4, 5 ].

Deze laag moet zodanige thermische eigenschappen hebben dat de zgn. contacttemperatuur tussen de polymeersmelt en het gelaagde matrijsoppervlak tijdens de injectiefase 'hoog' blijft.

De hoge contacttemperatuur zorgt dat de polymeermoleculen - met name in de buurt van de matrijswand - (nog) gelegenheid krijgen om te relaxeren.

( Hier wordt verondersteld dat het polymeer na injectie goeddeels ( zeer ) snel kan relaxeren ).

Een poging om de vereiste thermische eigenschappen in te schatten wordt in paragraaf 3.2 besproken [ 4, 5 ].



Tabel 3.1.a. Lijst van kontakttemperaturen.  
 spuitgietmateriaal : polystyreen N3000

materiaal	$\sqrt{\lambda \rho C_p}$ (SI unit)	kontakttemperatuur $T_0$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Polystyreen PS N3000	441,2	-
Staal	17479,1	54,3
Messing	26866,7	49,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	24289,7	50,8
Teflon	734,8	111,8
Polyimide 'Upilex'	515,5	120,3

Tabel 3.1.b. Lijst van kontakttemperaturen.  
 spuitgietmateriaal : polyetheen HDPE GA 7260

materiaal	$\sqrt{\lambda \rho C_p}$ (SI Unit)	kontakttemperatuur $T_0$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
HDPE GA 7260	882,8	-
Staal		63,6
Messing		57,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$		58,7
Teflon		128,5
Polyimide 'Upilex'		137,1

### 3.2. Thermische eigenschappen van de warmteremmende laag [ 4, 5 ]

Uitgangspunt : De kontakttemperatuur tussen polymeersmelt en warmteremmende laag moet hoger zijn dan de temperatuur waarbij het polymeer stolt.

Aanpak : We beschouwen de polymeersmelt in de matrijsholte en de warmteremmende laag gemakshalve als twee semi-oneindige lichamen met verschillende begintemperaturen  $T_1$  en  $T_2$ . Als deze twee lichamen met elkaar in contact komen, dan wordt de kontakttemperatuur  $T_0$  bij benadering gegeven door :

$$\frac{T_1 - T_0}{T_0 - T_2} = \left[ \frac{(\lambda \rho C_p)_2}{(\lambda \rho C_p)_1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad ( 3.1 )$$

waar

$T_0$	= kontakttemperatuur	( K )
$T_1$	= temperatuur van lichaam 1	( K )
$T_2$	= temperatuur van lichaam 2	( K )
$\lambda$	= warmtegeleidingscoefficient	( J / ( s.m.K ) )
$\rho$	= dichtheid	( kg / m <sup>3</sup> )
$C_p$	= specifieke warmte	( J / ( kg.K ) )

Afleiding van bovenstaande vergelijking ( 3.1 ) is gegeven in bijlage 1.

Uit bovenstaande vergelijking ( 3.1 ) kan de  $( \lambda \rho C_p )$  - waarde voor de warmteremmende laag worden berekend als  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  en  $( \lambda \rho C_p )$  van het polymeer bekend zijn.

In tabel 3.1.a en 3.1.b worden kontaktemperaturen voor een aantal gevallen vermeld

Tabel 3.2.a. Inschatting van  $T(z,t)$  voor systeem  
(polystyreen + 'teflon').  
Kontakttemperatuur  $T_0 = 111,8$  °C.  
Begintemperatuur van de laag  $T_2 = 28$  °C.

tijd ( s )	laagdikte z ( $\mu\text{m}$ )	T ( z, t ) ( °C )	T - T <sub>0</sub> ( °C )	opm.
0,1	100	71,2	40,6	
0,5	100	92,2	19,6	geen warmte afremming meer
1	100	97,7	14,1	
3	100	104,3	7,5	
6	100	106,1	5,7	

Tabel 3.2.b. Inschatting van  $T(z,t)$  voor systeem  
(polystyreen + 'upilex').  
Kontakttemperatuur  $T_0 = 120,3$  °C.  
Begintemperatuur van de laag = 28 °C.

tijd ( s )	laagdikte z ( $\mu\text{m}$ )	T ( z, t ) ( °C )	T - T <sub>0</sub> ( °C )	opm.
0,1	100	71,5	48,8	
0,5	100	96,8	23,5	geen afremming meer
1	100	103,8	16,5	
0,1	50	94,8	25,5	geen afremming meer
0,5	50	108,9	11,4	
1	50	112,0	8,3	

Tabel 3.2.c. Inschatting van  $T(z,t)$  voor  
systeem (HDPE + 'upilex').  
Kontakttemperatuur  $T_0 = 137,1$  °C.  
Begintemperatuur van de laag  $T_2 = 28$  °C.

tijd ( s )	laagdikte z ( $\mu\text{m}$ )	T ( z, t ) ( °C )	T - T <sub>0</sub> ( °C )	opm.
0,1	100	79,4	57,7	
0,5	100	109,3	27,8	geen afremming meer
1	100	117,6	19,5	
0,1	50	107	30,1	geen afremming meer
0,5	50	123,6	13,5	
1	50	127,3	9,8	

### 3.3. Dikte van de warmteremmende laag [ 5 ]

Het voorspellen van de 'optimale' laagdikte vereist een zeer omvangrijke analyse, daar deze bepaald wordt door een groot aantal factoren die van elkaar afhankelijk zijn.

Derhalve wordt tijdens het onderzoek een alternatieve, semi-kwantitatieve benadering gekozen.

Het volgende uitgangspunt wordt genomen : de laagdikte moet zo groot zijn dat warmte ( uit de polymeersmelt ) binnen een bepaalde tijdslimiet nog niet tot de metalen matrijs is doorgedrongen.

Aanpak : We beschouwen de warmteremmende laag (binnen die tijdslimiet) als een semi - oneindig lichaam dat aan het oppervlak een stapvormige temperatuursverandering ondergaat van  $T_2$  naar  $T_0$ .

De temperatuur  $T ( z, t )$  binnen het lichaam wordt gegeven door :

$$\frac{T - T_2}{T_0 - T_2} = \operatorname{erfc} \left[ \frac{z}{2 \sqrt{a t}} \right] \quad ( 3.2 )$$

waar

$\operatorname{erfc} ( u ) = 1 - \operatorname{erf} ( u )$  de complementaire errorfunctie is

$T_0$  = temperatuur op het oppervlak op  $t > 0$  ( K )

$T$  = temperatuur  $T ( z, t )$  ( K )

$T_2$  = lichaamstemperatuur op  $t = 0$  ( K )

$z$  = laagdikte ( m )

$a = \frac{\lambda}{\rho C_p}$  = warmtediffusiecoefficient van de laag ( m / s<sup>2</sup> )

$t$  = tijd ( s )

De afleiding van bovenstaande vergelijking wordt gegeven in bijlage 2.

In tabel 2.2.a., 2.2.b. en 2.2.c. worden de temperatuur  $T ( z, t )$  voor een aantal gevallen vermeld.

Uit deze tabellen blijkt dat de daar vermelde laagjes de warmte slechts voor een zeer korte tijd afremmen.

Er zou dus met andere woorden terdege rekening moeten worden gehouden met de matrijsvultijd !

### 3.4. Koeltijdsverlenging

Door het aanbrengen van warmteremmende laag neemt de koeltijd van het product toe.

De toename van koeltijd mag wegens economische redenen niet groot zijn.

Een 'aanvaardbare' koeltijdsverlenging kan worden gerealiseerd door de laagdikte gering te houden.

Een formule voor afschatting van de koeltijdsverlenging is reeds door literatuur [ 20 ] gegeven.

In geval van 'teflon' laag met een dikte van 100  $\mu\text{m}$  voorspelt deze literatuur [ 20 ] een koeltijdsverlenging van circa 23 % .

## 4. EXPERIMENTEEL GEDEELTE

### 4.1. Warmteremmende laag

#### 4.1.1. Materiaalkeuze

Naast de in paragraaf 3.2. afgeleide thermische criteria, moet het materiaal voor de warmteremmende laag in de praktijk ook nog voldoen aan de volgende eisen :

1. (Zeer) goede hechting aan het matrijsoppervlak.
2. Slijtvast.
3. Bestand tegen hoge temperaturen.
4. Glad oppervlak realiseerbaar.
5. In staat om uitzetting van de matrijs te volgen.
6. Uniforme dikte realiseerbaar.

Polymeren als materiaal voor een warmteremmende laag zullen 'goede' resultaten geven, daar de (thermische) eigenschappen van een dergelijke laag veel overeenkomsten vertonen met de eigenschappen van de gespoten materiaal.

Deze mening wordt ook in de patent-literatuur gedeeld [ 31, 32 ].

Polymeerlagen hebben echter drie belangrijke nadelen :

- In het algemeen vertonen polymeerlagen slechts middelmatige hechting aan het matrijsoppervlak.
- Lage slijtvastheid.
- Een dikte van circa 100 á 200  $\mu\text{m}$  is met polymeerlagen nauwelijks realiseerbaar [ 26 ].

#### 4.1.2. Gebruikte materialen

Er wordt geëxperimenteerd met de volgende materialen :

1. Dispersie van polytetrafluorethyleen 'teflon' in een oplossing van 1,1,1-trichloorethaan en 1,2,3-trichloorbenzeen.  
Dispersie van 'teflon' in 1,1,1-trichloorethaan is verkrijgbaar als VC 17 M<sup>1</sup> 'antifouling' ( ex. Extensor AB ). Hieraan moet nog 1,2,3-trichloorbenzeen worden toegevoegd in een (volume) verhouding van 11 ( antifouling ) : 4 ( trichloorbenzeen ).  
Toevoeging van ( hoogkokende ) trichloorbenzeen voorkomt de vorming van luchtblaasjes aan het oppervlak van de aan te brengen laag.

---

<sup>1</sup> De hoeveelheid 1,1,1-trichloorethaan in VC 17 M 'antifouling' is meer dan 90 (vol) % . De fabrikant weigert de preciese samenstelling vrij te geven.

Tabel 4.1. Gegevens gebruikte materialen voor  
warmteremmende laag.

materiaal	ref.	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\lambda$ (J / (s.m.K))	$c_p$ (J / (kg.K))	b (SI unit)
polyimide upilex ( $T_g > 500^\circ\text{C}$ )	ICI	1470	0,16	1130	515,5
Teflon ( $T_m$ is ca. $327^\circ\text{C}$ )	Brunning BV	2150... 2240	0,25	1045	ca. 735

2. Dispersie van polyetherimide 'ultem' ( ex. General Electric Plastics ) in een oplossing van dichloormethaan.

Het polyetherimide poeder moet aan het dichloormethaan worden toegevoegd in een ( gewichts ) verhouding van 1 (polyetherimide) : 7 (dichloormethaan).

3. Polyimide folies 'upilex' ( ex. ICI ).

De hier gebruikte folies hebben twee verschillende diktes : 50 en 100  $\mu\text{m}$ .

Gegevens van een aantal materialen voor warmteremmende laag worden in tabel 4.1. vermeld.



#### 4.1.3. Apparatuur

Voor het ( zelf ) aanbrengen van de dispersies worden in eerste instantie zgn. afstandplaatjes gebruikt.

Bij het lijmen van de 'upilex' folies wordt persapparatuur van Fontijne Holland type TP 200 gebruikt.

Meting van de aangebrachte laagdikte wordt in alle gevallen gedaan middels een Nikon MU - 501 ultrasonor diktemeter.

#### 4.1.4. Werkwijze

Tijdens het onderzoek wordt er getracht om de holtewand van de matrijs(inzetstukken)<sup>2</sup> met een laag van bovengenoemde materialen te bedekken.

Er wordt met name aandacht geschonken aan de hechting, dikte (grootte en uniformiteit) en oppervlaktegestelheid van de aangebrachte laag.

#### 'Teflon' - en 'ultem' dispersies

Er wordt geëxperimenteerd met twee methoden :

a. Als inleidende proeven worden zowel 'teflon' - als 'ultem' laagjes met afstandplaatjes op stukjes messing aangebracht. (Hiertoe worden de messing stukjes eerst met aceton schoongemaakt).

b. Een 'teflon'- of 'ultem' laag kan in principe ook worden aangebracht door de betreffende dispersie direct in de matrijsholte in te gieten.

ad. a.

De aangebrachte laagjes lijken een goede hechting te hebben met het messing, terwijl hun oppervlaktegestelheid matig is.

De laagdiktes blijken ( na uitharding én bij éénmalig aanbrengen ) zeer gering te zijn.

( Ter illustratie : met een afstandplaatje van 100  $\mu\text{m}$  wordt voor de 'teflon' dispersie slechts een laagdikte van minder dan 10  $\mu\text{m}$  verkregen. Voor de 'ultem' dispersie en met hetzelfde afstandplaatje komen de laagdiktes niet boven 15  $\mu\text{m}$  ).

---

<sup>2</sup> De matrijsinzetstukken zijn afkomstig van de Arburg spuitgietmachine.

Tabel 4.2. Aangebrachte laagjes op de matrijsinzetstuk(ken).

nr.	materiaal	fabrikant	dikte	manier van aanbrengen	opm.
1.	'Teflon' dispersie	Extensor AB	80 $\mu\text{m}$	direct ingieten	snelle slijtage
2.	'Teflon'	Brunning BV	150 $\mu\text{m}$	-	nog geen proeven
3.	'Upilex' folie	ICI	50 $\mu\text{m}$	lijmen	goed
4.	'Upilex' folie	ICI	100 $\mu\text{m}$	lijmen	goed

Om een aantal redenen ( zie bijvoorbeeld [ 20 ] ) is het wenselijk om een laagdikte te hebben van circa 100  $\mu\text{m}$ . Deze dikte blijkt met een afstandplaatje niet te realiseren, en wel om de volgende redenen :

1. Daar beide dispersies een hoeveelheid ( verdampend ! ) oplosmiddel bevatten, moet een ( éénmalig ) aangebrachte laag altijd dikker zijn dan 100  $\mu\text{m}$ . Het gebruikte afstandplaatje moet dus een spleet hebben die groter is dan 100  $\mu\text{m}$ . Een dergelijk afstandplaatje is in het laboratorium niet beschikbaar.

2. Een laagdikte van 100  $\mu\text{m}$  kan in principe ook worden verkregen door dunnere laagjes meerdere keren aan te brengen. Het resultaat hiervan is echter niet bevredigend : Het in dispersie aanwezige oplosmiddel lost een deel van het eerder aangebrachte laagje weer op, waardoor de laagdikte uiteindelijk erg inhomogeen wordt.

ad. b.

De 'teflon'- of 'ultem' dispersie kan ook worden aangebracht door deze vloeistof direct in de holte van het inzetstuk te gieten. Een probleem bij deze werkwijze is dat de verkregen laagdikte niet ( nauwkeurig ) te voorspellen is !

#### 'Upilex' folie

De folie wordt op de holtewand van het inzetstuk gelijmd met snelhardende 'araldite' lijm ( ex. Ciba Geigy ).

Om een goede hechting te krijgen moet het te lijmen folieoppervlak door schuren iets ruw worden gemaakt.

Nadat de lijm is aangebracht, wordt de folie op het inzetstuk gedrukt. Hierdoor wordt de lijm gelijkmatig(er) verdeeld, en wordt het oppervlak van de gelijmde folie ook glad. Voor het opdrukken wordt persapparatuur van Fontijne Holland type TP 200 gebruikt.

(Na metingen blijkt tenslotte dat de dikte van de lijmlaag hier verwaarloosbaar klein is).

In tabel 4.2. wordt een overzicht gegeven van de op de inzetstukken aangebrachte warmteremmende laag.

Tabel 4.3. Gegevens spuitgietsmaterialen.  
(Ref : brochure fabrikant).

Materiaal : polystyreen PS N3000 (ex. Shell)

Dichtheid : 1,04 g / cm<sup>3</sup>.  
MFI 200/5 : 11 g / 10 min.  
Vicatverwekingstemperatuur : 81 °C.

Materiaal : polyetheen HDPE GA 7260

Dichtheid ( 23 °C ) : 0,955 ... 0,959 g / cm<sup>3</sup>.  
MFI 190/5 : 44 ... 60 g / 10 min.  
Smelttemperatuur : 124 ... 133 °C.

## 4.2. Spuitgietexperimenten

### 4.2.1. Materiaalkeuze

Voor het bestuderen van moleculaire orientaties kunnen over het algemeen beter amorf polymeren gebruikt worden, daar bij semi-kristallijne materialen het kristallisatie gedrag vaak een moeilijk te beschrijven effect op het afkoelproces heeft. ( Een uitzondering is HDPE waar de kristallisatiesnelheid zo hoog ligt dat de warmtediffusie limiterend wordt. Hierop is de zgn. stollaag methode gebaseerd ).

### 4.2.2. Gebruikte materialen

Er wordt gekozen voor de volgende spuitgietmaterialen :

1. Polystyreen PS N 3000 ( ex. Shell ).
2. Hoge dichtheid polyethyleen HDPE GA 7260 ( ex. Hoechst ).

Gegevens van bovengenoemde materialen worden in tabel 4.3. vermeld.

Met de gemodificeerde rheometer worden uitsluitend polystyreen spuitgietproducten vervaardigd.

Met de Arburg spuitgietmachine worden polystyreen en polyethyleen materialen verwerkt.

#### 4.2.3. Spuitgieten met gemodificeerde rheometer

##### 4.2.3.1. Apparatuur

In het begin worden de spuitgietexperimenten gedaan op de in het laboratorium aanwezige rheometer ( ex. TNO ). Hiertoe wordt het capillaire-gedeelte vervangen door een matrijs-houder. De in messing uitgevoerde matrijs kan hierop worden bevestigd. Vlak boven de matrijs-houder bevindt zich een 'bypass' dat bedoeld wordt om ( te ) hoge drukken tijdens het spuitgieten op te vangen.

Een beschrijving van de gemodificeerde rheometer wordt gegeven in bijlage 3.

In tegenstelling tot wat gebruikelijk is, zijn er geen koelkanalen in de matrijs aanwezig. De matrijsholte is voorzien van waaiers aansluiting. De afmetingen worden gegeven in bijlage 3.

Het gebruik van de gemodificeerde rheometer voor spuitgietexperimenten biedt een tweetal voordelen [ 33 ] :

- Het polymeerdebiet ( en ook de injectiesnelheid ) - in vergelijking met conventionele spuitgietmachines - kunnen beter in de hand worden gehouden.
- De uitstromende polymeersmelt heeft ook doorgaans een meer homogene temperatuur.

Daartegenover staat ook een aantal nadelen :

- Er kan slechts met lage injectiesnelheden worden gewerkt. ( Ook bij gebruik van de aanwezige frequentie-omvormer ).
- ( Omschakeling van 'injectie' naar )'nadruk' is hier niet mogelijk.

##### 4.2.3.2. Werkwijze

Hier wordt er gewerkt volgens een procedure zoals is beschreven in bijlage 4. Doel van de procedure is om een zo homogeen mogelijke smeltemperatuur te realiseren.

De temperatuur van de cylinder ( waar de polymeergranulaat gesmolten wordt ) wordt op een viertal plaatsen gemeten met ijzer - constantaan thermokoppels.

Een 'dynisco' drukopnemer die vlak boven de matrijshouder is bevestigd, zorgt voor drukregistratie tijdens het spuitgieten.

In de periode dat er gewerkt wordt met de gemodificeerde rheometer is de matrijsholtedruk niet gemeten.

De snelheid van de zuiger ( waarmee de smelt uit de cylinder wordt geperst ) kent in principe twaalf vaste standen. Met de in het laboratorium aanwezige frequentie-omvormer kan de zuigersnelheid echter verder worden opgevoerd.

Tabel 4.4. Overzicht van experimentele parameters.  
 Spuitgieten met de gemodificeerde rheometer.

Materiaal : polystyreen PS N3000

Algemeen : Tcylinder = 220 °C

stand zuigersnelheid	debiet ( g / s )	T <sub>matrijs</sub>
12 ( zonder freq. omv. )	1,75	28
		70
12 ( met freq. omv )	3,50	28
		70

Tijdens het experiment worden de volgende parameters gevarieerd :

\* Zuigersnelheid.

\* Matrijswandtemperatuur.

(De matrijs wordt als geheel in een oven tot de gewenste temperatuur opgewarmd. De matrijstemperatuur wordt 'off-line' gemeten met behulp van een digitale thermometer.<sup>3</sup>)

Een overzicht van de experimentele parameters wordt gegeven in tabel 4.4.

Tijdens het spuitgieten wordt er in eerste instantie naar gestreefd om de matrijsholte met polymeer vol te krijgen.

Dit blijkt - ook met de hoogste zuigersnelheid ( plus frequentie-omvormer ) - niet eenvoudig realiseerbaar te zijn :

- De vlak boven de matrijs-houder aangebrachte 'bypass' blijkt niet (goed) te werken.

Tijdens het injecteren stroomt de smelt herhaaldelijk door de 'bypass', en komt dus niet in de matrijsholte terecht.

Pas na volledige afknijping van de 'bypass' stroomt de smelt naar de matrijsholte toe.

- Door de lage injectiesnelheden<sup>4</sup> vindt een vergaande afkoeling reeds tijdens de 'injectie' plaats.

Gevolg : om de matrijsholte vol te krijgen moet er met (zeer) hoge drukken<sup>5</sup> worden gespoten.

Een andere beperking bij het gebruik van de gemodificeerde rheometer ligt in het feit dat hier geen (omschakeling van 'injectie' naar ) 'nadruk' mogelijk is.

Hierdoor kan het voorkomen dat na het stopzetten van de zuiger zgn. terugstroomeffecten ( met name in de buurt van de aanspuiting ) plaatsvinden.

---

<sup>3</sup> Naam en type zijn helaas niet ( meer ) af te lezen.

<sup>4</sup> Ter illustratie : met de hoogste zuigersnelheid komt de vultijd op circa 8 s te liggen !!

<sup>5</sup> Een geregistreerde druk vlak boven de matrijshouder van circa 600 bar is niet ongewoon.



Verder blijkt van de zgn. 'short-shots' producten dat de ontstane stromingsfronten ( over de productbreedte ) verre van parallel zijn, hetgeen met het oog op modelvorming zeer ongewenst zijn.

Zoals reeds is vermeld worden er met de gemodificeerde rheometer uitsluitend polystyreen spuitgietsproducten vervaardigd. Deze producten zijn alle veel minder doorzichtig dan de producten uit de Arburg spuitgietsmachine.

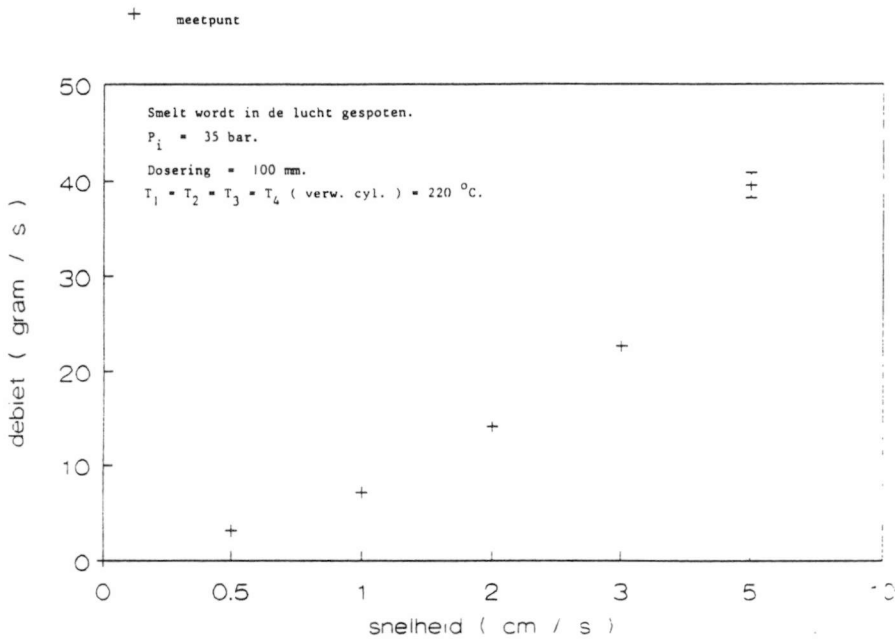
Het werken met de gemodificeerde rheometer moet tenslotte na tweeënhalve maand experimenteren worden afgebroken, en wel om de volgende redenen :

- De frequentie-omvormer raakt buiten gebruik, en wordt niet meer gerepareerd. [ 34 ].

Door verlies van de frequentie-omvormer kan slechts met zeer lage snelheden worden gewerkt, hetgeen ( uit praktische overwegingen ) zeer ongunstig is.

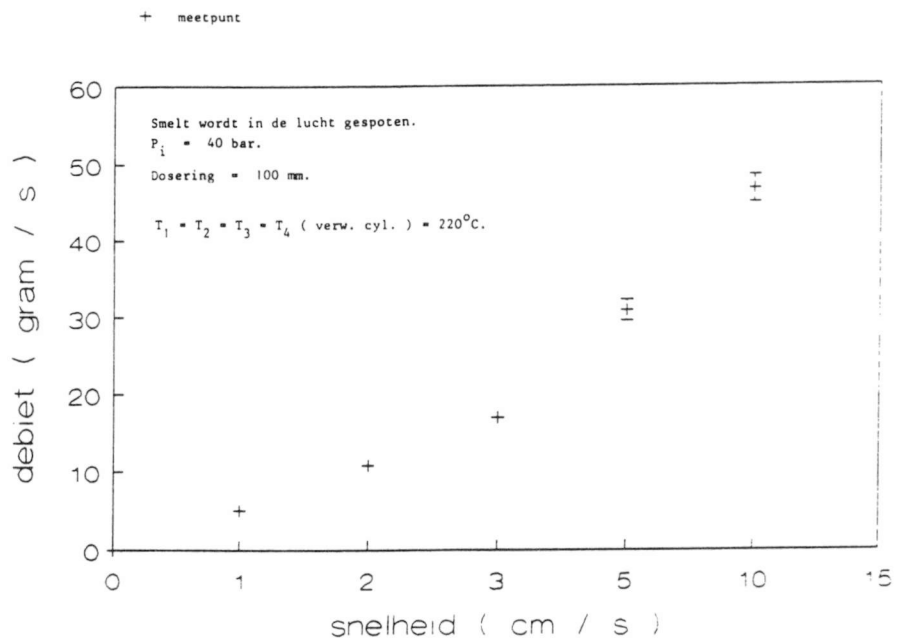
- De matrijs-houder brokkelt op een gegeven moment (letterlijk) af. Een ( betere ) vervanging is niet snel te realiseren.

## Debietmetingen Polystyreen PS N3000



Figuur 4.1.a. Debietmetingen aan de Arburg spuitgietmachine.  
 Materiaal : polystyreen PS N3000.

## Debietmetingen HDPE Hostalen GA 7260



Figuur 4.1.b. Debietmetingen aan de Arburg spuitgietmachine.  
 Materiaal : polyetheen HDPE GA 7260.

#### 4.2.4. Spuitgieten met de Arburg spuitgietmachine

##### 4.2.4.1. Apparatuur

Na het buiten gebruik raken van de rheometer wordt er besloten om de spuitgietexperimenten te vervolgen op de Arburg 221 U spuitgietmachine.

Een uitvoerige beschrijving van de apparatuur wordt gegeven in [ 28 ]

Deze spuitgietmachine is voorzien van een zogenaamde ASPM controle eenheid.

Er is verder gekozen voor een basismatrijs met inzetstukken van 122 x 122 x 40 mm. De inzetstukken worden uitgevoerd met vijf parallelle koelkanalen. De matrijsholte is rechthoekig, met een afmeting van 100 x 50 x 2 mm, en heeft bovendien een filmaanspuiting.

In bijlage 5 wordt een tekening van de matrijsholte gegeven.

##### 4.2.4.2. Werkwijze

Er wordt hier gewerkt volgens procedures zoals zijn beschreven in de 'ASPM bedieningshandleiding' [ 27 ]. Eén van de belangrijkste doelstellingen van de procedures is om de matrijsholte ( met strakke producten ) vol te krijgen.

Met een ASPM controle-eenheid kunnen ( onder andere ) de ( hydraulische ) injectiedruk, nadruk, injectiesnelheid en smeltdosering worden ingesteld.

Er kan tijdens het onderzoek slechts worden gewerkt met plaatsafhankelijke nadrukomschakeling.

De temperatuur van de cylinder ( waar de polymeergranulaat gesmolten wordt ) wordt op een viertal plaatsen gemeten. De gemeten waarden worden rechtstreeks in de verwarmingsregelaars verwerkt, en kunnen niet worden afgelezen.

Het debiet van de uitstromende polymeersmelt wordt voor een aantal (ingestelde) injectiesnelheden gemeten. De gevolgde werkwijze wordt beschreven in bijlage 6. De resultaten worden gegeven in figuur 4.1.

Tijdens het experiment worden de volgende parameters gevarieerd :

\* Injectiesnelheid.

\* Matrijswandtemperatuur.

\* Er wordt ook gespoten in gevallen waarin de matrijsholte éénzijdig dan wel tweezijdig bedekt wordt met een warmteremmende laag.

(Door bedekking met een warmteremmende laag wordt de matrijsholte diepte minder dan 2 mm).

De matrijswandtemperatuur<sup>6</sup> wordt gevarieërd door water met een bepaalde temperatuur door de koelkanalen te leiden. Het water wordt op temperatuur gebracht met behulp van een verwarmingskast.<sup>7</sup> De matrijswandtemperatuur wordt 'off-line' gemeten met een digitale thermometer. ( Naam en type van de thermometer zijn ook hier niet meer leesbaar ).

Tijdens het onderzoek is het niet mogelijk gebleken de matrijswandtemperatuur naar dezelfde waarde te brengen als de watertemperatuur.

Een overzicht van de experimentele parameters wordt gegeven in tabel 4.5.

In het algemeen is het gelukt om met deze apparatuur de matrijsholte met strakke producten 'vol' te krijgen.

Van de zgn. 'short-shots' producten blijkt verder dat de ontstane stromingsfronten hier nagenoeg parallel zijn.

De hier gespoten polystyreen producten zijn veel doorzichtiger dan de producten uit de gemodificeerde rheometer.

Ten aanzien van de reproduceerbaarheid van de producten kent de gebruikte spuitgietmachine twee 'beperkingen' :

- Er kan slechts met zgn. plaatsafhankelijke nadrukomschakeling worden gewerkt.

(Uit de ASPM handleiding [ 27 ] is gebleken dat met deze omschakeling de reproduceerbaarheid het laagst is !)

- In de periode dat er gewerkt wordt met deze apparatuur, kan het drukverloop in de matrijsholte ( zijnde een belangrijke indicator voor reproduceerbaarheid ) niet worden geregistreerd.

De met deze apparatuur verkregen spuitgietproducten worden op twee punten geïnspecteerd :

1. Visuele waarneming<sup>8</sup> tussen twee gekruiste polarisatoren. (Alleen voor polystyreen spuitgietproducten).

Hier kunnen onvolkomenheden zoals naadlijnen goed zichtbaar zijn.

---

<sup>6</sup> Aangenomen wordt dat de beide matrijshelften gelijke temperaturen hebben.

<sup>7</sup> Fabrikant is niet bekend.

<sup>8</sup> Er zijn een aantal foto's gemaakt van producten tussen twee gekruiste polarisatoren ( bijlage 9 ).

Tabel 4.5.a. Overzicht van de experimentele condities bij het spuitgieten.  
Arburg spuitgietmachine.  
Materiaal : polystyreen PS N3000.  
Zonder warmteremmende laag.

Algemeen Nadrukomschakeling : plaatsafhankelijk.  
Toestand knop  $b_{26} = 11,85$  cm.  
 $t_{\text{nadruk}} = 8$  s.  
 $t_{\text{koel}} = 25$  s.  
Insteltemperaturen van verwarmingsmantels  $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = 220$  °C.  
ASPM regelaar :  
 $P_1 = 35$  bar.  
 $P_n = 25$  bar.  
Dosering = 62 mm.

snelheid $v_1$ (cm/s)	koelwater doorgeleid (ja/nee)	$T_{\text{water}}$	$T_{\text{matrijs}}$	geanalyseerde monster
3	nee	-	28 °C	296,299
3	ja	70 °C	65 °C	380,381, 382
7	nee	-	28 °C	301,302
7	ja	70 °C	65 °C	385,386
10	nee	-	28 °C	311,312
10	ja	70 °C	65 °C	390,391

Tabel 4.5.b. Overzicht van de experimentele condities bij het spuitgieten.  
Arburg spuitgietmachine.  
Materiaal : polystyreen PS N3000.  
Met warmteremmende laag.

Algemeen Nadrukomschakeling : plaatsafhankelijk.  
Toestand knop  $b_{26} = 11,85$  cm.  
 $t_{\text{nadruk}} = 8$  s.  
 $t_{\text{koel}} = 25$  s.  
Insteltemperaturen van de verwarmingsmantels  $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = 220$  °C.  
ASPM regelaar :  
 $P_1 = 35$  bar.  
 $P_n = 25$  bar.  
Dosering = 62 mm.

snelheid $v_1$ (cm/s)	koelwater doorgeleid (ja/nee)	$T_{\text{water}}$	$T_{\text{matrijs}}$	bedekking (éénzijdig /tweezijdig)	geanalyseerde monster
3	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 50 µm laag	-
7	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 50 µm laag	717, 718
10	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 50 µm laag	720, 722
3	nee	-	niet gemeten	tweezijdig, 50 µm laag	597, 598
7	nee	-	niet gemeten	tweezijdig, 50 µm laag	601, 602
10	nee	-	niet gemeten	tweezijdig, 50 µm laag	-
3	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 100 µm laag	-
7	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 100 µm laag	717, 718
10	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 100 µm laag	720, 721

Tabel 4.5.c. Overzicht van de experimentele condities bij het spuitgieten.  
Arburg spuitgietmachine.  
Materiaal : HDPE GA 7260.  
Zonder warmteremmende laag.

Algemeen Nadrukomschakeling : plaatsafhankelijk.  
Toestand knop  $b_{26} = 11,80$  cm.  
 $t_{\text{nadruk}} = 8$  s.  
 $t_{\text{koel}} = 25$  s.  
Insteltemperaturen van verwarmingsmantels  $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = 220$  °C.  
ASPM regelaar :  
 $P_1 = 40$  bar.  
 $P_n = 25$  bar.  
Dosering = 62 mm.

snelheid $v_1$ (cm/s)	koelwater doorgeleid (ja/nee)	$T_{\text{water}}$	$T_{\text{matrijs}}$	geanalyseerde monster
3	nee	-	28 °C	461, 462
3	ja	70 °C	65 °C	476, 477
7	nee	-	28 °C	466, 467
7	ja	70 °C	65 °C	481, 482
10	nee	-	28 °C	471, 472
10	ja	70 °C	65 °C	486, 487

Tabel 4.5.d. Overzicht van de experimentele condities bij het spuitgieten.  
Arburg spuitgietmachine.  
Materiaal : HDPE GA 7260.  
Met warmteremmende laag.

Algemeen Nadrukomschakeling : plaatsafhankelijk.  
Toestand knop  $b_{26} = 11,80$  cm.  
 $t_{\text{nadruk}} = 8$  s.  
 $t_{\text{koel}} = 25$  s.  
Insteltemperaturen van de verwarmingsmantels  $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = 220$  °C.  
ASPM regelaar :  
 $P_1 = 40$  bar.  
 $P_n = 25$  bar.  
Dosering = 62 mm.

snelheid $v_1$ (cm/s)	koelwater doorgeleid (ja/nee)	$T_{\text{water}}$	$T_{\text{matrijs}}$	bedekking (éénzijdig /tweezijdig)	monster
3	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 50 µm laag	710, 711
7	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 50 µm laag	715, 716
10	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 50 µm laag	721, 722
3	nee	-	niet gemeten	tweezijdig, 50 µm laag	621, 622
7	nee	-	niet gemeten	tweezijdig, 50 µm laag	626, 627
10	nee	-	niet gemeten	tweezijdig, 50 µm laag	631, 632
3	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 100 µm laag	516, 517
7	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 100 µm laag	521, 522
10	nee	-	28 °C (onb. kant)	éénzijdig, 100 µm laag	526, 527

2. Gewicht.

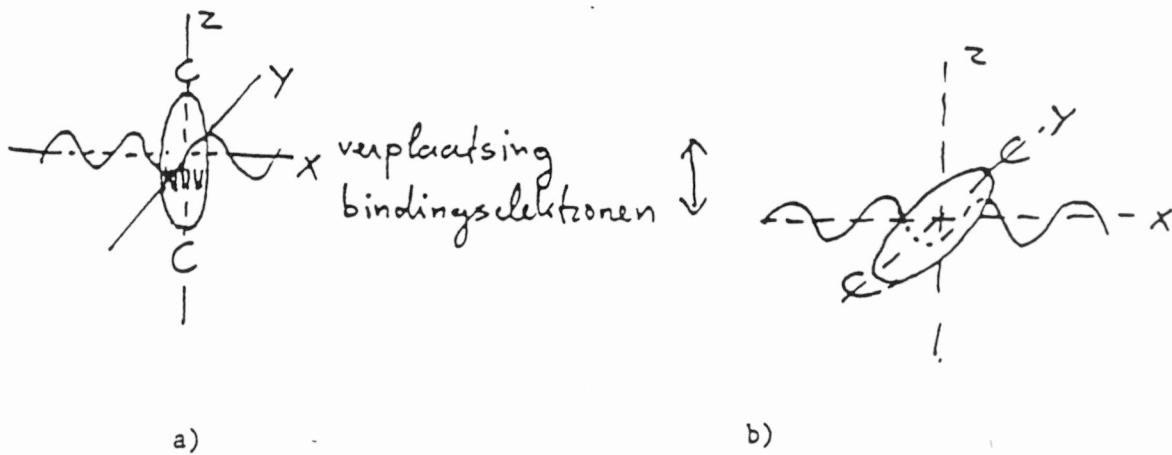
(Zowel voor polystyreen als polyethyleen).

Hiervoor wordt een Sartorius weegschaal <sup>9</sup> gebruikt.

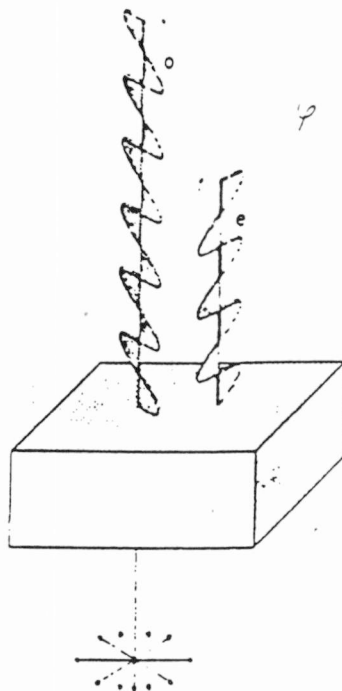
Van een serie experimenten ( bestaande uit proeven waarbij de instelgrootheden constant gehouden worden ) wordt het gemiddelde gewicht van tien producten bepaald. Aan de hand hiervan worden de producten geselecteerd. Een product met een gewichtsafwijking van meer dan 1,5 % wordt niet bewaard.

---

<sup>9</sup> Type niet bekend. Werkgebied 0,1 mg - 110 g.



Figuur 4.2. Interactie van lichtgolf met bindings-  
electronen ( zie tekst ).



Figuur 4.3.  
Splitsing van lichtstraal  
in twee deelstralen  
( zie tekst ).

o = "ordentliche" straal  
e = "auserordentliche" straal

#### 4.3. Analyse methoden

Tijdens het onderzoek worden twee verschillende metingen verricht aan de spuitgietsproducten :

1. Dubbelbrekingsbepaling aan de polystyreen spuitgietsproducten.
2. Stollaagdiktemetingen aan de polyethyleen spuitgietsproducten.

##### 4.3.1. Dubbelbreking

###### 4.3.1.1. Inleiding

Tijdens het onderzoek wordt er vanuitgegaan dat de dubbelbreking een kwantitatieve maat is voor moleculaire oriëntatie en dat het dubbelbrekingsverloop het oriëntatieverloop volgt.

Beargumentering voor deze uitgangspunten is bijvoorbeeld gegeven in literatuur [ 19 ].

Het meetprincipe voor de dubbelbrekingsbepaling berust op het feit dat ketensegmenten een verschillende polariseerbaarheid bezitten voor de richting parallel aan en loodrecht op de segment-as.

In geval van een C - C binding in een polymeerhoofdketen kan de interactie van een lichtgolf met de bindingselectronen als volgt worden voorgesteld : figuur 4.2.

( De hier geschetste situatie is sterk vereenvoudigd; in werkelijkheid dragen alle groepen en bindingen in één ketensegment bij aan de polariseerbaarheid ! ).

In figuur a) is te zien dat de electronen in hetzelfde vlak bewegen waarin zich ook de lichtgolf voortbeweegt : er treedt dan veel interactie op.

In figuur b) beweegt de lichtgolf in een ander vlak dan waarin zich de electronen kunnen bevinden : er treedt nauwelijks interactie op.

De interactie van lichtgolven met electronen heeft tot gevolg dat de golven worden afgeremd. In situatie a) is meer interactie en dus meer afremming; de brekingsindex is groter dan in situatie b) waarin minder interactie en dus minder afremming optreedt.

Dit heeft tot gevolg dat elke lichtstraal die door een georiënteerd preparaat valt wordt opgesplitst in twee deelstralen : één deelstraal gaat rechtdoor met brekingsindex  $n_1$ , terwijl de tweede deelstraal in de ruimte wordt verplaatst alsmede de trillingsrichting die nu loodrecht op de oorspronkelijke trillingsrichting staat met brekingsindex  $n_2$ . ( Figuur 4.3., uit [19] ).

Als nu een dubbelbrekend materiaal tussen twee gekruiste polarisatoren wordt gelegd, dan worden bij toepassing van wit licht kleur(verschuiving)en zichtbaar.



De kleurverschuivingen corresponderen met weglengteverschil(len) veroorzaakt door het verschil in brekingsindices, en kunnen kwantitatief worden bepaald met bijvoorbeeld een compensator.

Bepaling van dubbelbreking als maat voor moleculaire oriëntatie in spuitgietproducten kent een aantal problemen [ 19 ]. Eén van de belangrijkste is het feit dat inwendig spanning ook een bijdrage levert aan de dubbelbreking.

Voor polystyreen spuitgietproducten is de bijdrage van inwendige spanning aan de dubbelbreking een orde grootte kleiner dan die van moleculaire oriëntatie [ 2, 15, 16 ].

In de literatuur worden tenslotte twee manieren genoemd waarop inwendige spanning in het gemeten preparaat ( gedeeltelijk ) kan worden verwijderd :

\* Door 'annealing' : het gedurende enige tijd verwarmen vlak onder de glasovergangstemperatuur en vervolgens langzaam afkoelen tot kamertemperatuur.

\* De inwendige spanning wordt ook geacht te verdwijnen bij het vrijmaken van een stuk dun materiaal uit het product. Een dunne microtoom preparaat zou dus geen inwendige spanningen meer bezitten [ 20 ].

#### 4.3.1.2. De compensatie - methode

Tijdens het onderzoek wordt de dubbelbreking bepaald via de zogenaamde compensatie - methode.

Bij deze methode staan de polarisator en analysator loodrecht op elkaar, en maken ze ieder een hoek van  $45^{\circ}$  met de (gemiddelde) oriëntatie - richting van het te meten preparaat.

Hier wordt het door het ( georiënteerde ) preparaat veroorzaakte weglengteverschil teniet gedaan door een precies evengroot tegengesteld weglengteverschil aan te brengen met een compensator. De compensator wordt bij een meting verdraaid zodanig dat de som van weglengteverschillen door preparaat én compensator nul is : een zwarte lijn wordt dan waargenomen.

Voor de gebruikte Ehringhaus compensator wordt de hoekverdraaiing als volgt gerelateerd met het weglengteverschil [ 29 ] :

$$\varphi = \sqrt{\epsilon^2 - \sin^2(i)} - \frac{\epsilon}{\omega} \sqrt{\omega^2 - \sin^2(i)} \quad (4.1)$$

waar

$\varphi$  = het weglengteverschil ( nm ).

$i$  = de hoekverdraaiing ( graden ).

Voor de constanten  $\varepsilon$  en  $\omega$  worden de volgende waarden genomen [29]:

$\varepsilon$  = constante = 1,555339.

$\omega$  = constante = 1,546168.

Voor de dubbelbreking  $|\Delta n|$  geldt in het algemeen [ 2 ] :

$$|\Delta n| = \frac{\varphi}{H} \quad ( 4.2 )$$

waar

$|\Delta n|$  : de absolute dubbelbreking.

$\varphi$  : het weglengteverschil ( m ).

$H$  : de preparaatdikte ( m ).

Tijdens het onderzoek wordt het verloop van dubbelbreking  $|\Delta n_{xz}|$  bepaald, en wel om de volgende redenen :

- Er wordt vanuitgegaan dat tijdens het matrijsvullen de optredende stromingsfronten ( over de y - richting ) parallel zijn.
- Hierdoor komen afschuifeffecten ( en dus oriëntaties ) in eerste instantie in de xz-doorsnede tot uiting.

Tabel 4.6. Wigvormig preparaat vs. microtoom coupes in dubbelbrekingsmetingen.

wigvormige preparaat	microtoom coupe
<p>1. Gevolgen van voorbereiding zijn enigzins op te vangen. ( Door polijsten ).</p> <p>2. Er kan <u>praktisch</u> op meer gebiedjes / plaatsen worden gemeten.</p> <p>3. Het verkregen weglengteverschil-curve <math>\varphi_{xy}</math> moet worden gedifferentieerd. ( sterke doorwerking van de eventuele fouten ).</p> <p>4. Problemen bij annealing ( geen constante dikte geen gelijkmatige verwarming ).</p>	<p>1. Gevolgen van het microtomeren is nauwelijks op te vangen.</p> <p>2. De hoeveelheid meetgebiedjes wordt beperkt door breedte van het preparaat.</p> <p>3. Er hoeft niet te worden gedifferentieerd.</p> <p>4. Annealing is waarschijnlijk niet nodig. ( Coupes zouden geen inwendige spanning meer bezitten ).</p>

#### 4.3.1.3. Apparatuur

De dubbelbrekingsbepaling worden gedaan onder een Leitz-Wetzlar polarisatie microscoop<sup>10</sup> voorzien van een Ehringhaus compensator.

Van de gebruikte Ehringhaus compensator kan de hoekverdraaiing (op 0,1 graden nauwkeurig) worden afgelezen.

( De compensator wordt in het algemeen verdraaid totdat onder de microscoop een zwarte lijn door het te meten gebiedje gaat ). Uit deze hoekverdraaiing kan de dubbelbreking  $|\Delta n|$  worden afgeleid. ( Zie paragraaf 4.3.1.2 ).

Het te meten gebiedje op het preparaat ( circa  $5 \mu\text{m}^2$  ) wordt vastgelegd middels een op de oculair aanwezig kruis.

De ( horizontale ) ligging van het gebiedje kan ( op 0,1 mm nauwkeurig ) worden afgelezen van een op de microscooptafel bevestigde meetlat.

#### 4.3.1.4. Werkwijze

De polystyreen spuitgietproducten worden na verwerking eerst één week bewaard voordat ze worden geanalyseerd.

De metingen worden gedaan zonder dat de preparaten vooraf aan 'annealing' worden onderworpen, en wel om de volgende redenen :

\* De verwarmde preparaten blijken niet meer lichtdoorlatend te zijn; aan niet lichtdoorlatend preparaten kunnen geen metingen worden gedaan.

(Volgens de materiaalfabrikant komt dit vanwege de aan het polymeer toegevoegde weekmaker).

\* Het is bovendien praktisch zeer moeilijk om een preparaat gelijkmatig te verwarmen. ( Dit geldt in het bijzonder voor een wigvormig preparaat dat geen constante dikte heeft ).

Tijdens het onderzoek wordt het verloop van dubbelbreking  $|\Delta n_{xz}|$  in de 'dikte' ( z - ) richting bepaald.

Er wordt met twee verschillende preparaten gewerkt :

a. Microtoom coupes met een dikte van ca.  $30 \mu\text{m}$ .

b. Wigvormige preparaten.

In tabel 4.6. worden voor- en nadelen van elke soort preparaat vermeld.

---

<sup>10</sup> Serie nummer microscoop 575171

Tabel 4.7. Lijst van polystyreen spuitgietsproducten vanwaar de gemaakte microtoom coupes afkomstig zijn.

Algemeen De producten zijn gespoten met de gemodificeerde rheometer.

monster (product) nr.	zuiger- stand	debiet (g/s)	T matrijs	opm.
45, 46	12 (met freq. omv.)	3,50	21 °C	helemaal gevulde producten
57, 58	idem		40 °C	idem
54, 56	idem		50 °C	idem
49, 50	idem		60 °C	idem
52, 53	idem		70 °C	idem

ad. a.

### Microtoom coupes

Op een aantal plaatsen van het polystyreen spuitgietproduct (figuur 4.4. ) worden rechthoekige stukjes afgezaagd.

Uit de rechthoekige stukjes worden zeer dunne laagjes ( coupes ) van ca. 30  $\mu\text{m}$  weggehaald met een microtoom apparaat van Reichert Jung model 2040.

Ligging van de weggehaalde laagjes in het (oorspronkelijke) spuitgietproduct wordt ook aangegeven in figuur 4.4.

Een belangrijke motivering bij het maken van de coupes schuilt in de aanname dat een dun laagje preparaat geen inwendige spanning meer bezit.

Tabel 4.7. geeft een lijst van de spuitgietproducten vanwaar de gemaakte preparaten afkomstig zijn.

De coupe wordt op een preparaatglas 'vastgeplakt' met canada balsam, en vervolgens bedekt met een dekglas.

Het geheel wordt onder een polarisatie microscoop van Leitz-Wetzlar gebracht. De vergroting is 250 x .

Het weglengteverschil wordt bepaald op verschillende gebiedjes langs de breedte van het preparaat <sup>11</sup>.

Er geldt namelijk :

$$|\Delta n_{xz}| = \frac{\varphi_{xz}}{h} \quad (4.3)$$

waar

$|\Delta n_{xz}|$  = de absolute dubbelbreking in de xz-doorsnede.

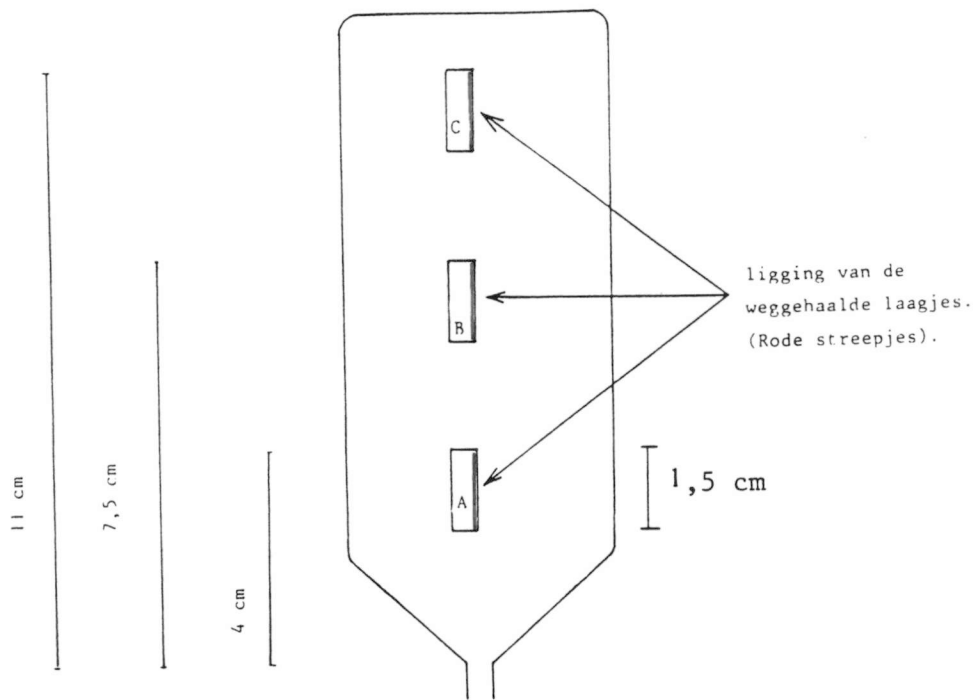
$\varphi_{xz}$  = het weglengteverschil in de xz-doorsnede ( m ).

h = de dikte van het preparaat ( m ).

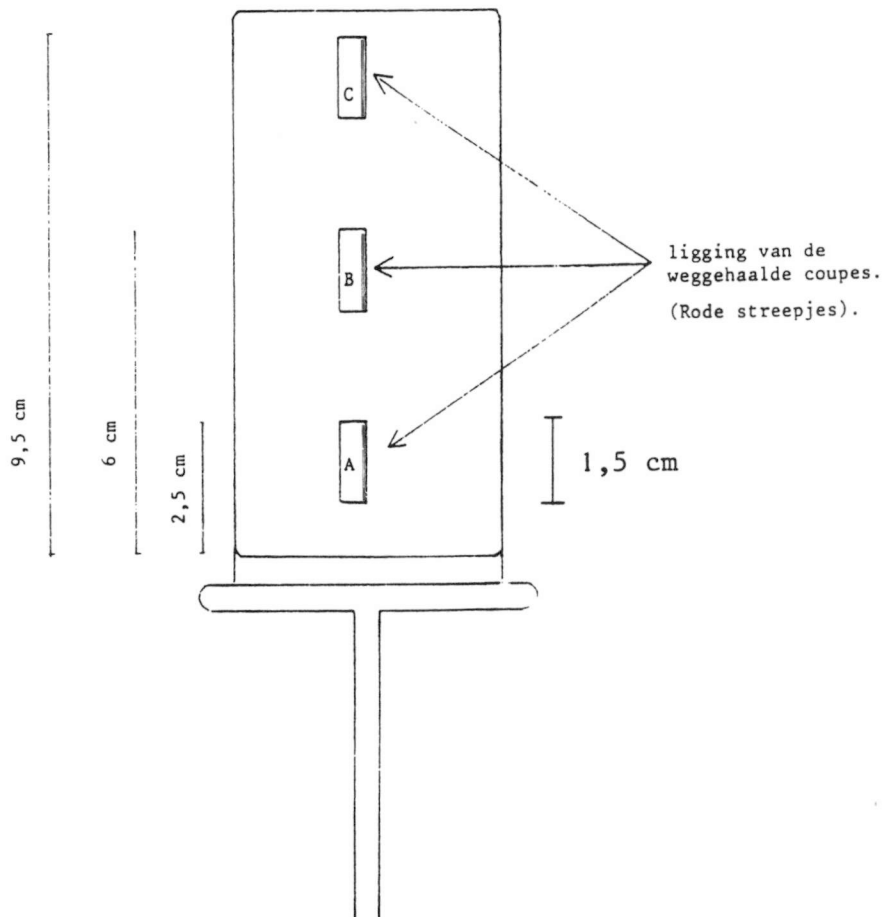
Bij de metingen wordt er gewerkt volgens de standaardmethoden van de gebruikte apparatuur [ 29 ].

---

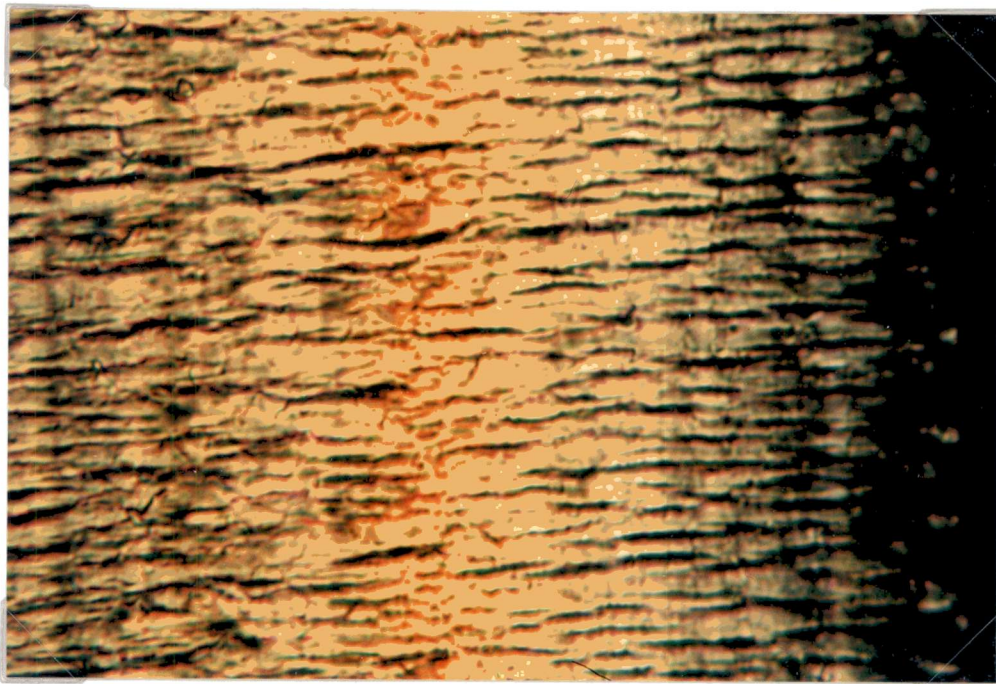
<sup>11</sup> 'Breedte' van het preparaat komt overeen met 'dikte' van het ( oorspronkelijke ) spuitgietproduct !



Figuur 4.4.a. Ligging van de microtoom coupes in het oorspronkelijke spuitgietproduct. ( Gemodificeerde rheometer ).



Figuur 4.4.b. Ligging van de microtoom coupes in het oorspronkelijke spuitgietproduct. ( Arburg spuitgietmachine ).



Het geel streepje komt vanwege  
onregelmatigheden / 'fouten' in  
het (microtoom) mes.

Figuur 4.5. Foto van een polystyreen coupe onder de ( polarisatie )  
microscop.

Monster nummer : 50 A ( afkomstig van de gemodificeerde  
rheometer ).

( hoogste snelheid ; met freq. omv. ;  $T_{\text{matrijs}} = 60^{\circ}\text{C}$  ).

Opname vergroting : 131,25 x.



Tabel 4.8. Lijst van polystyreen spuitgietproducten vanwaar de gemaakte wigvormige preparaten afkomstig zijn

monster nummer	snelheid $v_1$ (cm/s)	water doorgeleid (ja/nee)	T water	T matrijs	opm.
296, 299	3	nee	-	28 °C	zonder laag
380, 382	3	ja	70 °C	65 °C	zonder laag
597, 598	3	nee	-	niet gemeten	0,05 mm laag aan beide kanten
538, 539	3	nee		28 °C (onb. kant)	0,1 mm laag aan één kant
301, 302	7	nee		28 °C	zonder laag
385, 386	7	ja	70 °C	65 °C	zonder laag
717, 718	7	nee	-	28 °C (onb. kant)	0,05 mm laag aan één kant
601, 602	7	nee	-	niet gemeten	0,05 mm laag aan beide kanten
552, 553	7	nee	-	28 °C (onb. kant)	0,1 mm laag aan één kant
311, 312	10	nee	-	28 °C	zonder laag
390, 392	10	ja	70 °C	65 °C	zonder laag

Voortzetting van tabel 4.8.

720, 721	10	nee	-	28 °C (onb. kant)	0,05 mm laag aan één kant
545, 546	10	nee	-	28 °C (onb. kant)	0,1 mm laag aan één kant

Toelichting : onb. kant = onbedekte kant.

De metingen blijken erg moeizaam te verlopen : alle gemaakte preparaten vertonen veel rimpels ( figuur 4.5. ) waardoor bij verdraaiing van de compensator als het ware een zwart beeld over het te meten gebiedje wordt 'uitgesmeerd'.  
Wanneer op het te meten gebiedje 'volledige compensatie' optreedt ( en dus wanneer met het draaien van de compensator moet worden gestopt ) is hier niet te zeggen.

ad. b.

#### Wigvormige preparaten

Hiertoe worden op een aantal plaatsen van het spuitgietsproduct (figuur 4.6. ) rechthoekige stukjes afgezaagd.  
De rechthoekige stukjes worden daarna afgefreesd tot wigvormige preparaten.

Het ( afgefreesde ) oppervlak van elk preparaat wordt glad gepolijst met polijstmiddel van 'perspex polish' nummer 1.

Tabel 4.8. geeft een lijst van de spuitgietsproducten vanwaar de gemeten wigvormige preparaten afkomstig zijn.

Voor het maken van wigvormige preparaten zijn er twee redenen aan te voeren :

- De gevolgen van voorbewerking zijn hier - mede door het polijsten - enigszins op te vangen.
- Daar de metingen worden gedaan langs het schuine oppervlak van het preparaat, kan er praktisch op meer gebiedjes / plaatsen worden gemeten dan (direct) langs de dikte van het product.

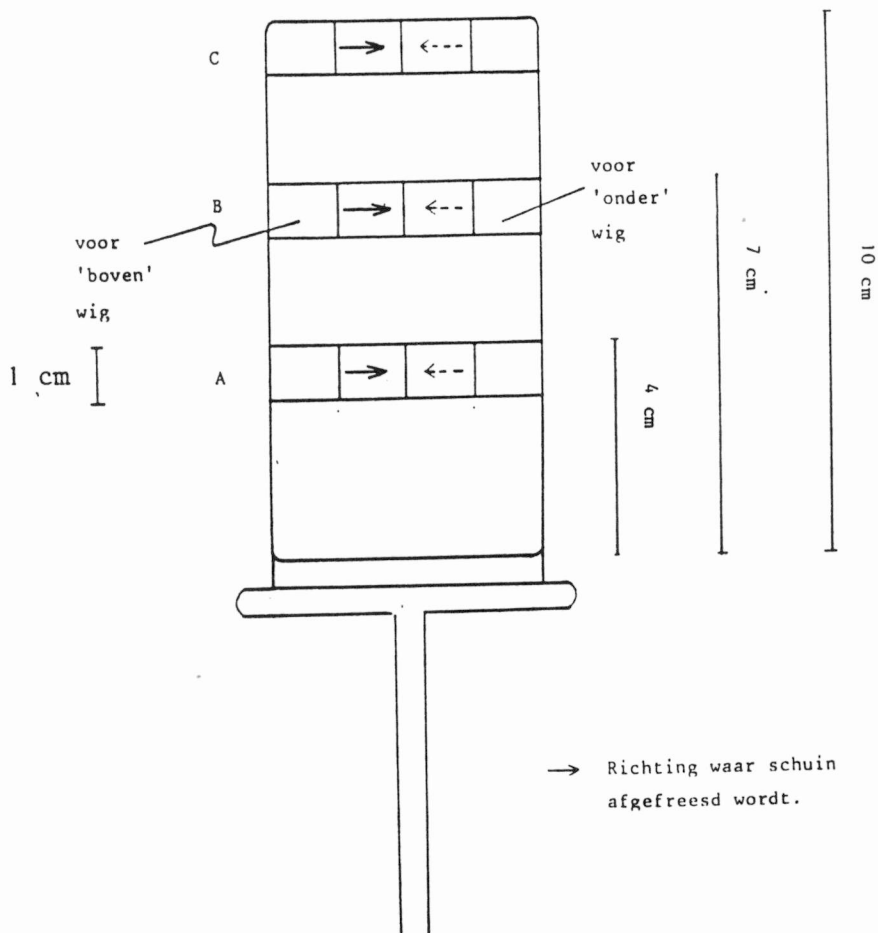
Het wigvormige preparaat wordt geplaatst in een meetcel, die gevuld is met cederhoutolie<sup>12</sup>. Het geheel wordt onder een Leitz-Wetzlar polarisatie microscoop gebracht. De gebruikte vergroting is 100 x .

Het weglengteverschil wordt bepaald op verschillende gebiedjes langs het schuine oppervlak van het wigvormige preparaat.  
( Door de te meten plaatsen / gebiedjes langs het schuine oppervlak te kiezen, wordt er in feite dus gemeten voor verschillende diktes )

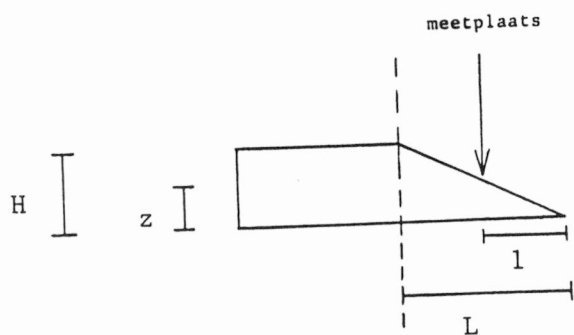
---

<sup>12</sup> Brekingsindex van de gebruikte cederhoutolie is circa 1,5169 <sup>22</sup> .

Polystyreen heeft een brekingsindex van circa 1,59 <sup>20</sup> [ 35 ].



Figuur 4.6. Ligging van de wigvormige preparaten in het oorspronkelijke spuitgietproduct. ( Arburg spuitgietmachine ).



Figuur 4.7. Een wigvormig preparaat. ( Schematisch ).

Uit de verkregen weglengteverschilcurve  $\varphi_{xy}$  kan de dubbelbrekingsprofiel  $|\Delta n_{xz}(z)|$  worden afgeleid :

( De afleiding van deze vergelijking wordt gegeven in bijlage 7 ).

$$|\Delta n_{xz}| \approx \frac{d\varphi_{xy}}{dz} \quad ( 4.4 )$$

waar

$|\Delta n_{xz}|$  = de absolute dubbelbreking in de xz-doorsnede.

$\varphi_{xy}$  = het weglengteverschil in de xy-doorsnede ( m ).

z = verticale ligging van het te meten gebiedje ( m ).

Voor het differentiëren wordt een eenvoudige programma ontwikkeld ( bijlage 8 ).

De verticale ligging z moet ( ! ) worden afgeleid uit de ( horizontale ) ligging van het te meten gebiedje ( figuur 4.7. ) :

$$z \approx \frac{l}{L} H \quad ( 4.5 )$$

waar

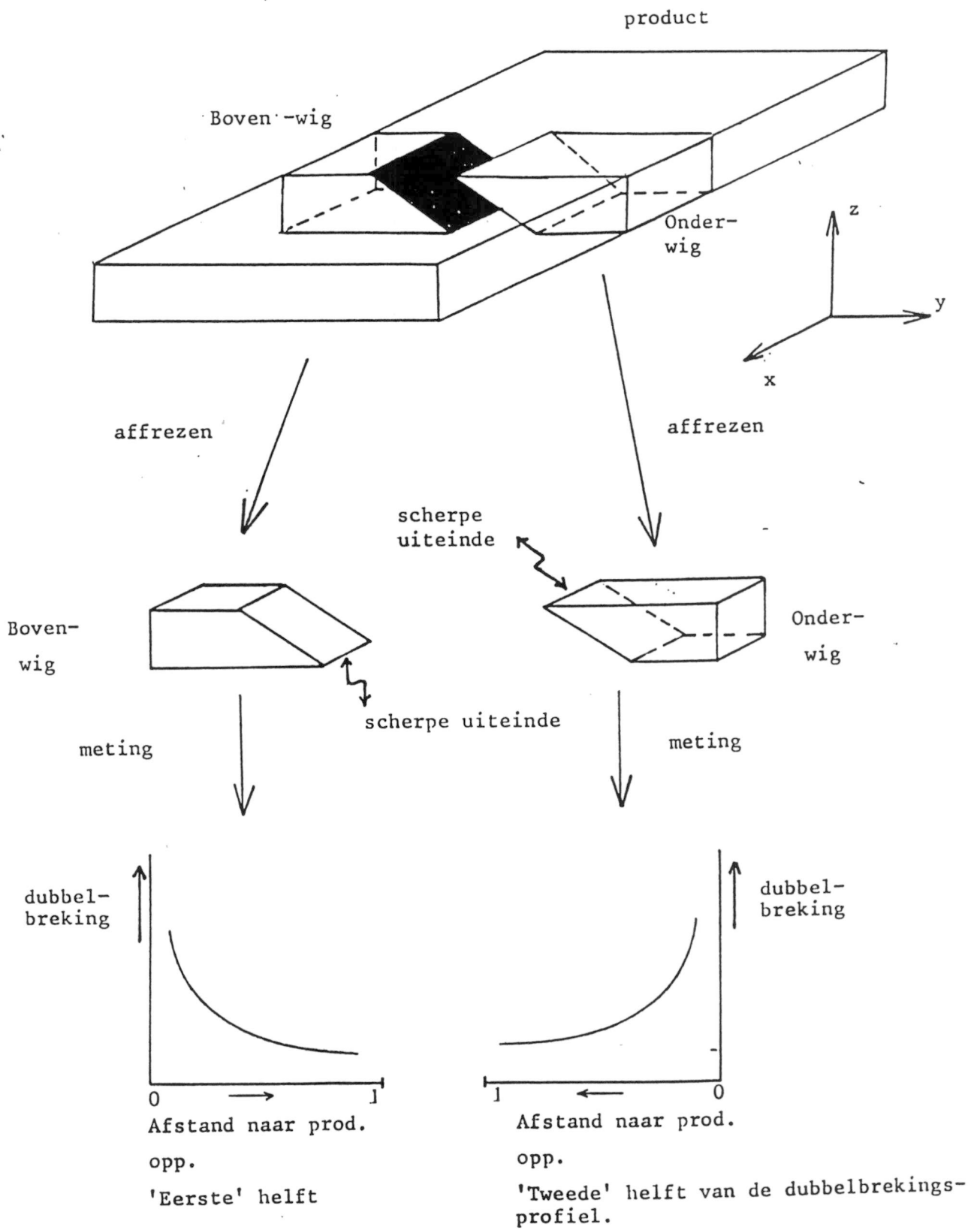
z = de verticale ligging van het te meten gebiedje ( m ).

l = de horizontale ligging van het te meten gebiedje ( m ).

L = de preparaatlengte ( m ).

H = de preparaatdikte ( m ).

Bij de metingen wordt er gewerkt volgens de standaardmethoden van de gebruikte apparatuur [ 29 ].



Figuur 4.8. Boven- en onder-wig ( schematisch ).

De metingen blijken slechts redelijk te verlopen :

- Bij verdraaiing van de compensator wordt in veel gevallen een vrij brede 'zwarte' band waargenomen. Binnen deze band is het ook nog gelijdelijke overgang van zwart naar zwart-grijs te zien. Eén en ander bemoeilijken een nauwkeurige bepaling van de hoekverdraaiing.

- De dubbelbrekingsprofiel voor de gehele productdikte kan niet van één wig worden verkregen.

In de buurt van 'het scherpe uiteinde' van het wigvormige preparaat kunnen namelijk - door onregelmatigheden op het (afgefreesde) oppervlak aldaar - geen goede metingen worden gedaan.

Daarom worden wiggem gemaakt waarvan de 'scherpe uiteinden' oorspronkelijk aan verschillende kanten van het spuitgietproduct liggen. De zo gemaakte wiggem worden met het woord 'boven' resp. 'onder' aangegeven ( figuur 4.8. ).

De metingen aan de 'boven' wig complementeert nu de metingen aan de 'onder' wig : van de 'boven' - resp. 'onder' - wig wordt de 'eerste' resp. 'tweede' helft van de dubbelbrekingsprofiel verkregen.

Op deze manier kan de dubbelbrekingsprofiel voor de gehele productdikte in kaart worden gebracht.

### 4.3.2 Stollaagmethode

#### 4.3.2.1. Inleiding

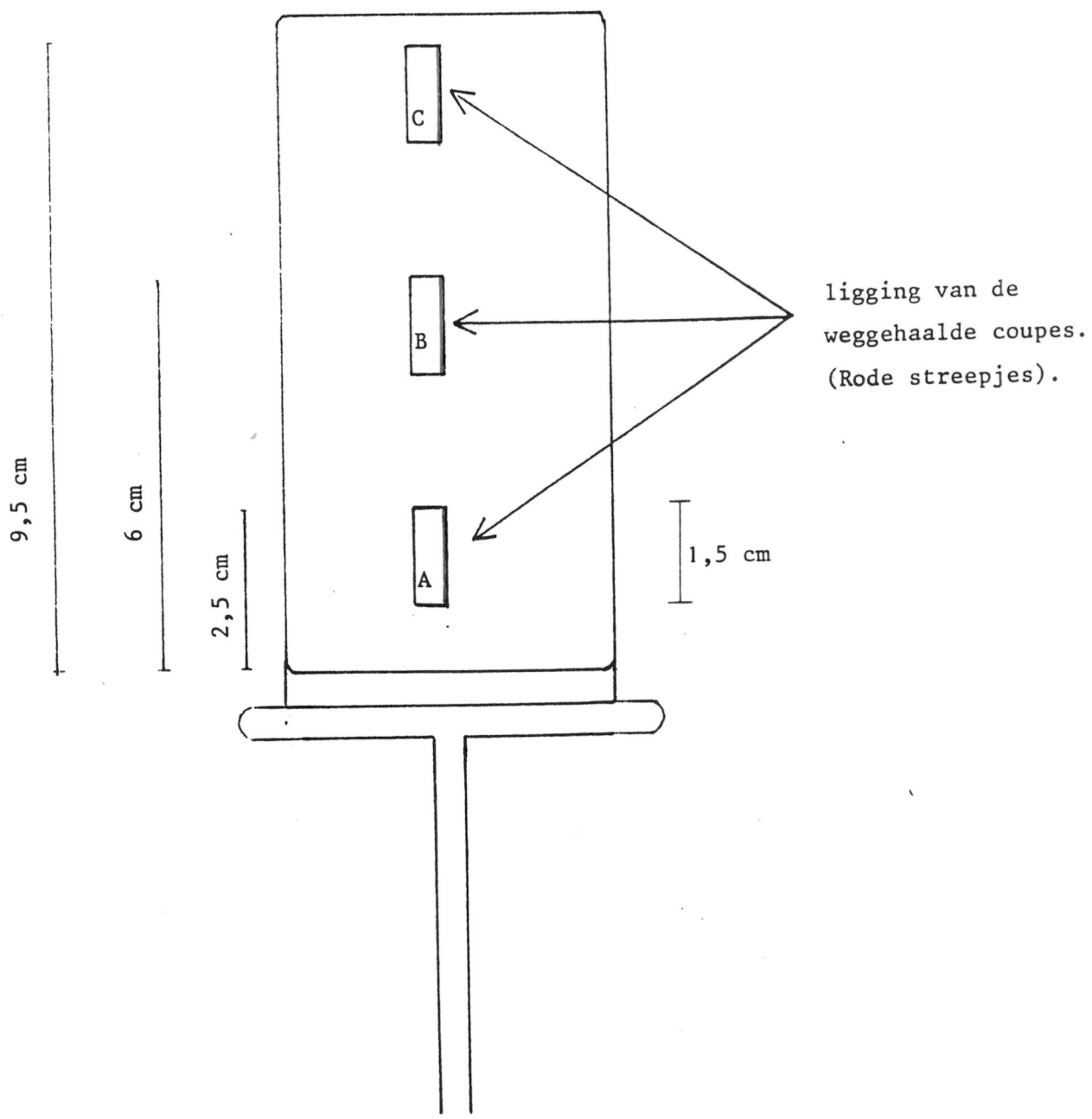
Deze methode berust op het feit dat bij hoge dichtheid polyethyleen (HDPE) de karakteristieke kristallisatietijd  $t_{\text{krist}}$  veel kleiner is dan de karakteristieke warmtediffusietijd  $t_{\text{diff}}$ . Hierdoor hoeft bij het modelleren van het afkoelproces geen rekening te worden gehouden met het kristallisatiegedrag van het polymeer.

Verder wordt bij deze methode gebruik gemaakt van het feit dat HDPE onder invloed van afschuifspanning in een ander kristaltype kristalliseert.

Aangezien deze kristaltypes verschillende optische eigenschappen bezitten, kan de grens tussen wel en geen stroming worden waargenomen.

In het eindproduct komt deze grens overeen met de positie van de gestolde laag op het moment van vullen. Met deze informatie kunnen de verschillende modellen die het temperatuurprofiel beschrijven getoetst worden.

Een uitvoerige behandeling van deze methode is gegeven door literatuur [ 20 ].



Figuur 4.9. Ligging van de microtoom coupes in het oorspronkelijke spuitgietproduct. ( Arburg spuitgietmachine ).



#### 4.3.2.2. Apparatuur en werkwijze

De stollaagdiktemetingen worden gedaan aan de polyethyleen spuitgietsproducten.

Hiertoe worden op een aantal plaatsen ( figuur 4.8. ) van het product eerst rechthoekige stukjes afgezaagd.

Uit deze stukjes worden zeer dunne laagjes ( coupes ) van ca. 30  $\mu\text{m}$  weggehaald met een microtoom apparaat van Reichert Jung model 2040.

De ligging van de weggehaalde laagjes in het (oorspronkelijke) spuitgietsproduct wordt ook aangegeven in figuur 4.9.

Tabel 4.9. geeft een lijst van de spuitgietsproducten vanwaar de gemaakte coupes afkomstig zijn.

(Zeer) dunne laagjes zijn hier noodzakelijk opdat de coupes onder microscoop nog enigzins lichtdoorlatend zijn.

De coupe wordt op een preparaatglas 'vastgeplakt' met canada balsam, en vervolgens bedekt met een dekglas.

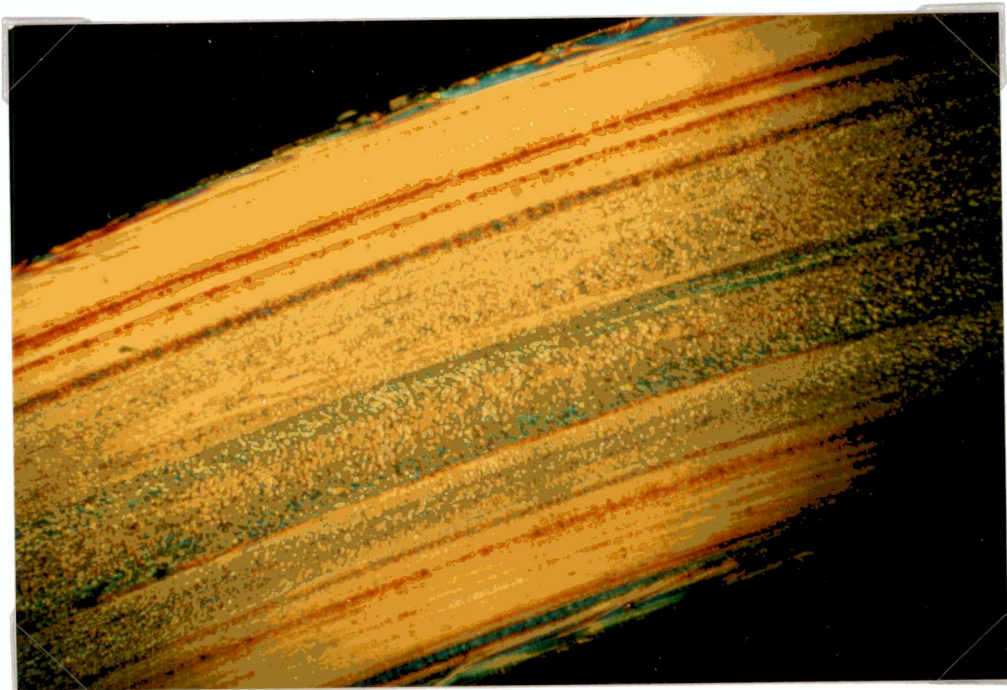
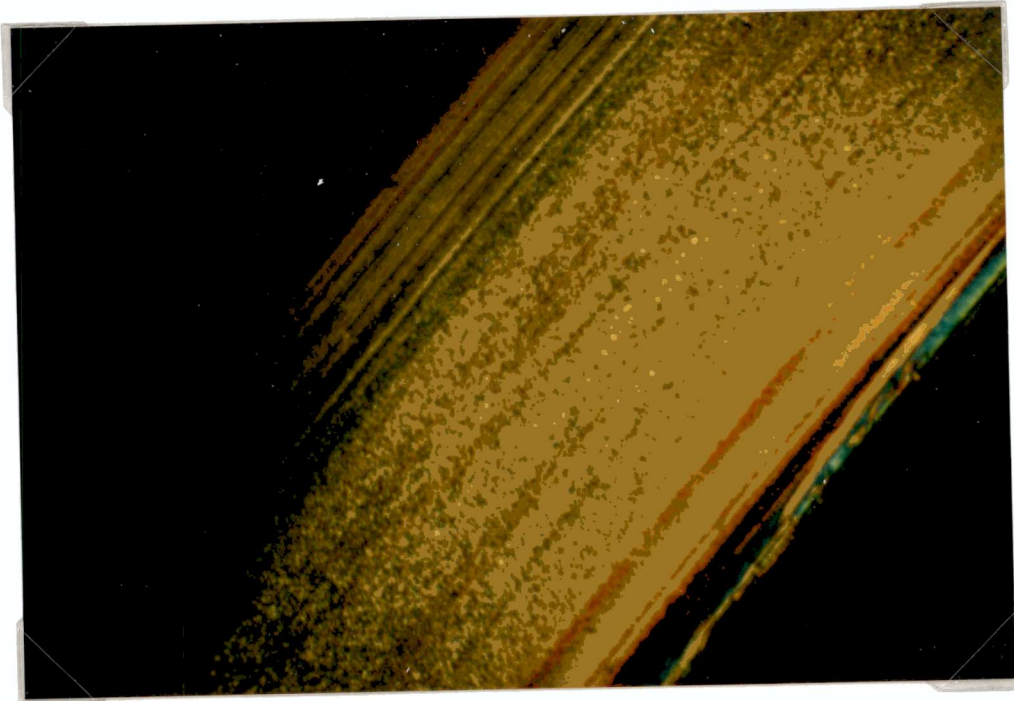
Het geheel wordt onder een polarisatie microscoop van Leitz-Wetzlar gebracht. De gebruikte vergrotingen zijn hier in principe 100 x en 250 x .

Het blijkt dat er geen metingen kunnen worden gedaan : de gemaakte coupes vertonen onder de microscoop geen duidelijke ( en zeker geen herkenbare ) 'patronen'.

De grenzen van de gestolde laag zijn daarom niet ( met zekerheid ) aan te geven.

De mogelijke oorzaak hiervan wordt 'per toeval' gevonden :

- Van één stuk product wordt een aantal coupes weggehaald.
- Voor elke coupe wordt telkens een ander stukje microtoom mes gebruikt.  
( De instellingen van het microtoom apparaat blijven verder ongewijzigd ).
- De zo van één stuk weggehaalde coupes blijken onder de microscoop onderling verschillende patronen te vertonen.  
(Figuur 4.10).
- Anderzijds is het niet waarschijnlijk dat iedere coupe van oorsprong een afzonderlijk patroon bezit.
- Daarom moet er worden geconcludeerd dat met het microtoom mes geen reproduceerbare coupes kunnen worden gemaakt.



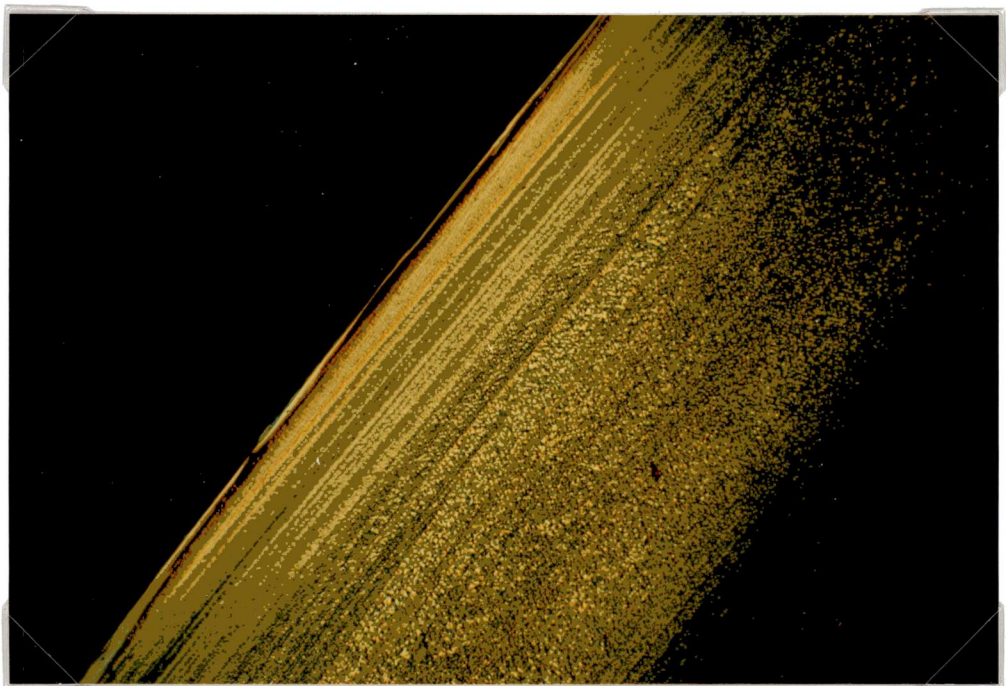
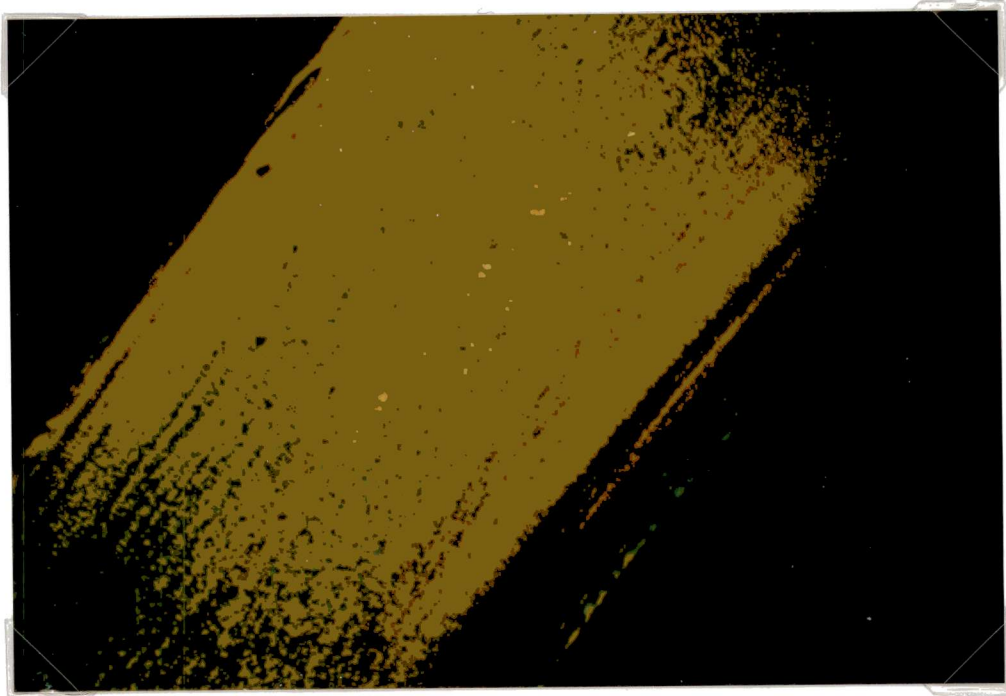
Figuur 4.10. Foto's van een aantal coupes onder de ( polarisatie )  
microscop.

De coupes zijn allen afkomstig van één stuk product,  
maar worden ieder op een ander 'stukje' mes weggehaald.

Opname vergroting : 42,5 x.

Monster nummer 632 B.

(  $v_i = 10 \text{ cm / s}$  ; 0,05 mm laag aan beide kanten ).



Figuur 4.10. Vervolg van vorige bladzijde.

## 5. RESULTATEN

### 5.1. Warmteremmende laag

Met de aangebrachte lagen worden proeven gedaan op de Arburg spuitgietsmachine.

De resultaten zijn als volgt :

a. Laag uit dispersie van 'teflon' in 1,1,1-trichloorethaan en 1,2,3-trichloorbenzeen.

Deze laag vertoont al na circa 15 spuitgietscycli duidelijke slijtage op het oppervlak.

b. 'Teflon' laag ( ex. Brunning Technical Finishes BV )

Wegens het buiten gebruik raken van de ASPM controle-eenheid, kunnen geen proeven met deze laag worden uitgevoerd.

c. 'Upilex' folie

De folies vertonen na meer dan 100 cycli nog geen waarneembare slijtage op het oppervlak.

Bovendien is de hechting aan het matrijsholteoppervlak goed.

Voor de spuitgietsexperimenten wordt doorgaans 'upilex' folie gebruikt.

## 5.2. Resultaten dubbelbrekingsbepaling

Er wordt met twee verschillende preparaten gewerkt :

- a. Microtoom coupes met een dikte van ca. 30  $\mu\text{m}$ .
- b. Wigvormige preparaten.

### 5.2.1. Microtoom coupes

De meetresultaten van de microtoom coupes worden hier niet gegeven, daar ze uiterst onnauwkeurig en allerminst voor conclusie(s) vatbaar zijn.

Tabel 5.1. (Relevante) procesparameters van producten (monsters)  
vermeld in figuur 5.1.a. en 5.1.b.

monster	snelheid $v_1$ (cm/s)	koelwater doorgeleid (ja/nee)	$T_{water}$	$T_{matrijs}$	opm
390	10	Ja	70 °C	65 °C	zonder laag

Tabel 5.2. (Relevante) procesparameters van producten (monsters)  
vermeld in figuur 5.2.a. , 5.2.b. en 5.2.c.

monster	snelheid $v_1$ (cm/s)	koelwater doorgeleid (ja/nee)	$T_{water}$	$T_{matrijs}$	opm
296, 299	3	nee	-	28 °C	zonder laag
382	3	Ja	70 °C	65 °C	zonder laag

### 5.2.2. Wigvormige preparaten

De resultaten worden hier als volgt gepresenteerd :

1. Allereerst worden resultaten van de uitgevoerde herhalingsmetingen vermeld.

2. Daarna worden dubbelbrekingsprofielen van de twee kanten van het product in geval van 'symmetrische afkoeling' met elkaar vergeleken.

3. Vervolgens worden dubbelbrekingsprofielen van producten die gespoten zijn onder 'gelijke' procesparameters met elkaar vergeleken.

4. Tenslotte worden dubbelbrekingsprofielen gegeven in gevallen waarbij de matrijsholtewand éénzijdig bedekt wordt met warmteremmende laag. Eénzijdige bedekking met warmteremmende laag impliceert dat de afkoeling van het product 'asymmetrisch' verloopt.

ad. 1.

Om een indruk te krijgen van de reproduceerbaarheid van de gebruikte analyse methode, worden aan een aantal monsters herhalingsmetingen gedaan.

Voor elke monster worden de metingen vijf keer herhaald.

De resultaten worden gegeven in :

- figuur 5.1.a. ( monster 390 a = product nummer 390, plaats A );
- figuur 5.1.b. ( monster 390 b = product nummer 390, plaats B );

In tabel 5.1. worden (relevante) procesparameters van de in figuur 5.1.a. en 5.1.b. vermelde producten gegeven.

Aan de hand van figuur 5.1.a. en 5.1.b. kunnen een aantal opmerkingen worden gemaakt :

a. De bepaling van het weglengteverschil  $\varphi_{xy}$  geeft voor hetzelfde meetgebiedje vaak niet dezelfde resultaat.

b. De bij bepaling van het weglengteverschil gemaakte fout is vooral te merken in de buurt van het productoppervlak, en werkt (sterk) door in de dubbelbrekingsprofiel.

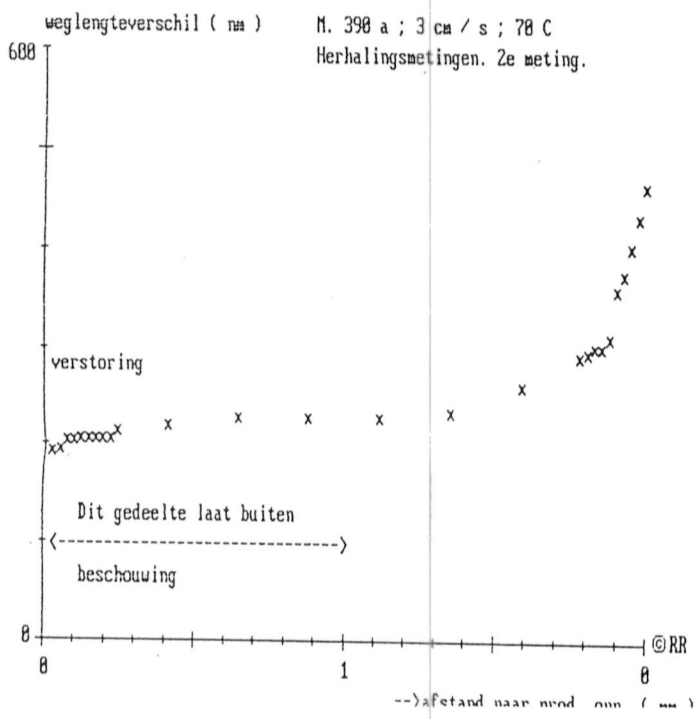
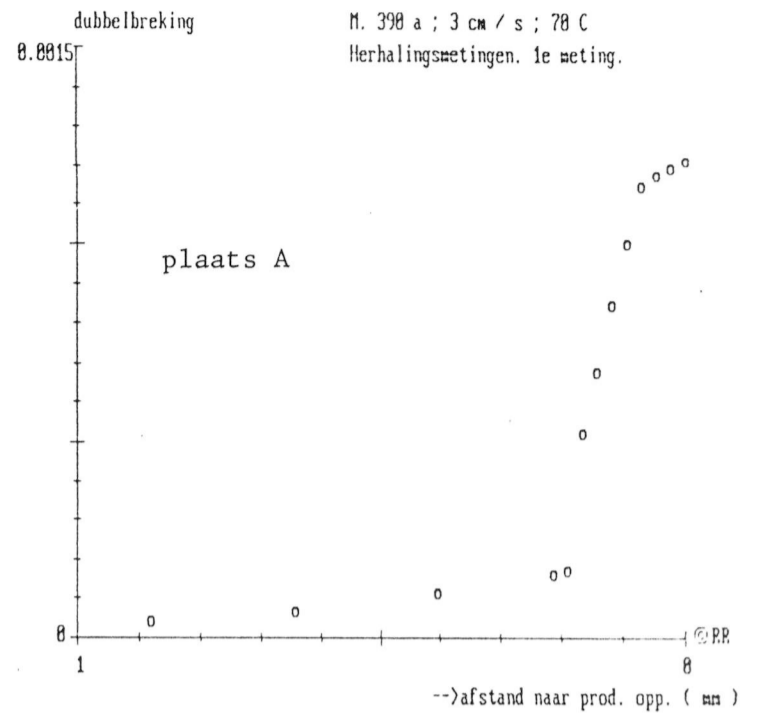
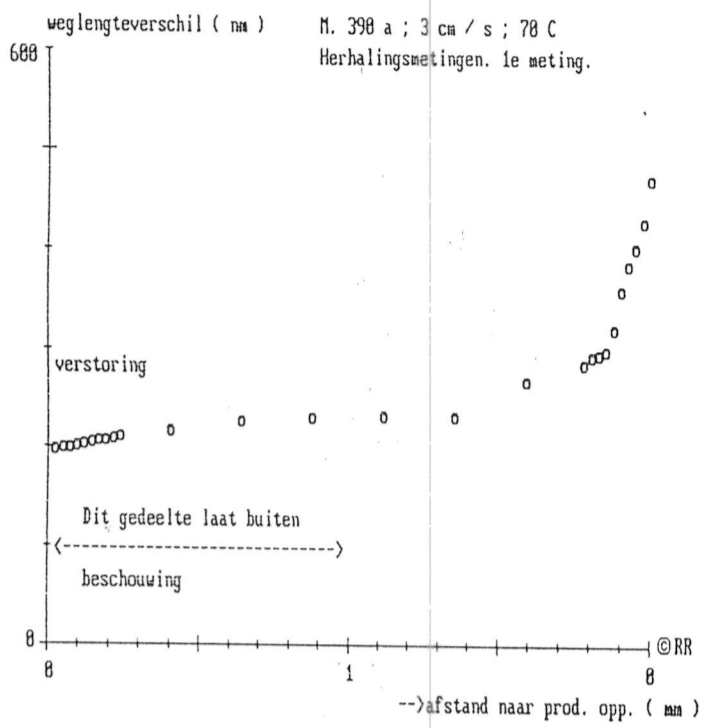
Deze is vooral duidelijk wanneer :

- de vierde meting in figuur 5.1.a. met de rest van de metingen wordt vergeleken.
- de eerste meting in figuur 5.1.b. met de rest van de metingen wordt vergeleken.

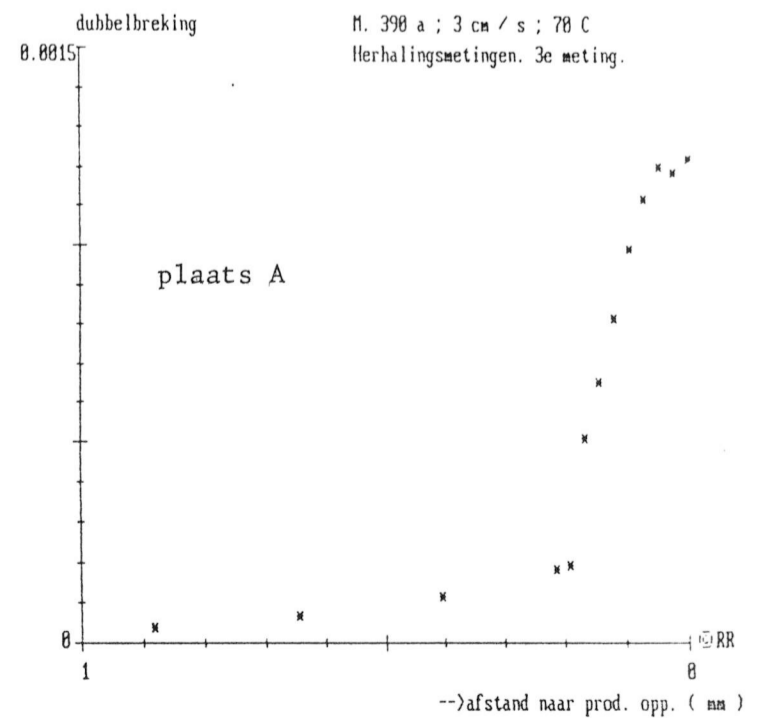
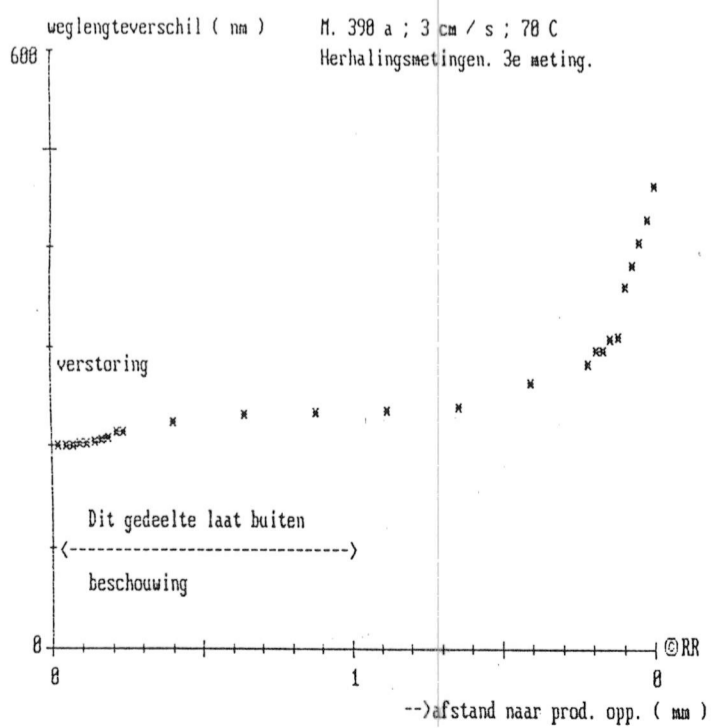
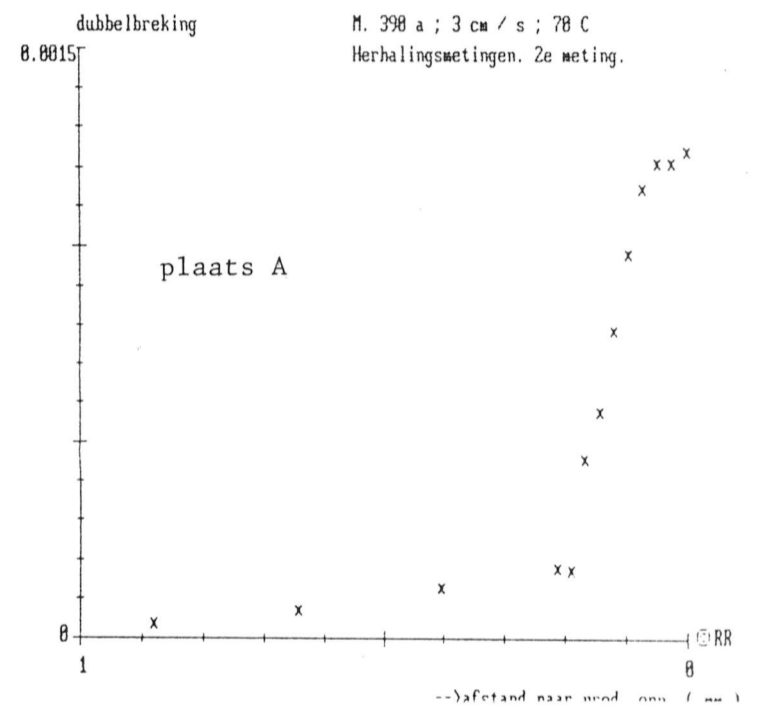
Figuur 5.1.a. Weglengteverschil-curven en dubbelbrekingsprofielen van monster nr. 390 a .

De metingen worden vijf keer herhaald.

Hier worden de eerste, tweede en derde metingen gepresenteerd.



DIFFERENTIËREN

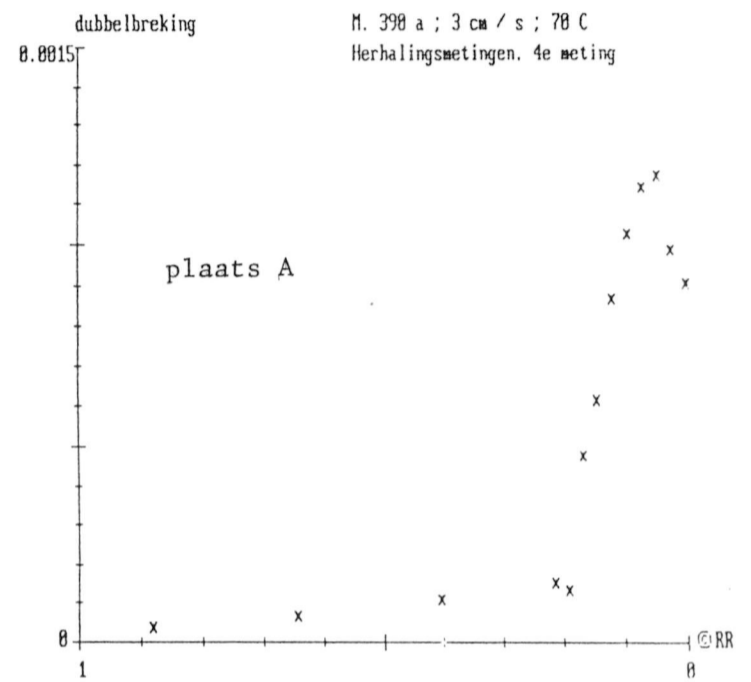
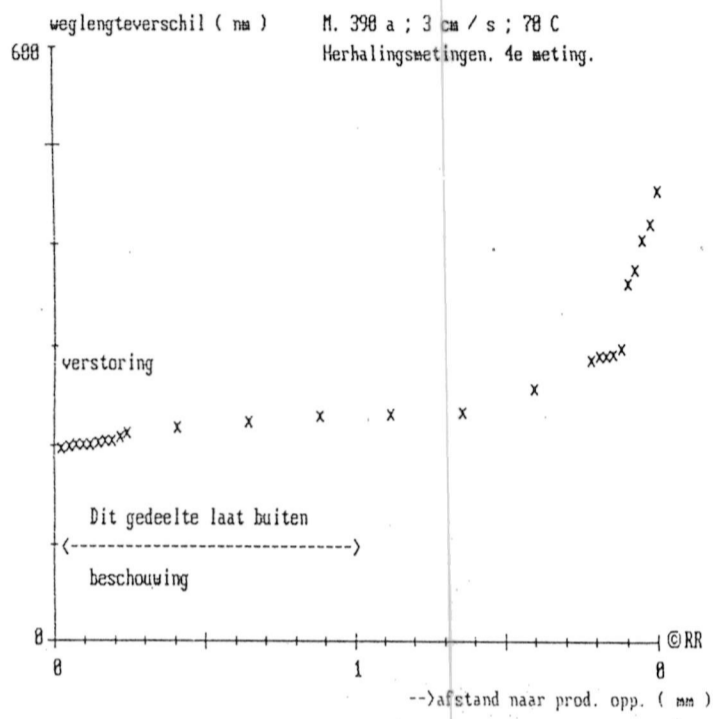




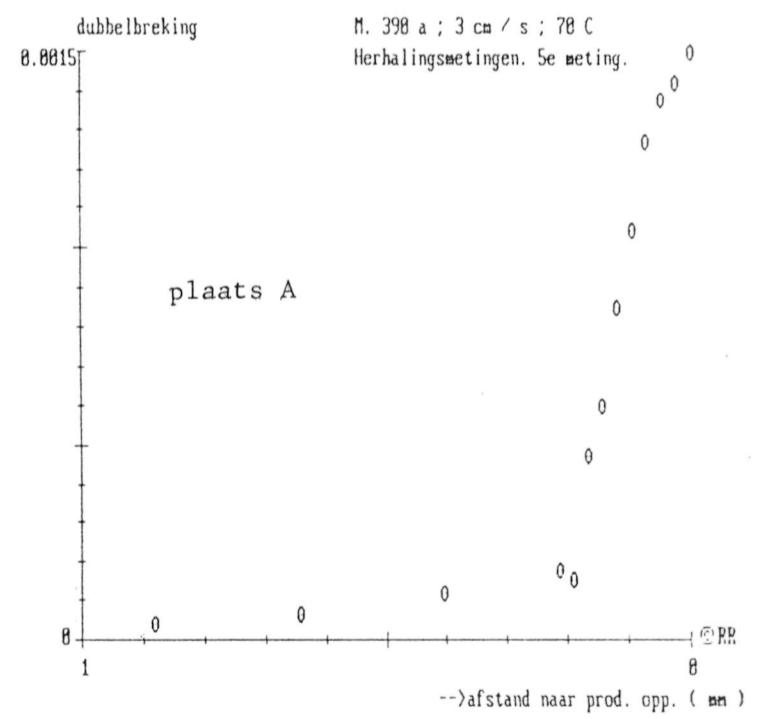
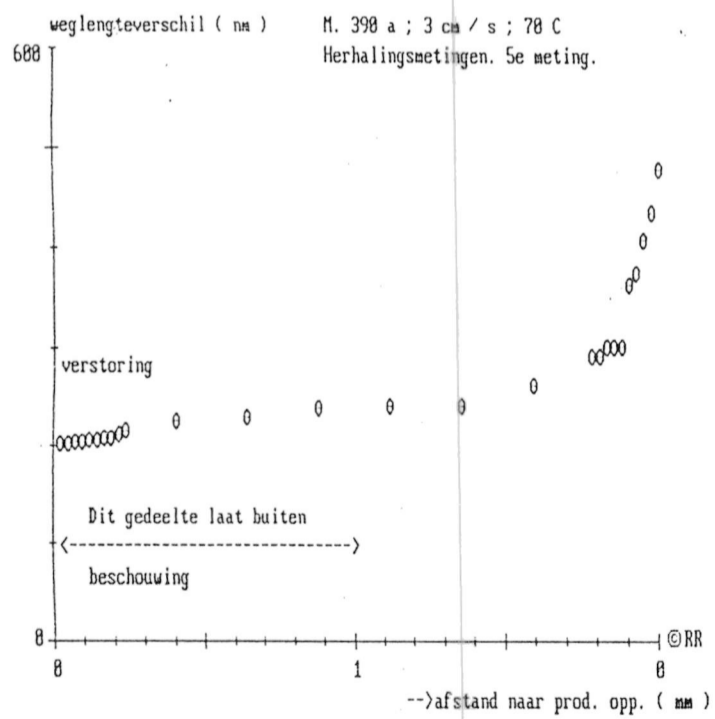
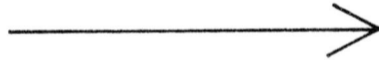
Figuur 5.1.a. ( vervolg ) Weglengteverschil-curven en dubbelbrekingsprofielen van monster nr. 390 a .

De metingen worden vijf keer herhaald.

Hier worden de vierde en vijfde metingen gepresenteerd.



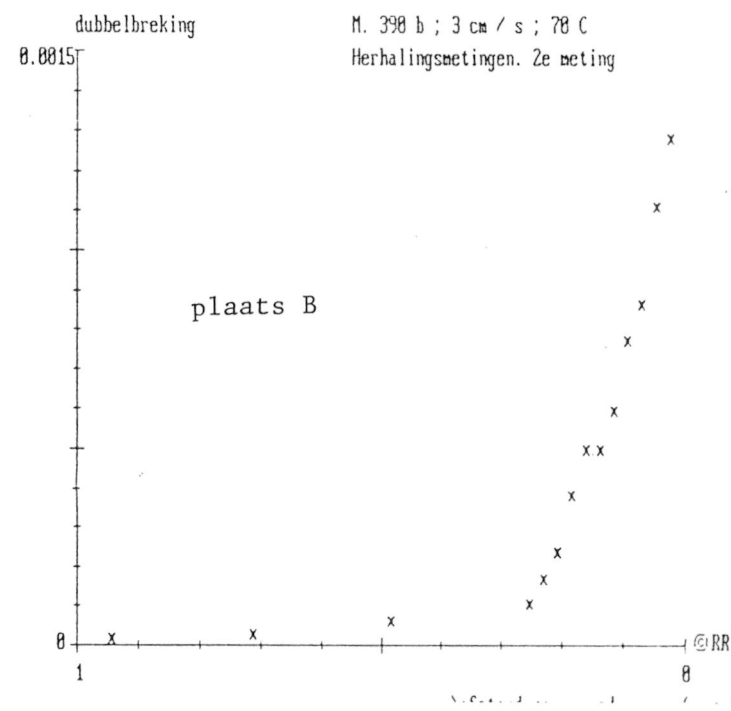
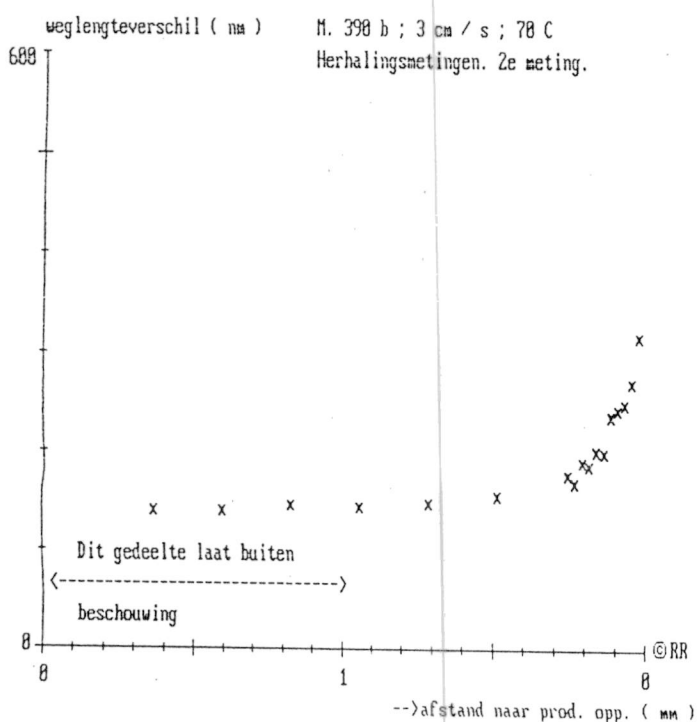
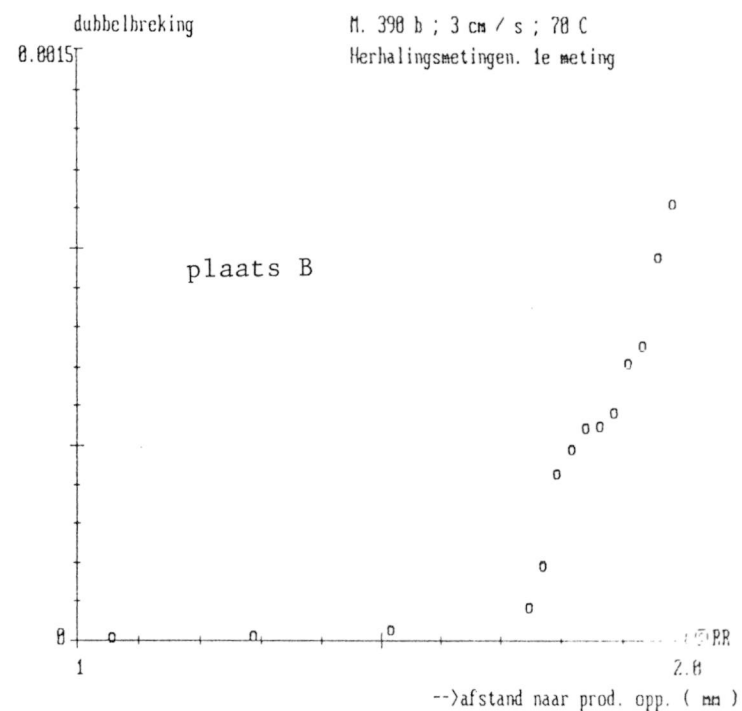
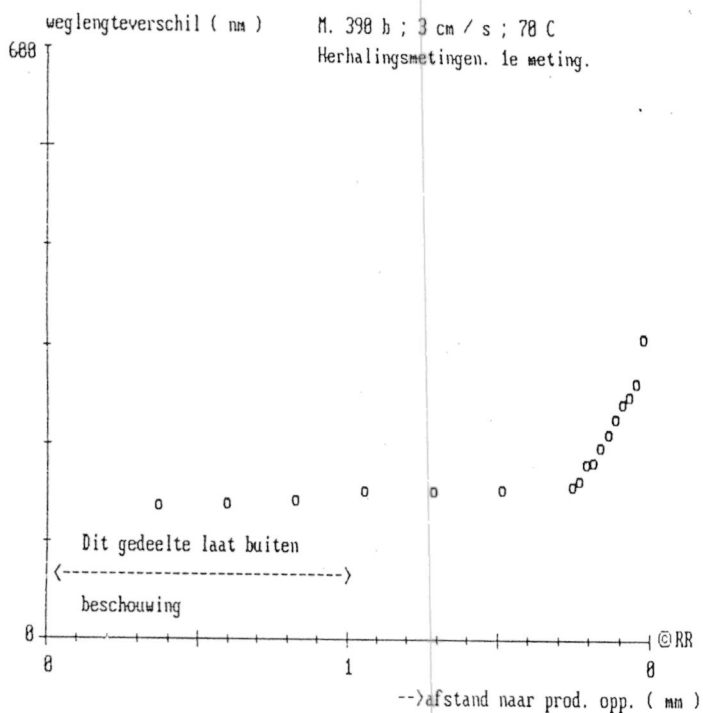
DIFFERENTIËREN



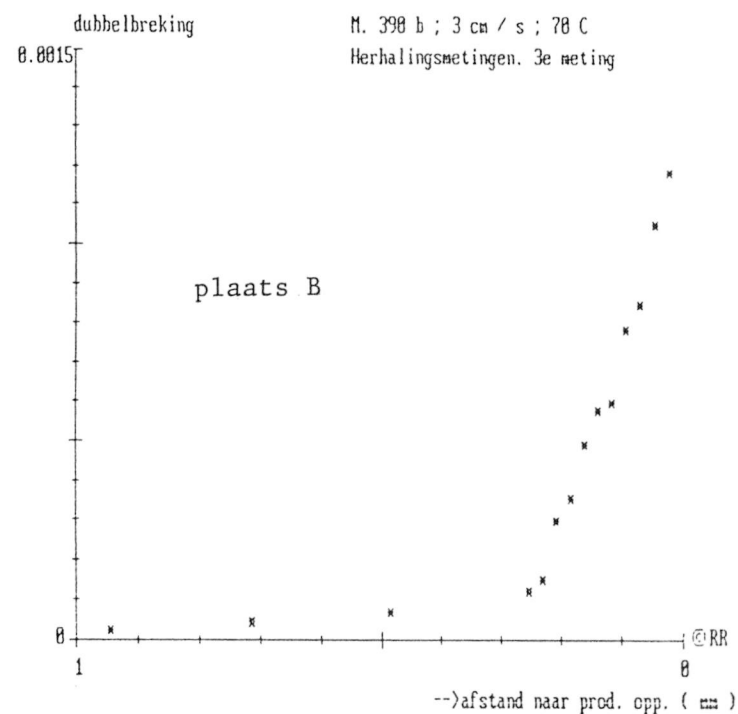
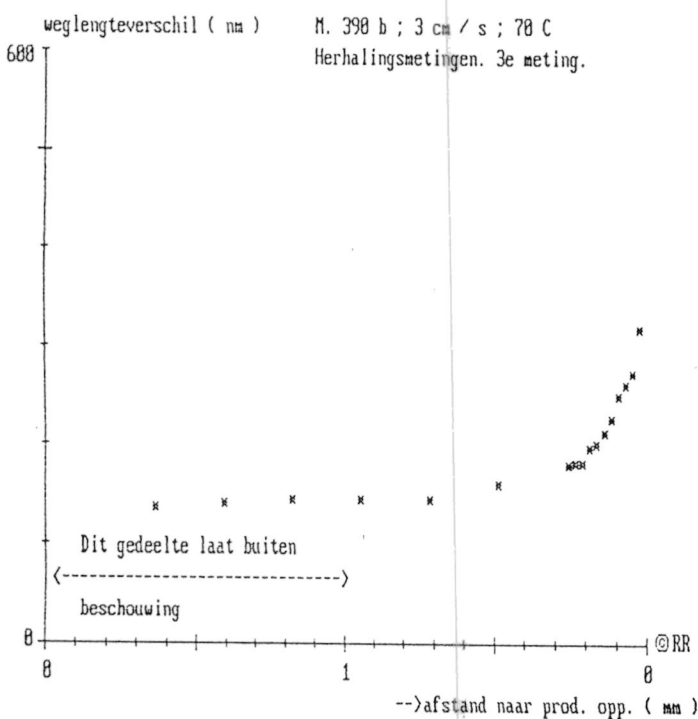
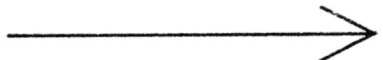
Figuur 5.1.b. Weglengteverschil-curven en dubbelbrekingsprofielen van monster nr. 390 b .

De metingen worden vijf keer herhaald.

Hier worden de eerste, tweede en derde metingen gepresenteerd.



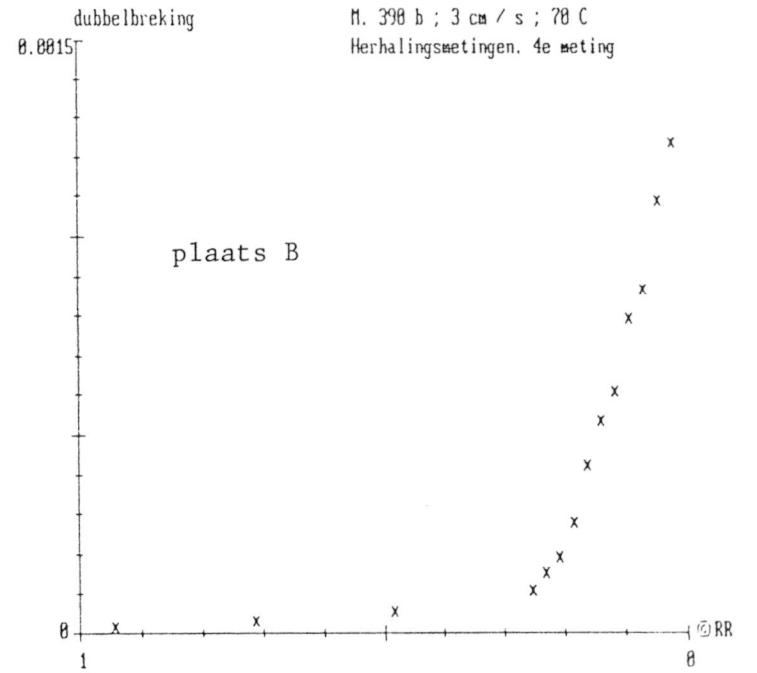
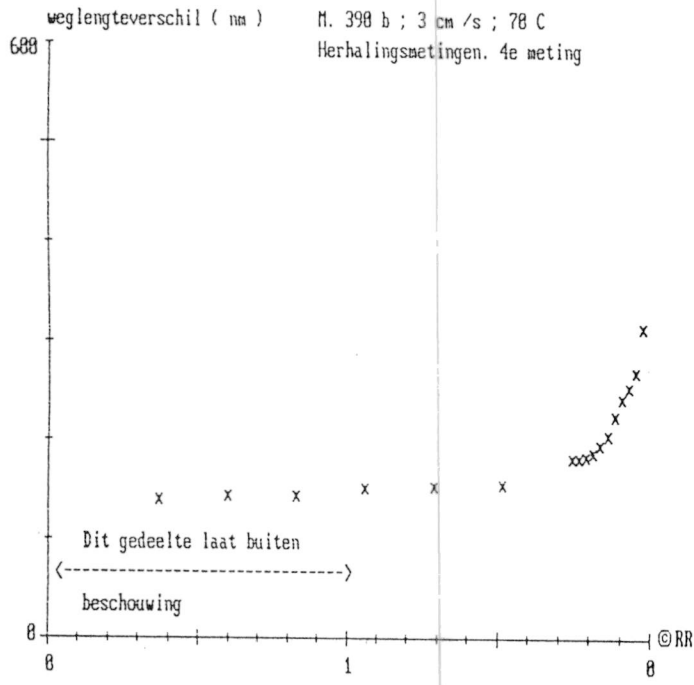
DIFFERENTIËREN



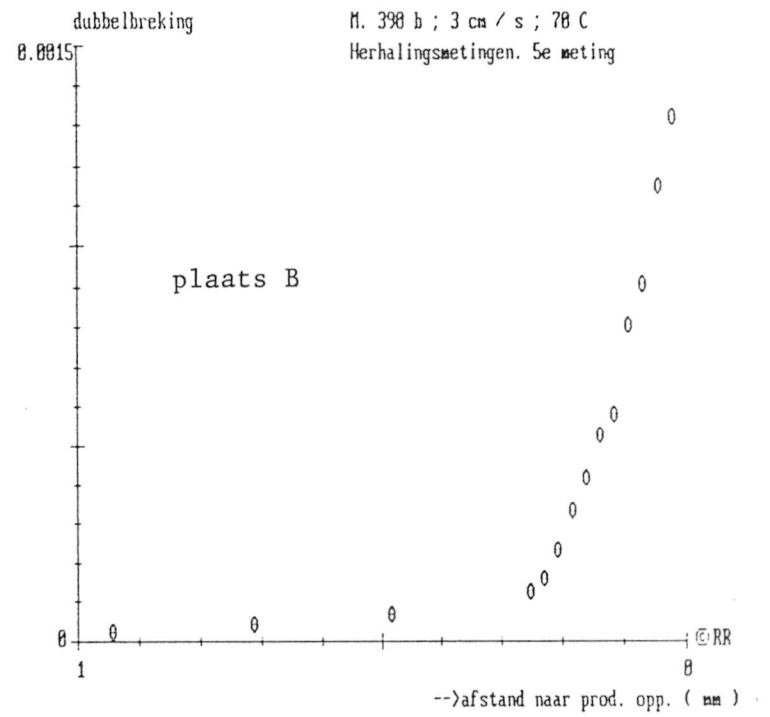
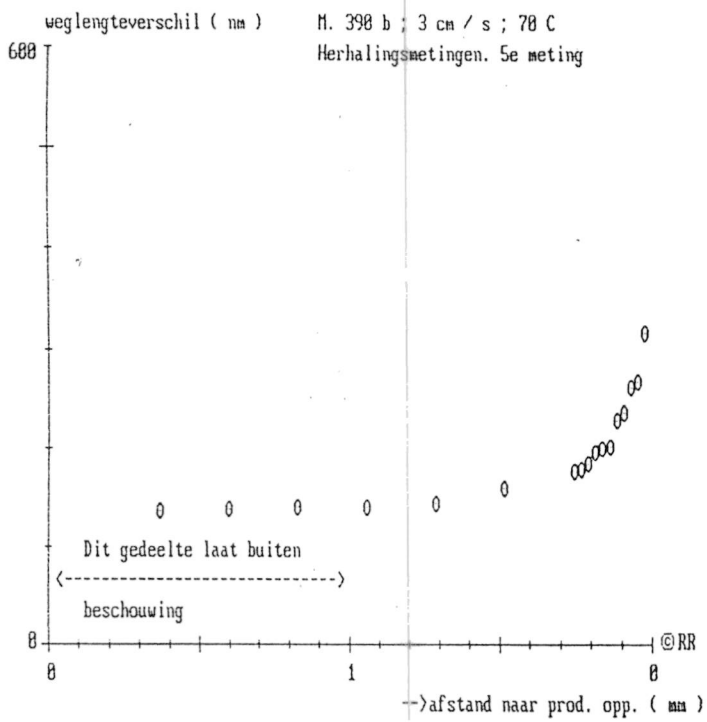
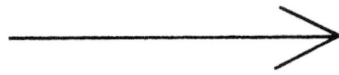
Figuur 5.1.b. ( vervolg ) Weglengteverschil-curven en dubbelbrekingsprofielen van monster nr. 390 b .

De metingen worden vijf keer herhaald.

Hier worden de vierde en vijfde metingen gepresenteerd.



DIFFERENTIËREN



ad. 2.

Van de 'boven' - resp. 'onder' - wig wordt de 'eerste' resp. 'tweede' helft van de dubbelbrekingsprofiel  $|\Delta n_{xz}(z)|$  verkregen.

Het met elkaar vergelijken van profielen van de twee kanten van het product komen dus in feite neer op het vergelijken van de profiel van de 'boven' - wig met die van de 'onder' - wig.

In het algemeen mag worden verwacht dat de twee halve profielen elkaars spiegelbeeld zijn, daar hier sprake is van 'symmetrische' afkoeling van producten.

De twee halve profielen ( oftewel de profiel van de 'boven' - en 'onder' wig ) zouden dus in de gepresenteerde figuren op elkaar moeten samenvallen.

De weglengteverschil-curven  $\varphi_{xy}(z)$  en de dubbelbrekingsprofielen  $|\Delta n_{xz}(z)|$  van de 'boven' - en 'onder' - wig van een aantal producten worden gegeven in :

- figuur 5.2.a. ( product nummer 296 ).
- figuur 5.2.b. ( product nummer 299 ).
- figuur 5.2.c. ( product nummer 382 ).

In tabel 5.2. worden (relevante) procesparameters van de in deze figuren vermelde producten gegeven.

Van elk product worden de profielen op drie verschillende plaatsen bestudeerd : plaats A, B en C (figuur 4.5).

Aan de hand van bovengenoemde figuur 5.2.a., 5.2.b. en 5.2.c. kunnen een aantal opmerkingen worden gemaakt :

- a. De dubbelbrekingsprofiel van de 'boven' - wig blijkt niet samen te vallen op die van de 'onder' - wig.
- b. De verschillen tussen beide profielen uiteten zich ( ook nog ) met name in de 'belangrijke' gebieden, i.e. circa 200  $\mu\text{m}$  van het productoppervlak.

Deze zijn vooral duidelijk in de volgende gevallen :

- product nr. 296 ( plaats C )                      figuur 5.2.a.
- product nr. 299 ( plaats A )                      figuur 5.2.b.
- product nr. 382 ( plaats A, B en C )              figuur 5.2.c.

Tabel 5.3. Procesparameters van producten (monsters) vermeld in figuur 5.3.a. en 5.3.b.

monster	snelheid $v_1$ (cm/s)	koelwater doorgeleid (ja/nee)	T <sub>water</sub>	T <sub>matrijs</sub>	opm.
296, 299	3	nee	-	28 °C	zonder laag
380, 382	3	ja	70 °C	65 °C	zonder laag
597, 598	3	nee	-	niet gemeten	0,05 mm laag aan beide kanten
301, 302	7	nee	-	28 °C	zonder laag
385, 386	7	ja	70 °C	65 °C	zonder laag
601, 602	7	nee	-	niet gemeten	0,05 mm laag aan beide kanten

Tabel 5.4. (Relevante) procesparameters van producten (monsters) vermeld in figuur 5.4.a. en 5.4.b.

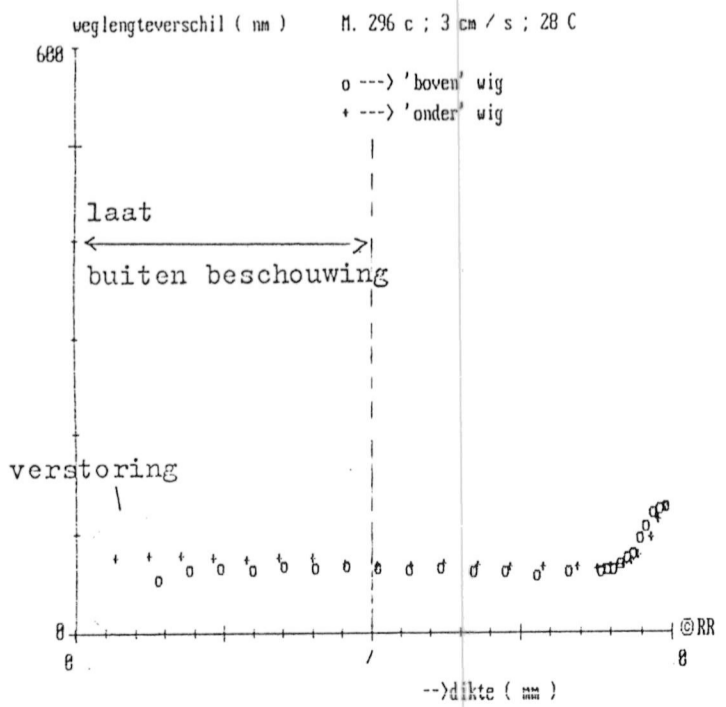
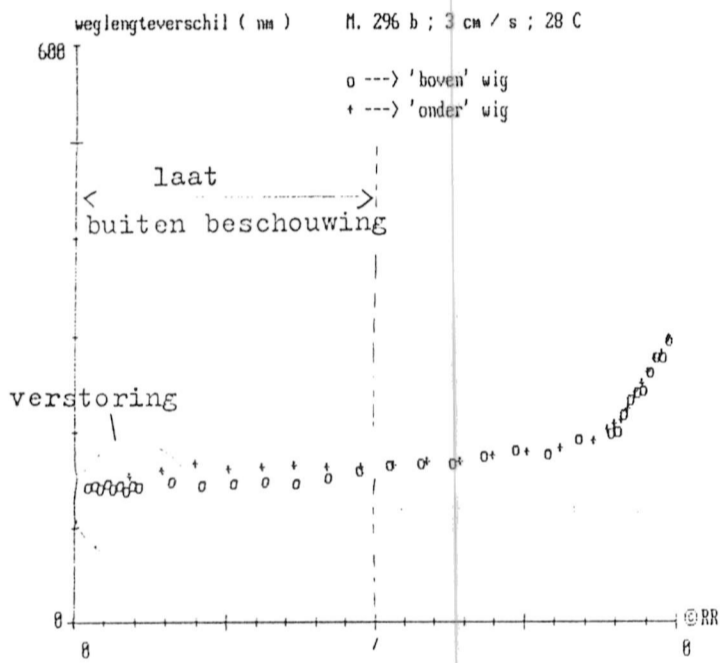
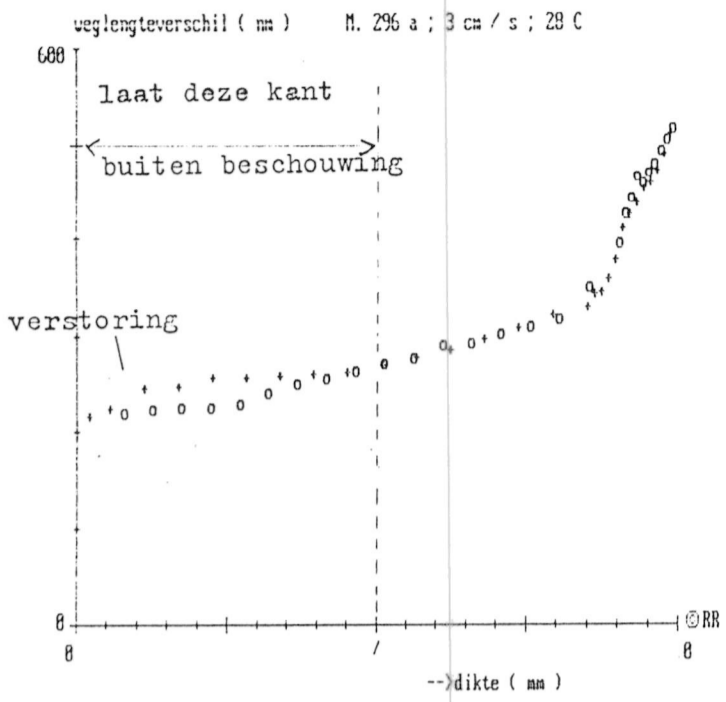
monsters	snelheid $v_1$ (cm/s)	koelwater doorgeleid (ja/nee)	T <sub>water</sub>	T <sub>matrijs</sub>	opm.
538	3	nee	-	28 °C (onb. kant)	0,1 mm laag aan één kant
552	7	nee	-	28 °C (onb. kant)	0,1 mm laag aan één kant

Voortzetting van tabel 5.4.

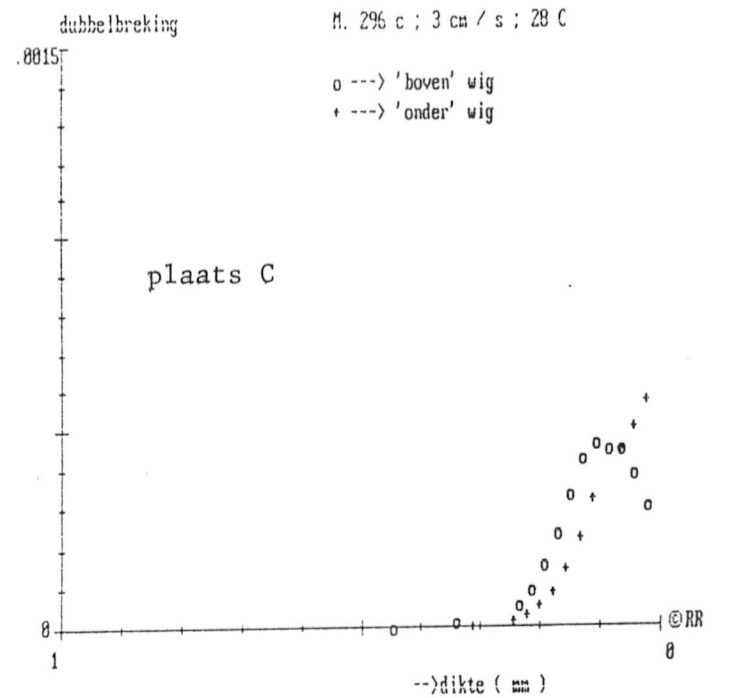
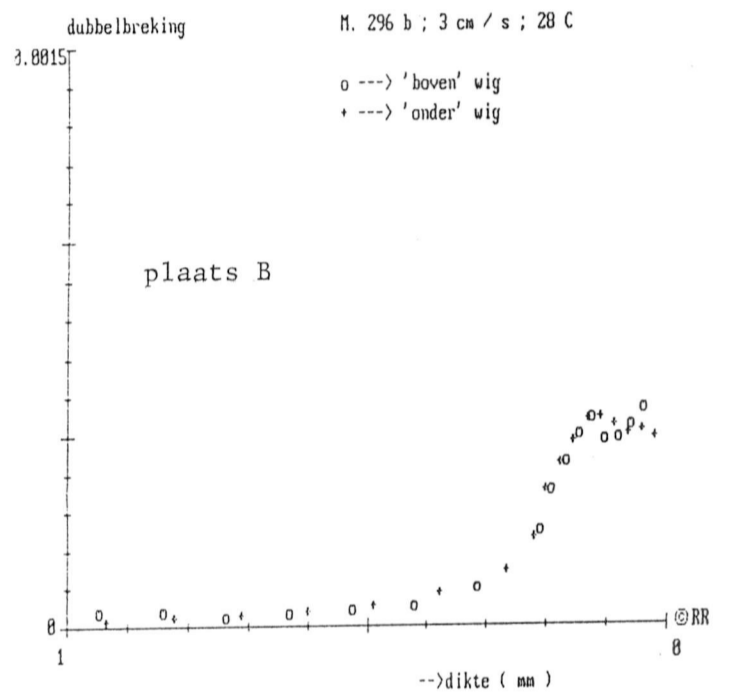
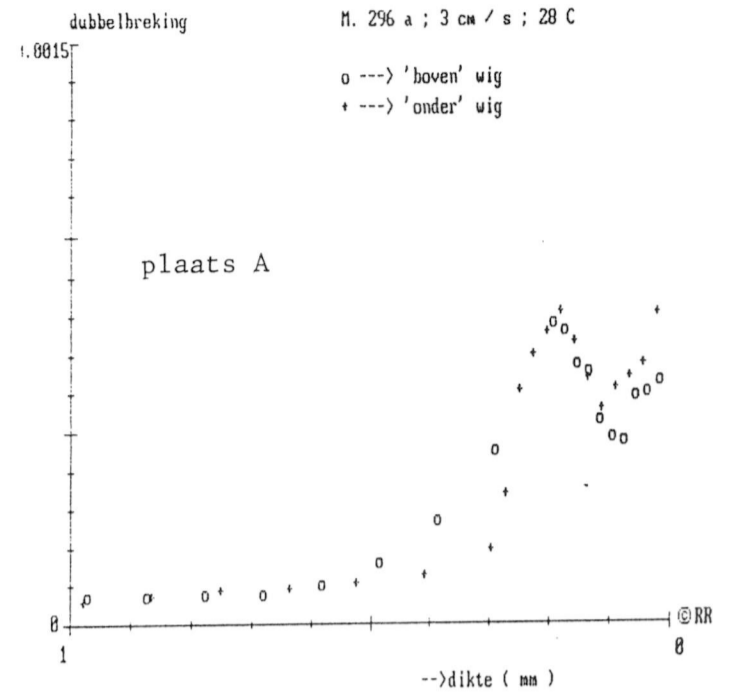
545	10	nee	-	28 °C (onb. kant)	0,1 mm laag aan één kant
717	7	nee	-	28 °C (onb. kant)	0,05 mm laag aan één kant
720	10	nee	-	28 °C	0,05 mm laag aan één kant

Toelichting : onb. kant = onbedekte kant.

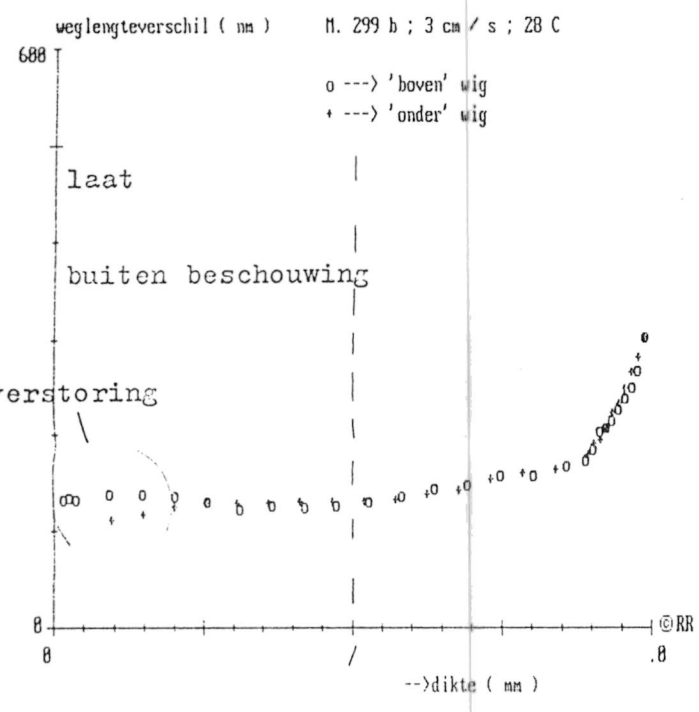
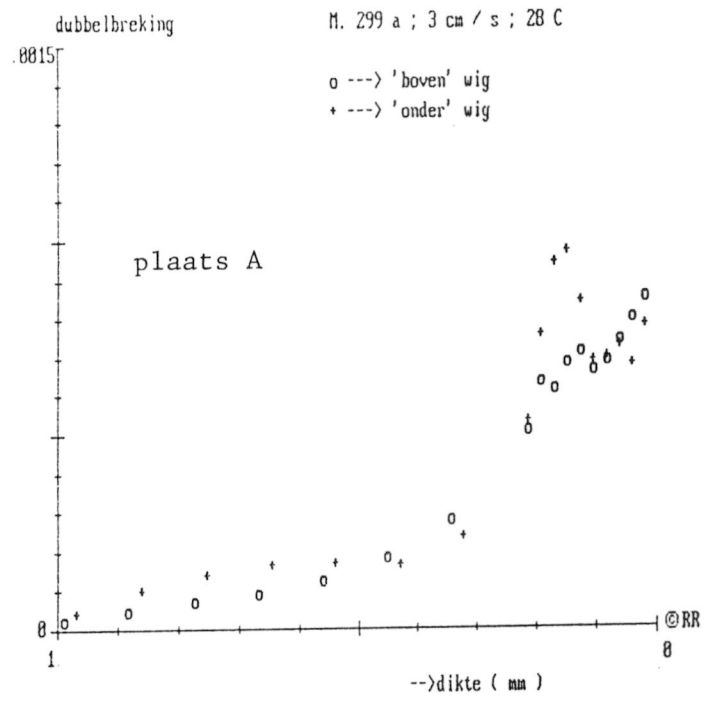
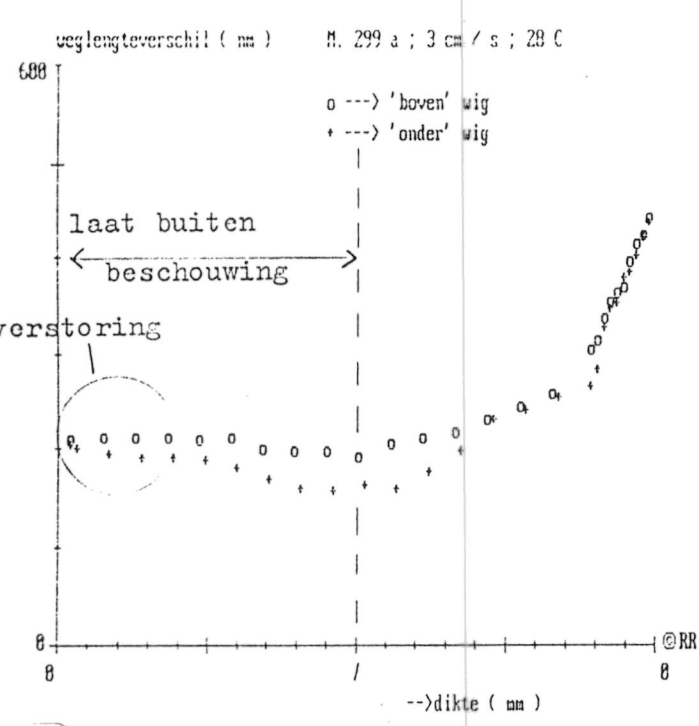
Figuur 5.2.a. Vergelijking tussen dubbelbrekingsprofielen van de twee productkanten :  
 geval van 'symmetrische' afkoeling.  
 Hier worden resultaten van monster nr. 296 gepresenteerd.



DIFFERENTIËREN

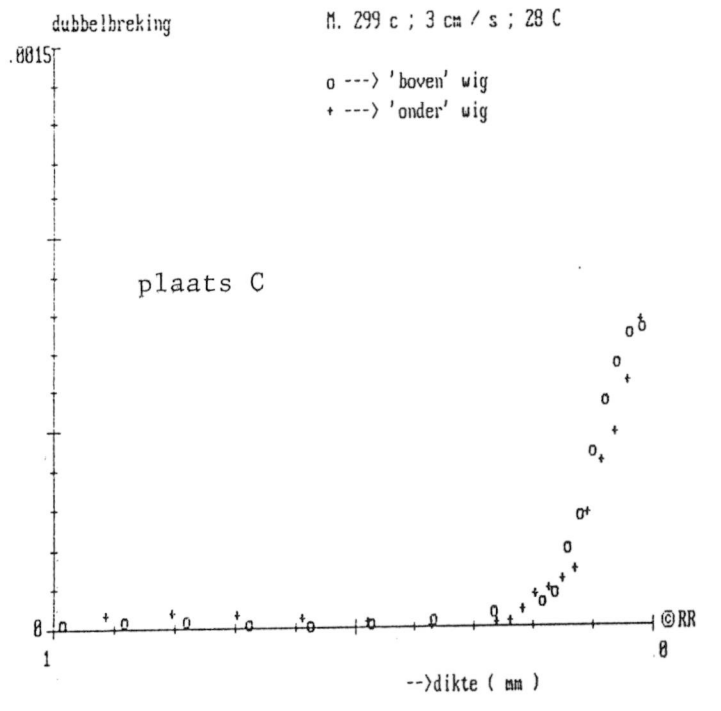
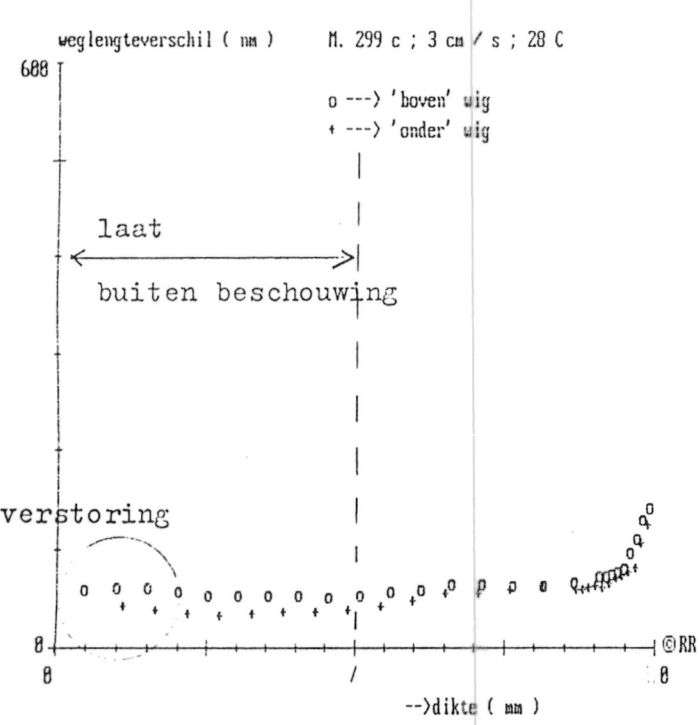
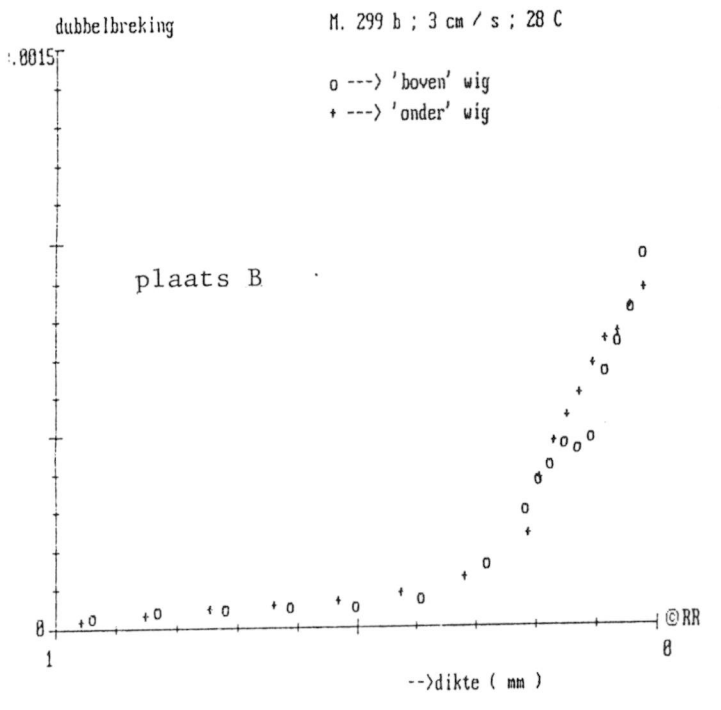


Figuur 5.2.b. Vergelijking tussen dubbelbrekingsprofielen van de twee productkanten :  
 geval van 'symmetrische' afkoeling.  
 Hier worden resultaten van monster nr. 299 gepresenteerd.

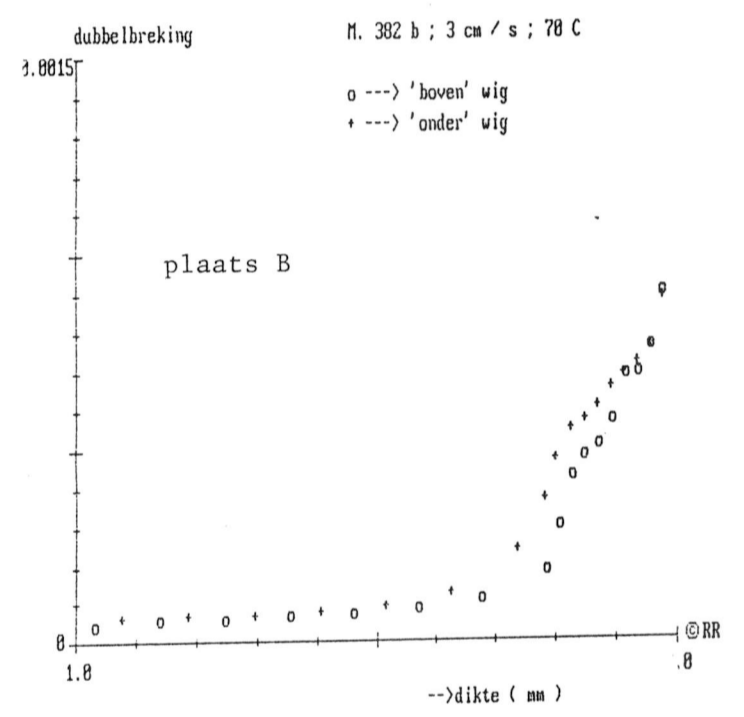
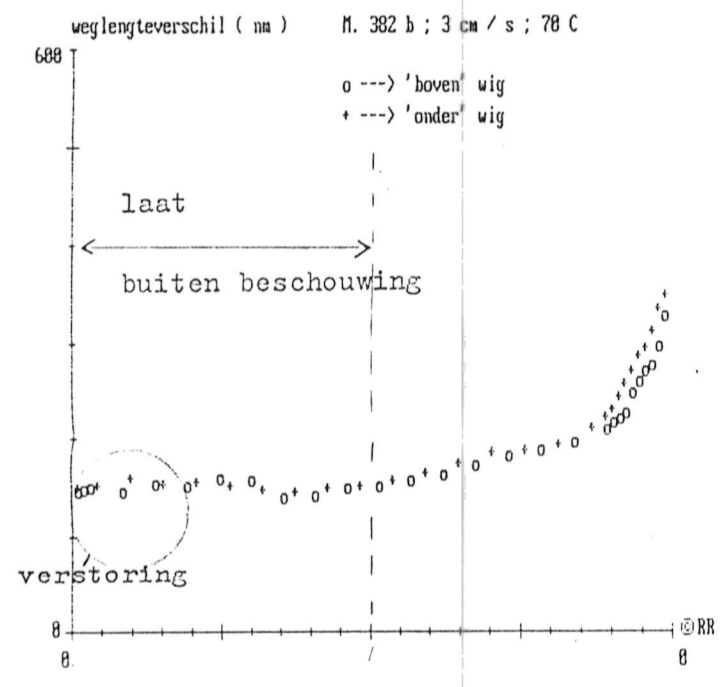
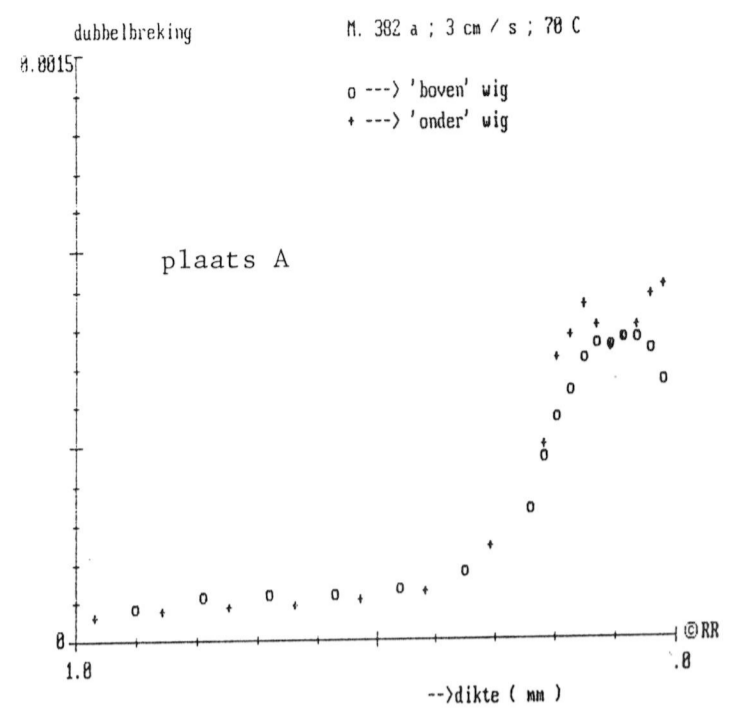
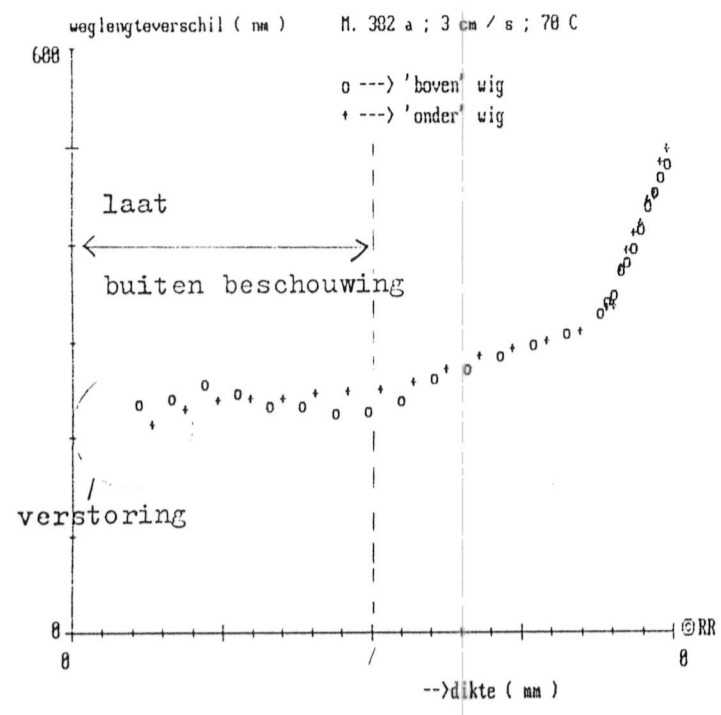


DIFFERENTIËREN

→

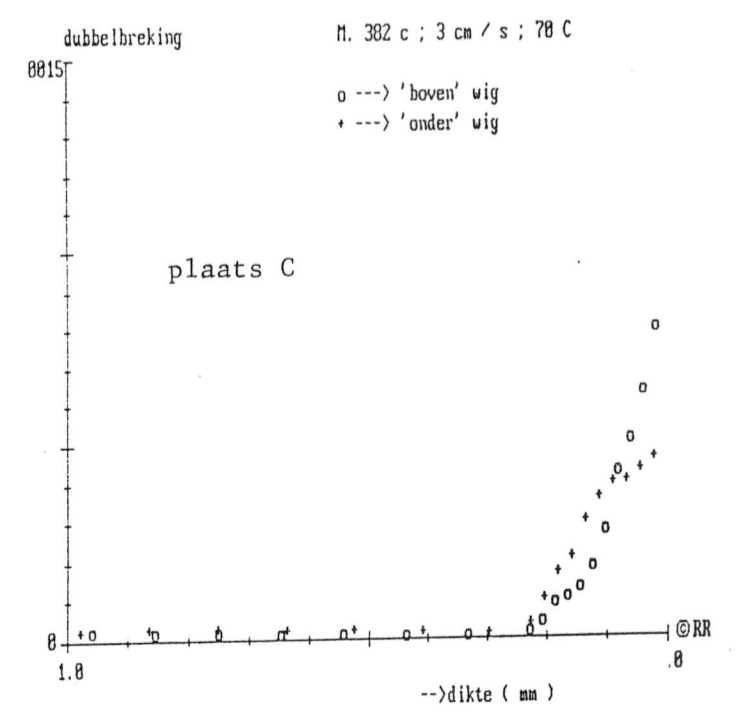
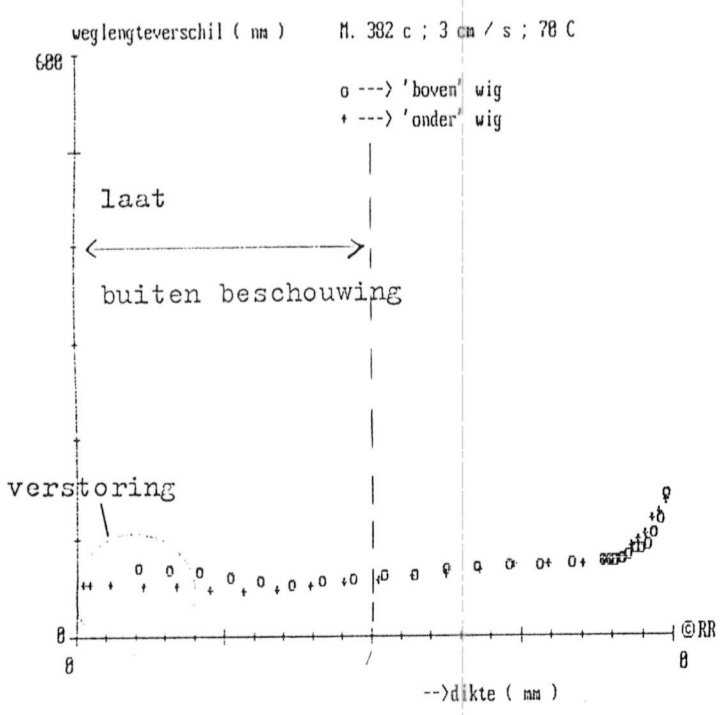


Figuur 5.2.c. Vergelijking tussen dubbelbrekingsprofielen van de twee productkanten :  
 geval van 'symmetrische' afkoeling.  
 Hier worden resultaten van monster nr. 382 gepresenteerd.



DIFFERENTIËREN

→





ad. 3.

Van producten die zijn gespoten onder gelijke procesparameters mogen in het algemeen worden verwacht dat ze gelijke dubbelbrekingsprofielen hebben.

De profielen zouden dus in de hier gepresenteerde figuren op elkaar moeten samenvallen.

In figuur 5.3.a. en 5.3.b. zijn profielen gepresenteerd van producten die zijn gespoten onder gelijke procesparameters.

Van elk product worden profielen op drie verschillende plaatsen bestudeerd : plaats A, B en C (figuur 4.5).

Toelichting bij figuur 5.3.a. en 5.3.b. :

- In figuur 5.3.a. :  
product 296 is gespoten onder gelijke parameters als product 299;  
product 380 is gespoten onder gelijke parameters als product 382;  
product 597 is gespoten onder gelijke parameters als product 598.

- In figuur 5.3.b. :  
product 301 is gespoten onder gelijke parameters als product 302;  
product 385 is gespoten onder gelijke parameters als product 386;  
product 601 is gespoten onder gelijke parameters als product 602.

In tabel 5.3. worden (relevante) procesparameters van de in deze figuren vermelde producten gegeven.

Aan de hand van figuur 5.3.a. en 5.3.b. kunnen de volgende opmerkingen worden gemaakt :

a. De dubbelbrekingsprofielen van producten die zijn gespoten onder gelijke procesparameters, blijken niet op elkaar samen te vallen.

b. De verschillen tussen de producten uiteten zich met name in de 'belangrijke' gebieden, i. e. in de buurt ( circa 200  $\mu\text{m}$  ) van het productoppervlak.

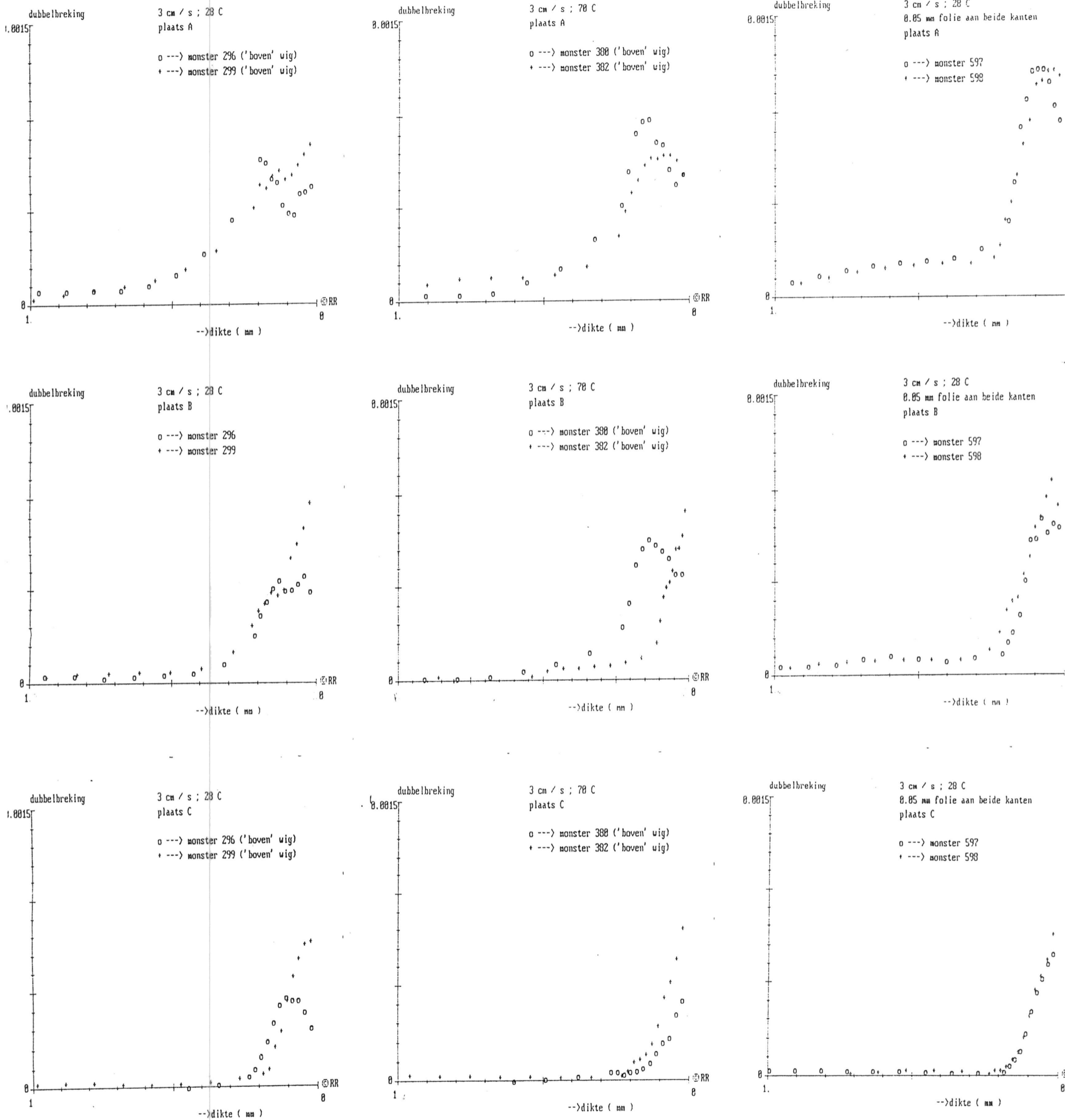
Grote verschillen zijn met name te zien in de volgende gevallen :

- product nr. 296 en 299 ( plaats A, B en C )	figuur 5.3.a.
- product nr. 380 en 382 ( plaats B )	figuur 5.3.b.
- product nr. 301 en 302 ( plaats B )	figuur 5.3.b.
- product nr. 385 en 386 ( plaats A en B )	figuur 5.3.b.
- product nr. 601 en 602 ( plaats B )	figuur 5.3.b.

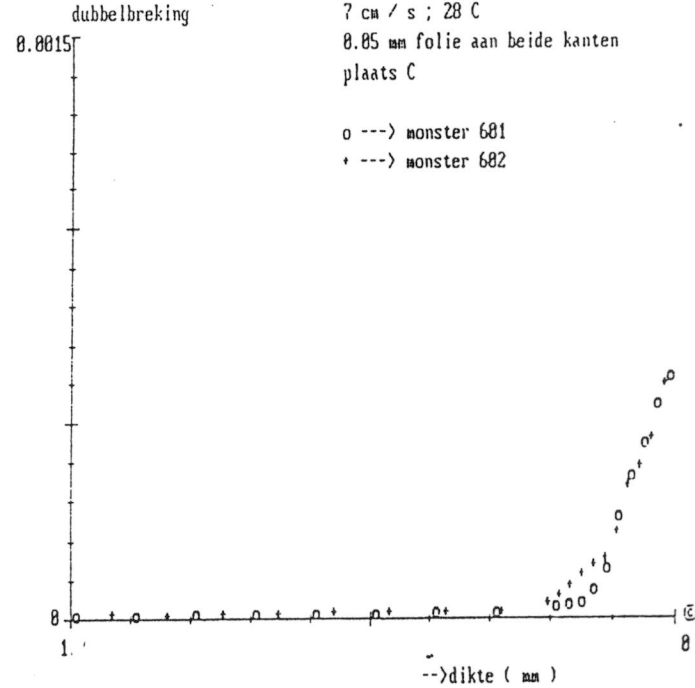
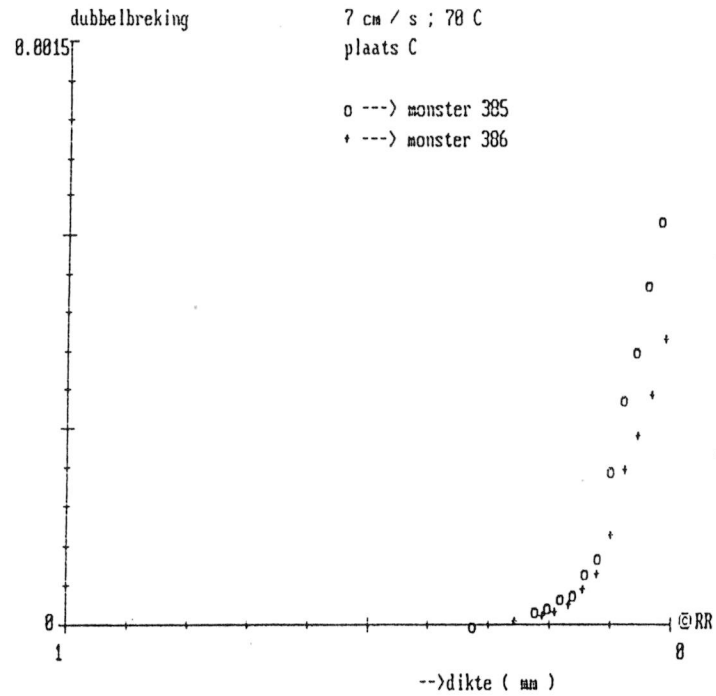
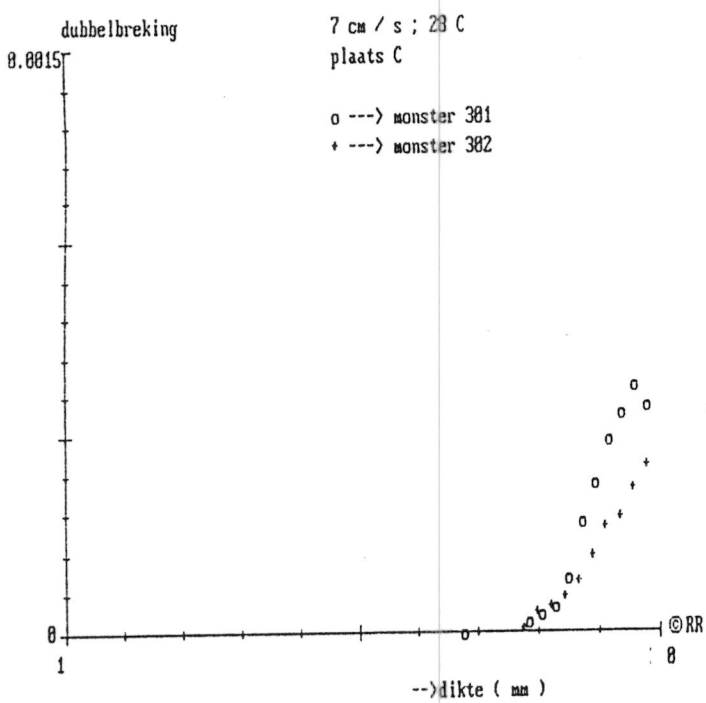
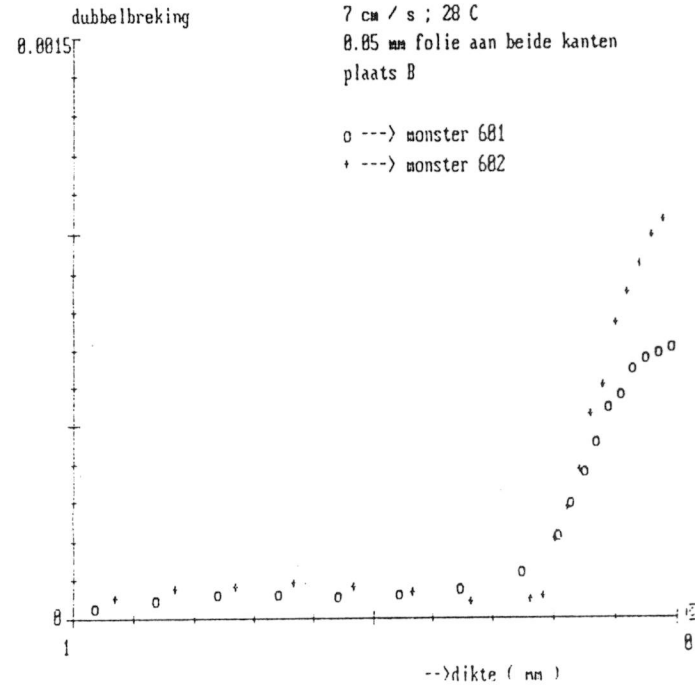
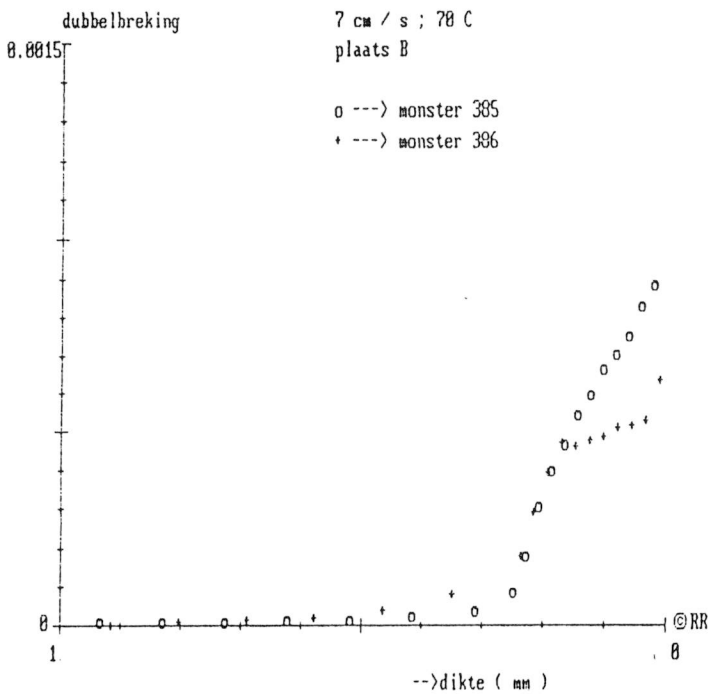
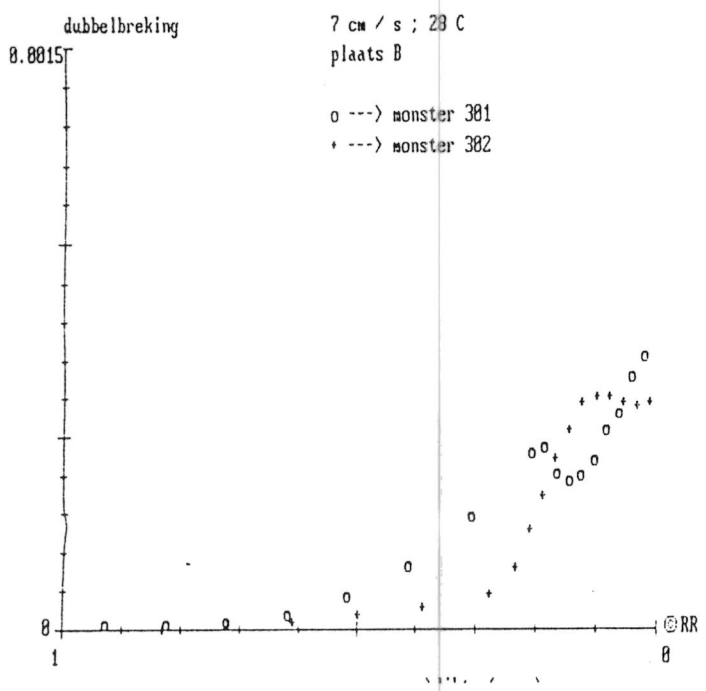
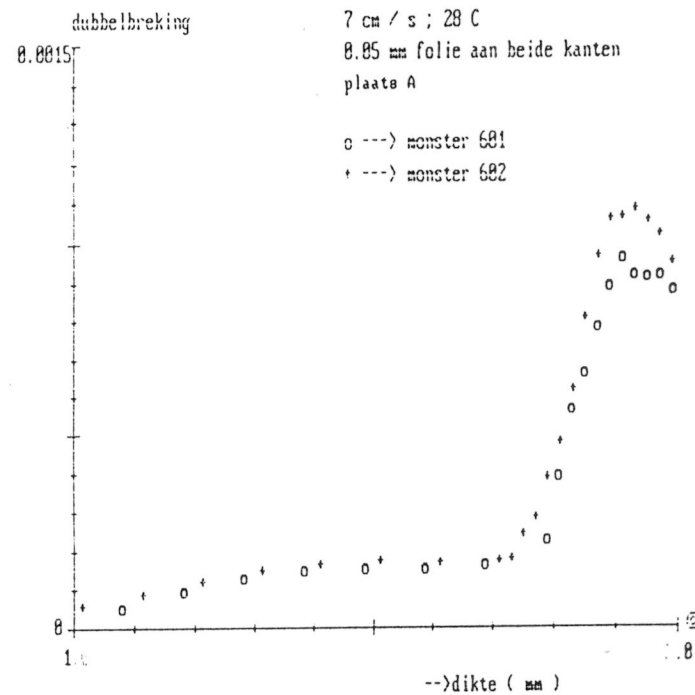
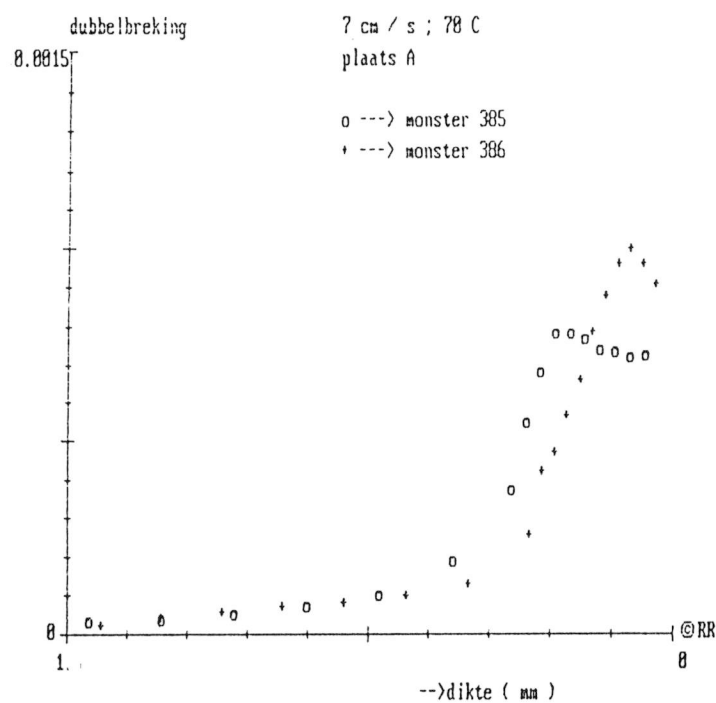
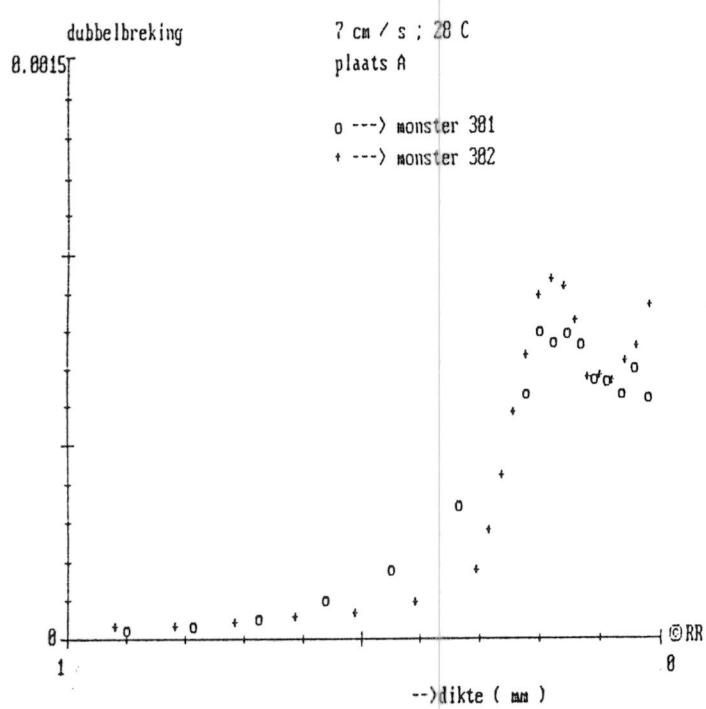
c. Bovengenoemde grote verschillen impliceren dat het doorgaans niet gerechtvaardigd is om een ( kwantitatieve ) vergelijking te maken tussen producten die zijn gespoten onder verschillende procesparameters.

Figuur 5.3.a. Vergelijking tussen dubbelbrekingsprofielen van monsters die zijn gespoten onder gelijke procesparameters.

Vergelijk monster nr. 296 met nr. 299 ; nr. 380 met nr. 382 ; nr. 597 met nr. 598.



Figuur 5.3.b. Vergelijking tussen dubbelbrekingsprofielen van monsters die zijn gespoten onder gelijke procesparameters. Vergelijk nr. 301 met nr. 302 ; nr. 385 met nr. 386 ; nr. 601 met 602.



ad. 4.

Tenslotte worden hier dubbelbrekingsprofielen gegeven van de twee kanten van het product in geval van éénzijdige bedekking met warmteremmende laag.

Eénzijdige bedekking met warmteremmende laag impliceert dat de afkoeling van producten 'asymmetrisch' verloopt. Daarom mag in het algemeen worden verwacht dat de dubbelbrekingsprofielen van de twee kanten grote verschillen hebben.

Door de matrijsholte éénzijdig te bedekken, kan men er zeker van zijn dat de bedekte en onbedekte kant van het product onder gelijke omstandigheden worden gevormd en kunnen dus met elkaar worden vergeleken.

Van elk product worden dubbelbrekingsprofielen op drie verschillende plaatsen bestudeerd : plaats A, B en C (figuur 4.5).

Toelichting bij figuur 5.4.a. en 5.4.b. :

- In figuur 5.4.a. worden dubbelbrekingsprofielen gegeven van producten die zijn gespoten in geval van éénzijdige bedekking met 0,1 mm laag.

- In figuur 5.4.b. worden dubbelbrekingsprofielen gegeven van producten die zijn gespoten in geval van éénzijdige bedekking met 0,05 mm laag.

In tabel 5.4. worden (relevante) procesparameters van de in deze figuren vermelde producten gegeven.

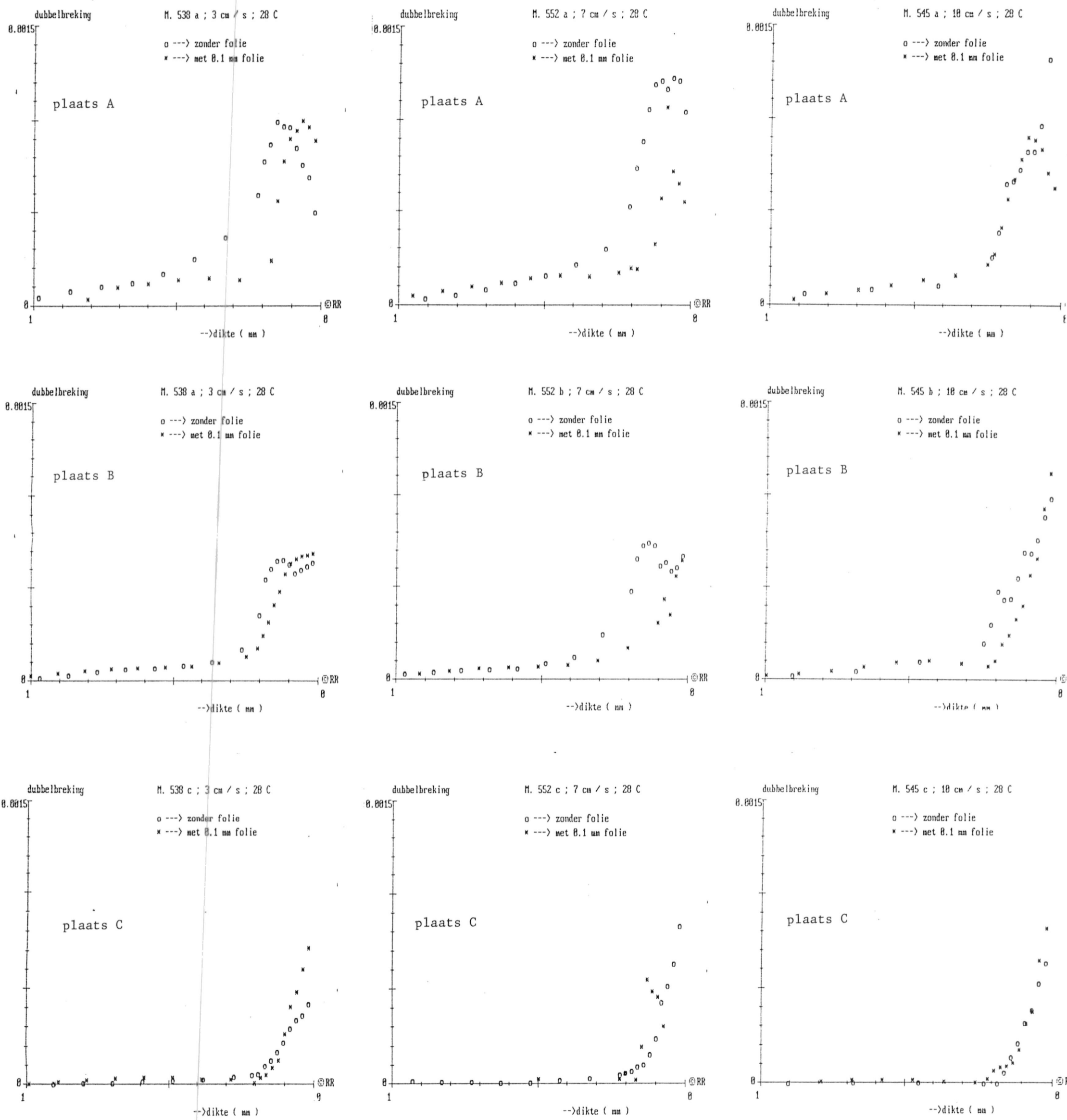
Aan de hand van de figuur 5.4.a. en 5.4.b. kunnen een aantal opmerkingen worden gemaakt :

a. Er zijn verschillen te zien tussen de dubbelbrekingsprofielen van de 'bedekte'- en de 'onbedekte' - kant van het product.

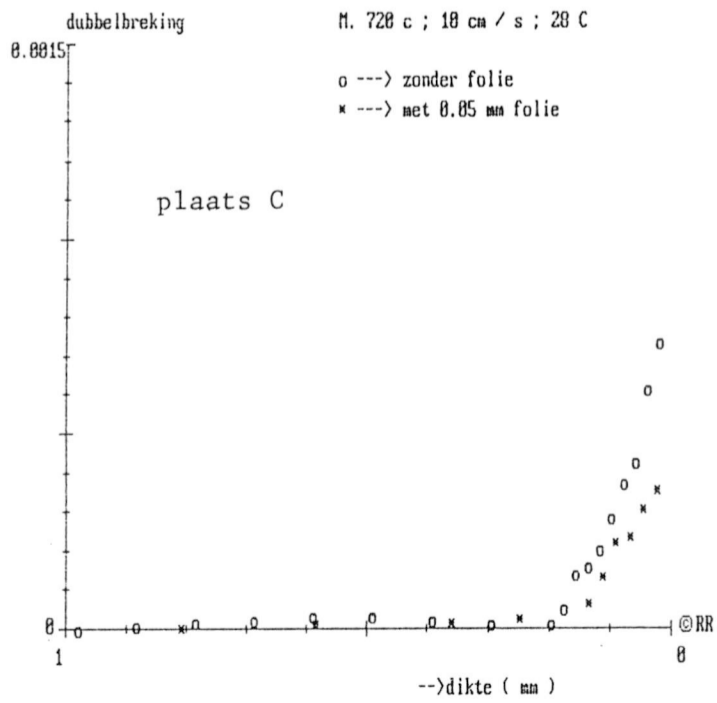
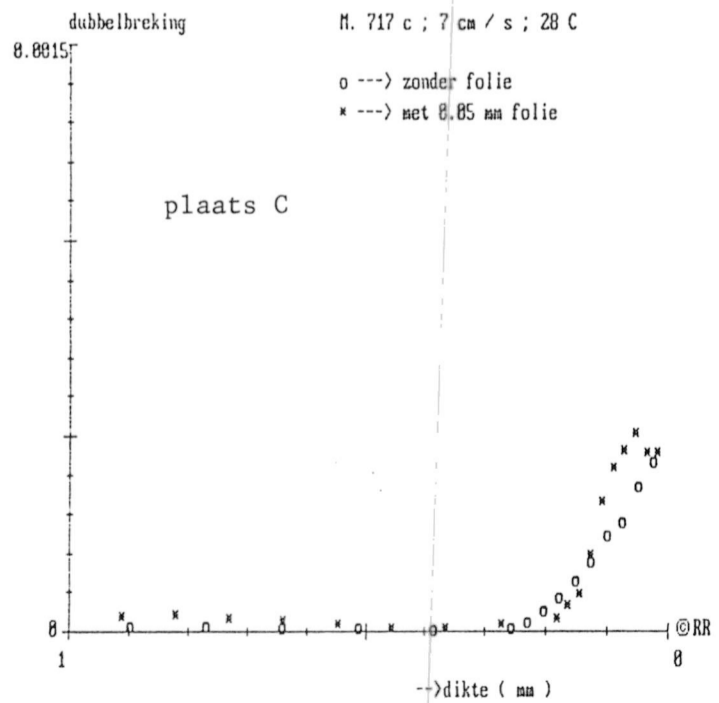
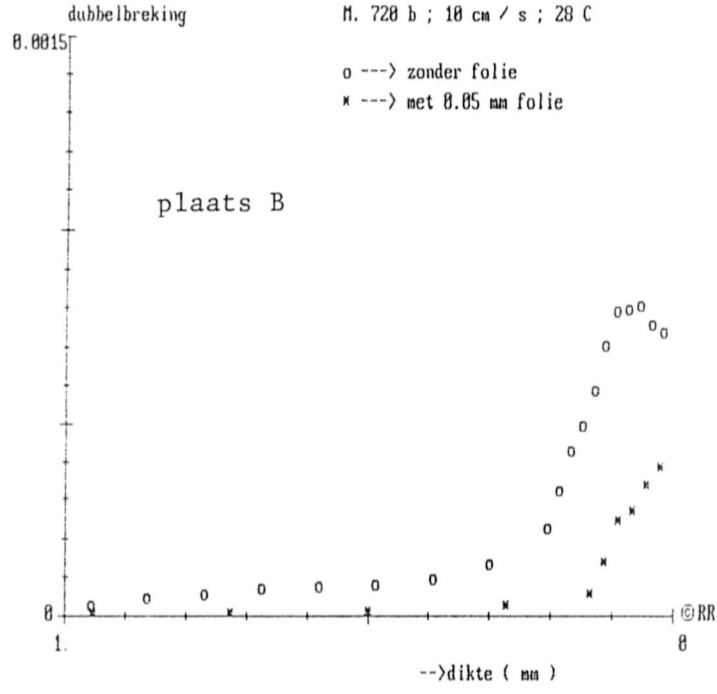
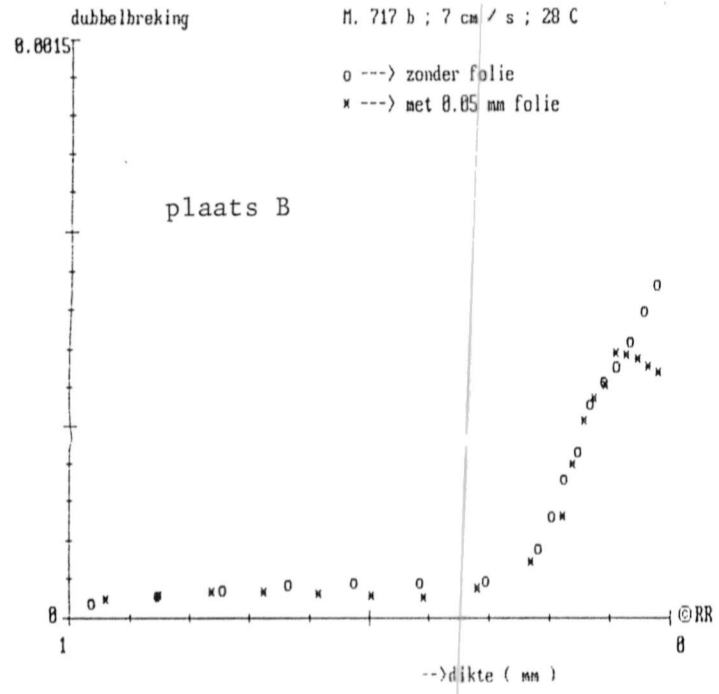
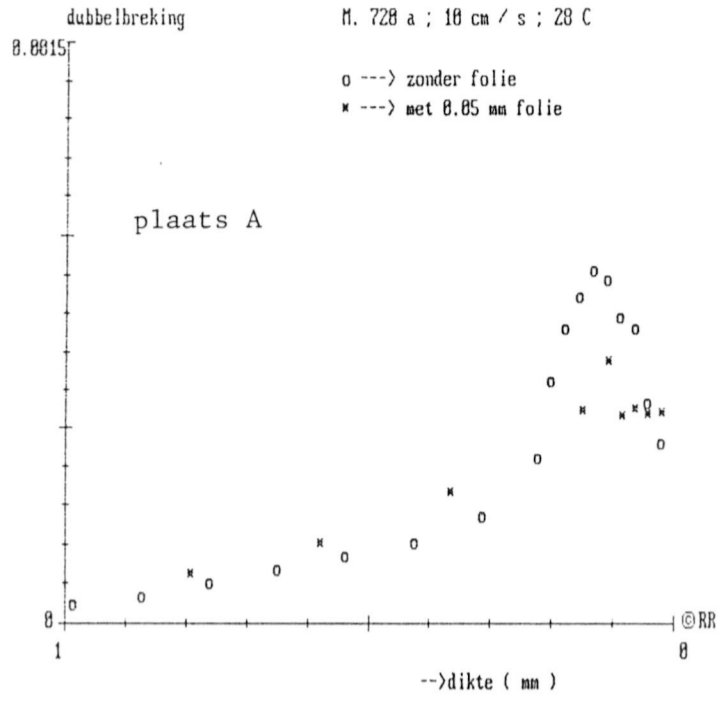
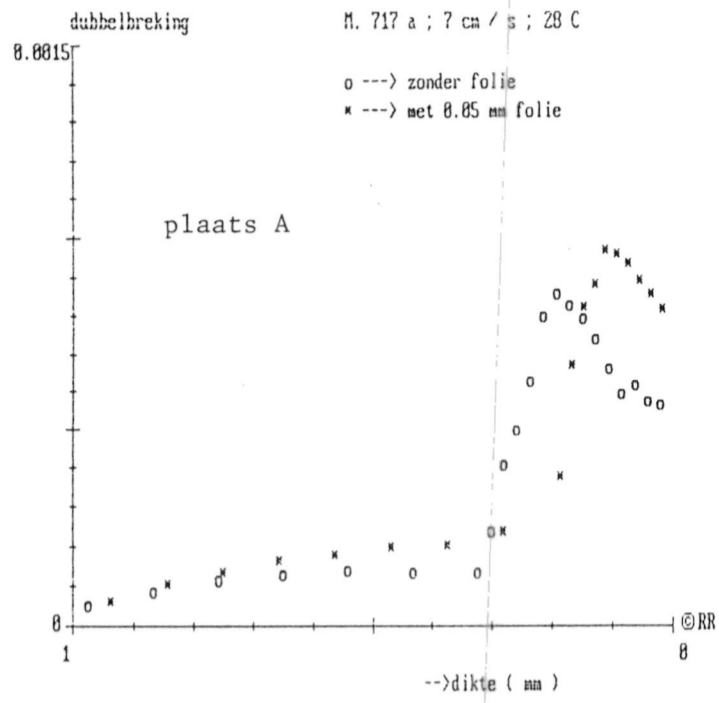
b. Voor alle gevallen geldt echter dat de verschillen tussen de twee kanten van het product van dezelfde orde van grootte zijn als in gevallen waarbij er van 'symmetrische' afkoeling sprake zijn.

c. ( Eventuele ) verschillen in het dubbelbrekingsverloop tussen de 'bedekte' en 'onbedekte' kant van het product zijn dus niet als zodanig te herkennen !

Figuur 5.4.a. Vergelijking tussen dubbelbrekingsprofielen van de twee productkanten :  
 geval van 'asymmetrische' afkoeling / éénzijdige bedekking met 0,1 mm folie.  
 Monster nr. 538 :  $v_i = 3 \text{ cm / s}$  ; nr. 552 :  $v_i = 7 \text{ cm / s}$  ; nr. 545 :  $v_i = 10 \text{ cm / s}$



Figuur 5.4.b. Vergelijking tussen dubbelbrekingsprofielen van de twee productkanten :  
 geval van 'asymmetrische' afkoeling / éénzijdige bedekking met 0,05 mm folie.  
 Monster nr. 717 :  $v_i = 7 \text{ cm / s}$  ; nr. 720 :  $v_i = 10 \text{ cm / s}$  .



### 5.3. Resultaten stollaagdiktemetingen

Van deze methode kunnen geen resultaten worden vermeld, daar het zelfs niet mogelijk is gebleken om de grenzen van de gestolde laag met enige zekerheid aan te geven.

## 6. DISCUSSIE

### 6.1. Spuitgietexperimenten met de gemodificeerde rheometer

Eén van de belangrijkste doelstellingen van de spuitgietexperimenten is het uittesten van warmteremmende lagen.

Er moet met name aandacht worden geschonken aan de (eventuele) gevolgen van het gebruik van een warmteremmende laag voor de ( in producten aanwezige ) moleculaire orientaties.

Warmteremmende lagen kenmerken zich vooral door het feit dat ze het matrijsholteoppervlak slechts voor een  korte tijd  ( veelal  $< 1$  s ) 'warm' houden.<sup>13</sup>

Binnen deze tijdslimiet (  $< 1$  s ) zou het matrijsvullen moeten plaatsvinden, opdat stroming en afkoeling in het spuitgietproces enigszins kunnen worden 'ontkoppeld'. Deze ont koppeling vormt de weg waarlangs minimalisatie van (ingevroren) oriëntatie moet worden bereikt.

De praktijk leert echter dat het matrijsvullen met de gemodificeerde rheometer maar langzaam verloopt.

Met deze apparatuur kunnen namelijk slechts lage(re) injectiesnelheden worden behaald, waardoor de 'minimale' vultijd op circa 8 s komt te liggen.

Deze minimale vultijd is veel groter dan de ( effectieve ) 'werktijd' van de warmteremmende laag.

De vraag is dan ook niet ongegrond of met de gemodificeerde rheometer meest doelmatige experimenten met warmteremmende laag kunnen worden gedaan.

---

<sup>13</sup> Zie ook hoofdstuk 3.



## 6.2. Bepaling van dubbelbreking

Aan de hand van het oriëntatie verloop in het xz-doorsnede van producten die zijn gespoten onder verschillende procesomstandigheden, moeten uitspraken worden gedaan over de werking en effectiviteit van de warmteremmende laag. De hoogte en ligging van de pieken in het oriëntatie verloop zouden met name in dit verband doorslaggevend zijn.

Het oriëntatie verloop is echter niet eenvoudig (te bepalen) : in de 'belangrijke' gebieden ( i.e. in de buurt van het productoppervlak ) lopen de oriëntatiegraden over een zeer korte afstand ( 200 - 400  $\mu\text{m}$  ) sterk uiteen.

Dit betekent dat de gebruikte analyse methode over een hoog oplossend vermogen moet beschikken, wil men 'bruikbare' resultaten krijgen.

Een hoog oplossend vermogen blijkt bij de dubbelbrekingsbepaling niet te worden behaald, en wel om de volgende reden.

Met de combinatie polarisatie microscoop + compensator wordt bij verdraaiing van de compensator een brede 'zwarte' band waargenomen.

Binnen deze 'zwarte' band is bovendien gelijdelijk overgang van zwart naar zwart-grijs te zien.

Door dit gelijdelijke overgang is het niet mogelijk gebleken om nauwkeurig te bepalen wanneer op het te meten gebiedje maximale zwarting optreedt, en dus wanneer met het draaien van de compensator moet worden gestopt.

Een onnauwkeurige bepaling van de hoekverdraaiing leidt doorgaans tot belangrijke fouten in het weglengteverschil resp. de dubbelbreking.

Een mogelijke alternatief voor de dubbelbrekingsbepaling in amorfe spuitgietproducten wordt gegeven door literatuur [ 36 ].

Deze alternatief -dat van de zogenaamde 'convergente laser bundel' gebruik maakt- wordt in dit verslag niet behandeld.

## 7. CONCLUSIES

- Aan de hand de uitgevoerde experimenten is het niet mogelijk gebleken om de in het spuitgietsproduct aanwezige oriëntaties in twee verschillende gevallen met elkaar te vergelijken : in geval van met en in geval van zonder warmteremmende laag.
- Met de gebruikte analyse methoden kunnen geen voldoende reproduceerbaarheid worden behaald om de beoogde vergelijking te rechtvaardigen.
- Het 'microtomen' van spuitgietsproducten - zijnde een essentiële activiteit van de zogenaamde stollaagmethode - kan met de beschikbare apparatuur niet met voldoende reproduceerbaarheid worden uitgevoerd.
- Essentiële kenmerken van het dubbelbrekingsverloop ( i.e. hoogte en ligging van de pieken in de buurt van het productoppervlak ) kunnen met de gebruikte combinatie polarisatie microscoop + ( Ehringhaus ) compensator niet met voldoende reproduceerbaarheid worden weergegeven.

## 8. AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK

- Geschikte materialen voor warmteremmende laag moeten nog verder worden ontwikkeld.
- Het aanbrengen van warmteremmende lagen zou het beste aan gespecialiseerde bedrijven worden overgelaten.
- Dikkere (  $> 0,1$  mm ) warmteremmende lagen dienen ook te worden gebruikt.  
Hierbij moet terdege rekening worden gehouden met de resulterende koeltijdsverlenging en problemen bij het aanbrengen.
- Voor het spuitgieten dienen materialen te worden gebruikt die sterkere dubbelbrekingseffect hebben.
- Van de gebruikte spuitgietmaterialen dienen relaxatiespectra te worden bestudeerd.  
Hieruit kan een indruk worden verkregen of de 'werktijd' van de warmteremmende laag inderdaad vergelijkbaar is met de relaxatietijd van het polymeer.
- Spuitgietexperimenten dienen te worden uitgevoerd met apparatuur waarbij grote variatie van matrijstvultijd mogelijk is.
- Bij het spuitgieten dient de zogenaamde matrijsholte-drukomschakeling te worden gebruikt.
- Bij het spuitgieten dient de matrijswandtemperatuur zo mogelijk 'on-line' te worden geregistreerd.
- Een 'reproduceerbare' analyse methode waarbij moleculaire oriëntatie en inwendige spanning effectief van elkaar kunnen worden gescheiden, dient zo mogelijk te worden ontwikkeld.

## LITERATUURLIJST

1. E.F. Gurnee, Journal of Applied Physics, 25, 1232 ( 1954 ).
2. J. Backhaus, Doctorate Thesis, RWTH Aachen ( 1985 ).
3. H. Hensel, Doctorate Thesis, RWTH Aachen ( 1975 ).
4. G. Wübken, Doctorate Thesis, RWTH Aachen ( 1974 ).
5. M.J. Liou, Doctorate Thesis, Massachusetts Institute of Technology ( 1987 ).
6. J.L.S. Wales et. al., Pol. Eng. Sci., 12, 358 ( 1972 ).
7. J.L.S. Wales, The Application of Flow Birefringence to Rheological Properties of Polymer Melts, Delft University Press (1976).
8. J.L. White, W. Dietz, Pol. Eng. Sci., 19, 558 ( 1979 ).
9. W. Dietz, J.L. White, Rheologica Acta 17, 676 ( 1978 ).
10. M.R. Kamal et. al., Pol. Eng. Sci., 19, 558 ( 1979 ).
11. G. Menges, G. Wübken, SPE ANTEC Technical Papers, 19, 519 (1973).
12. Z. Bakerdjian, M.R. Kamal, Pol. Eng. Sci., 17, 96 ( 1977 ).
13. J. Greener, G.H. Pearson, Journal of Rheology, 27, 115 (1983).
14. A.I. Isayev, D.L. Crouthamel, Polymer - Plastic Technology and Engineering 22, 177 ( 1984 ).
15. A.I. Isayev, Pol. Eng. Sci. 23, 271 ( 1983 ).
16. C.J. Wust Jr., D.C. Bogue, Journal of Applied Polymer Science 28, 1931 ( 1983 ).
17. W. Knappe, Kunststoffe, 51, 562 ( 1961 ).
18. M. Fleissner, Kunststoffe, 63, 597 ( 1973 ).
19. K. de Jäger, Analyse Technieken voor Bepaling van Moleculaire Oriëntatie in Smitgietproducten, Literatuurverslag IOP - Programma Polymeren, TU Twente ( 1988 ).
20. K. Jansen, Analyse van Afkoelprocessen bij het Smitgieten, Tussenverslag IOP - Programma Polymeren, TU Delft ( 1989 ).
21. Handbook of Chemistry and Physics, 67th. Ed. ( R.C. Weast, Editor ), CRC Press ( 1987 ).
22. C. Hoogendoorn, Collegehandleiding Fysische Transport Verschijnselen 2, DUM ( 1985 ).
23. J.P. Holman, Heat Transfer, Mc Graw-Hill, New York ( 1972 ).

24. I.I. Rubin, Injection Moulding, Wiley, New York ( 1972 ).
25. R.G.W. Pye, Injection Mould Design, 4th. Ed., Longman, New York ( 1989 ).
26. Persoonlijk onderhoud met verschillende 'coatings' - producenten en - bedrijven.
27. ASPM Handleiding, interne rapport Fa. PMF Eindhoven.
28. Handleiding Arburg spuitgietmachine.
29. Handleiding / Gebruiksaanwijzing Ehringhaus compensator.
30. Handleiding Capillaire Rheometer, Laboratorium voor Macromoleculaire Stoffen, TH Delft ( 1973 ).
31. Britse Patent nummer A 1 448 511 ( Montedison ), publicatie datum 8 september 1976.
32. Europese Patent nummer EP 0 006 289 A1 ( Allied Chemical Corporation, USA ), publicatie datum 9 januari 1980.
33. Mededeling tijdens de eerste werkbepreking, februari 1989.
34. Persoonlijk onderhoud met ( onder andere ) Dhr. van Donselaar.
35. Polymer Handbook, 2nd Ed., ( J. Brandrup, E.H. Immergut, Editors ), Wiley ( 1975 ).
36. W. Siebourg et. al., Pol. Eng. Sci 30 ( 18 ), 1133 ( 1990 ).

BIJLAGE 1.

Afleiding formule voor kontakttemperatuur ( vergelijking ( 3.1 ))  
 [ 22, 23 ]

Beschouw twee semi-oneidige lichamen die begintemperaturen hebben van respectievelijk  $T_1 = T_i$  en  $T_2 = 0$ . Deze twee lichamen komen in kontakt op  $t > 0$ .

Wat is nu de kontakttemperatuur ?

Aanpak :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial t} &= a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \\ \frac{\partial T_2}{\partial t} &= a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial z^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.1.1})$$

waar

$$a_1 = \frac{\lambda_1}{\rho_1 C_{p1}} \quad \text{en} \quad a_2 = \frac{\lambda_2}{\rho_2 C_{p2}}$$

Randvoorwaarden :

- a.  $T_1 = T_i$  op  $z = -\infty$
- b.  $T_1 = T_2$  op  $z = 0$
- c.  $\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial z}$  op  $z = 0$  (B.1.2)
- d.  $T_2 = 0$  op  $z = \infty$

Laplace transformatie van bovengenoemde vergelijking ( B.1.1 ) :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 T_1(s)}{dz^2} - q_1^2 T_1(s) &= -\frac{T_i}{\rho_1} \\ \frac{d^2 T_2(s)}{dz^2} - q_2^2 T_2(s) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (B.1.3)$$

waar  $q_1^2 = \frac{s}{a_1}$  en  $q_2^2 = \frac{s}{a_2}$

Transformatie van de randvoorwaarden ( vergelijking ( B.1.2 ) ) :

- a.  $T_1(s) = \frac{T_i}{s}$  op  $z = -\infty$  .
- b.  $T_1(s) = T_2(s)$  op  $z = 0$  .
- c.  $\lambda_1 \frac{dT_1(s)}{dz} = \lambda_2 \frac{dT_2(s)}{dz}$  op  $z = 0$  . (B.1.4)
- d.  $T_2(s) = 0$  op  $z = \infty$  .

De algemene oplossingen van vergelijking ( B.1.3 ) :

$$T_1(s) = \frac{T_i}{a_1} + A \exp(-q_1 z) + B \exp(q_1 z) \quad (B.1.5)$$

$$T_2(s) = C \exp(-q_2 z) + D \exp(q_2 z)$$

De constanten A, B, C en D volgen uit de randvoorwaarden ( vergelijking ( B.1.4 ) ).

$$A = 0$$

$$B = \frac{\frac{T_i}{s}}{1 + \left( \frac{(\lambda\rho C_p)_1}{(\lambda\rho C_p)_2} \right)^{-\frac{1}{2}}}$$

(B.1.6)

$$C = \frac{\frac{T_i}{s}}{1 + \left( \frac{(\lambda\rho C_p)_2}{(\lambda\rho C_p)_1} \right)^{-\frac{1}{2}}}$$

$$D = 0$$

Deze leidt tot

$$T_2(s) = \frac{\frac{T_i}{s}}{1 + \left( \frac{(\lambda\rho C_p)_2}{(\lambda\rho C_p)_1} \right)^{-\frac{1}{2}}} \left( \frac{\exp(-q_2 z)}{s} \right) \quad (\text{B.1.7})$$

Terugtransformeren geeft

$$T_2 = \frac{\frac{T_i}{s}}{1 + \left( \frac{(\lambda\rho C_p)_2}{(\lambda\rho C_p)_1} \right)^{-\frac{1}{2}}} \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{a_2 t}} \right) \quad (\text{B.1.8})$$

Voor de zogenaamde kontakttemperatuur geldt :

$$(T_2)_{z=0} = \frac{T_i}{1 + \left( \frac{(\lambda\rho C_p)_2}{(\lambda\rho C_p)_1} \right)^{-\frac{1}{2}}} \quad (\text{B.1.9})$$



Lichaam 1 ondergaat temperatuursverlaging op het kontaktoppervlak

$$(\Delta T_1)_{z=0}$$

$$(\Delta T_1)_{z=0} = T_i - (T_2)_{z=0} = \frac{T_i \left( \frac{(\lambda \rho C_p)_2}{(\lambda \rho C_p)_1} \right)^{\frac{1}{2}}}{1 + \left( \frac{(\lambda \rho C_p)_2}{(\lambda \rho C_p)_1} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{B.1.10})$$

Van vergelijking (B.1.9) en (B.1.10) volgt het volgende verband :

$$\left( \frac{\Delta T_1}{T_2} \right)_{z=0} = \left( \frac{(\lambda \rho C_p)_2}{(\lambda \rho C_p)_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.1.11})$$

BIJLAGE 2.

Afleiding vergelijking ( 3.2 ) [ 22, 23 ]

Beschouw een semi-oneindig lichaam met begintemperatuur  $T_2$ , dat aan het oppervlak een stapvormige temperatuursverandering ondergaat van  $T_2$  naar  $T_0$ .

Wat is de temperatuursverdeling in het lichaam  $T ( t, z )$ .

Aanpak

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (\text{B.2.1})$$

Randvoorwaarden :

$$T ( z, 0 ) = T_2 \quad (\text{B.2.2})$$

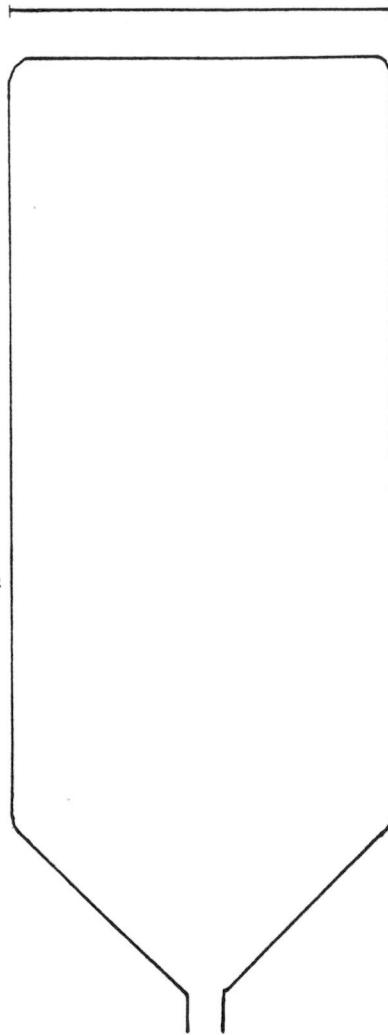
$$T ( 0, t ) = T_0 \quad \text{op } t > 0$$

Met behulp van Laplace transformatie kan bovenstaande vergelijking worden opgelost.

Resultaat :

$$\frac{T ( z, t ) - T_0}{T_2 - T_0} = \text{erf} \left( \frac{z}{2 \sqrt{a t}} \right) \quad (\text{B.2.3})$$

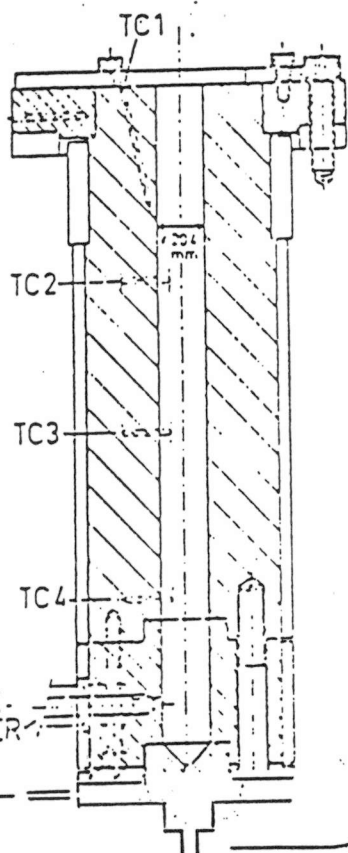
5 cm



10 cm

2,2 cm

Figuur B.3.2.  
Tekening van de matrijs-  
holte van de gemodificeerde  
rheometer.



Figuur B.3.1.  
Schets van de gemodificeerde rheometer.  
( TC = thermokoppel ).

zuiger  
cylinder

matrijs-houder

bypass

### BIJLAGE 3.

#### Beschrijving van de gemodificeerde rheometer

De volledige apparatuur kan worden ingedeeld in vier gedeelten :

1. Het cylinder-gedeelte.
2. De matrijs.
3. De synchronomotor met de bijbehorende tandwielkast en stuurkast voor aandrijving van de zuiger.
4. De elektrische randapparatuur voor de registratie en / of instellen van de druk en de temperaturen.

ad. 1.

Het cylinder-gedeelte bestaat uit drie onderdelen :

- Het bovenstuk dat als reservoir voor het gesmolten polymeer dient.
- Een 'tussenstuk', waaraan een drukmeter wordt bevestigd.
- De matrijs-houder.

De cilinder is omgeven door een viertal verwarmingsmantel, die ieder op een temperatuur-regelaar zijn aangesloten. De temperatuurmeting wordt uitgevoerd met ijzer-constantaan thermokoppels. De plaats van de vier thermokoppels is aangegeven in figuur B.3.1.

ad. 2.

In figuur B.3.2 is de tekening van de matrijsholte gegeven.  
( Holtediepte :  $2 \times 1,25$  mm ).

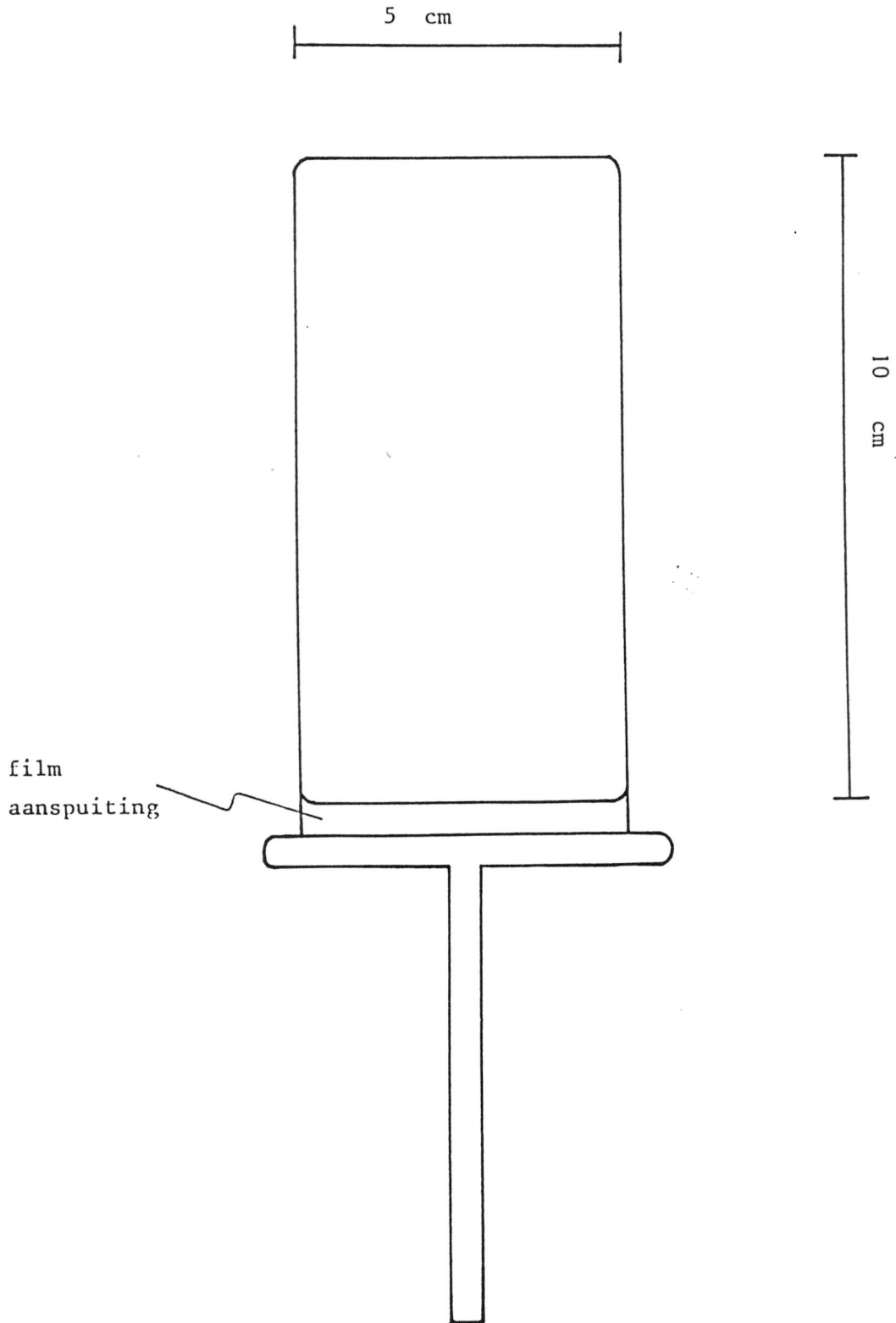
BIJLAGE 4.

Werkprocedure voor de gemodificeerde rheometer.

1. Stel de temperatuur van de verwarmingsmantels in.
2. Nadat de cylinder de gewenste temperatuur (op alle meetpunten) heeft bereikt, wordt er begonnen met het vullen van de cylinder met de polymeer-granulaat.
3. De zuiger wordt (zeer) langzaam naar beneden gebracht. Stop de zuiger direct nadat de geregistreeerde druk ( vlak boven de matrijshouder ) 'iets' oploopt.
4. Wacht tot de (polymeer)smelt een 'homogene' temperatuur heeft bereikt.  
De gebruikelijke wachttijd voor de verwerkte polystyreen is circa 20 minuten.
5. Brengt de zuiger nu weer langzaam naar beneden. Zet de zuiger tot stilstand zodra de polymeersmelt begint uit te stromen.
6. Haal de eventueel uitgestroomde smelt weg.
7. Bevestig nu snel (!) de matrijs aan de matrijshouder.
8. Laat nu de zuiger met de gewenste snelheid naar beneden zakken.
9. De polymeersmelt wordt naar de matrijsholte geperst.
10. Tijdens het persen wordt de druk vlak boven de matrijshouder geregistreeerd middels de aldaar bevestigde drukmeter.

BIJLAGE 5.

Tekening van de matrijsholte van de Arburg spuitgietmachine.  
( Holte diepte : 2 x 1 mm ).



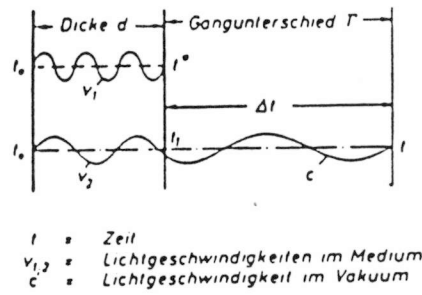
BIJLAGE 6.

Werkwijze debietmetingen

1. Stel de gewenste temperaturen van de verwarmingsmantels in.
2. Wacht totdat het polymeer 'voldoende' op temperatuur komt. De gebruikelijke wachttijd is circa 15 minuten.
3. Stel de gewenste injectiedruk  $P_i$  in.
4. Machine op 'manual' mode
5. Stel de gewenste snelheid  $v_i$  in.
6. De polymeersmelt wordt nu in de lucht gespoten, en met een metalen bakje opgevangen.
7. De 'spuittijd' wordt geregistreerd met behulp van een stopwatch.
8. De opgevangen polymeersmelt wordt afgewogen op een Sartorius weegschaal.<sup>14</sup>
9. Voor elke snelheid wordt de werkwijze tenminste vijf keer herhaald.
10. Tenslotte wordt in een grafiek de ingestelde snelheid  $v_i$  uitgezet tegen het gewicht van de gespoten polymeersmelt per tijdseenheid. Het bijbehorende 95 %-betrouwbaarheidsinterval wordt hier ook gegeven.

---

<sup>14</sup> Type niet bekend. Werkgebied 0,1 mg - 110 g.



Figuur B.7.1. Ontstaan van weg-  
 lengteverschil.  
 (Schematisch).

Toelichting :  $v_1$  ,  $v_2$  = lichtsnelheid  
 in medium.  
 $c$  = lichtsnelheid  
 in vacuum.  
 $t$  = tijd.



BIJLAGE 7.

Afleiding dubbelbrekingsformule ( vergelijking ( 4.4 ) )

Algemeen :

Zie figuur B.7.1 [ 3 ].

$$\left. \begin{array}{l} \text{Voor deelstraal 1 geldt } z = v_1 t \\ \text{Voor deelstraal 2 geldt } z = v_2 ( t - \Delta t ) \end{array} \right\} \quad (\text{B.7.1})$$

Voor het weglengteverschil  $\varphi$  tussen deelstraal 1 en deelstraal 2 geldt :

$$\varphi = c \Delta t \quad (\text{B.7.2})$$

$$\text{Terwijl } n_1 = \frac{c}{v_1} \quad \text{en} \quad n_2 = \frac{c}{v_2} \quad (\text{B.7.3})$$

Combinatie van ( B.7.1 ) , ( B.7.2 ) en ( B.7.3 ) levert :

$$\begin{aligned} \text{Voor preparaat met dikte } z : \quad \varphi \Big|_z &= z | (n_1 - n_2) | \\ &= z | \Delta n | \quad (\text{B.7.4}) \end{aligned}$$

De dubbelbreking  $|\Delta n|$  is een functie van  $z$   $|\Delta n(z)|$   
(Voor coördinatenstelsel zie figuur 2.1., hoofdstuk 2).

Tijdens het onderzoek wordt het weglengteverschil  $\varphi_{xy}$  bepaald.

Er geldt ( zie bijvoorbeeld literatuur [ 1 ] ) :

$$\begin{aligned} \varphi_{xy} &= \int_0^z | \Delta n_{xy}(z) | dz \\ \text{dus } | \Delta n_{xy}(z) | &= \frac{d\varphi_{xy}}{dz} \quad (\text{B.7.5}) \end{aligned}$$

$$|\Delta n_{xy}(z)| = |\Delta n_{xz}(z)| - |\Delta n_{yz}(z)| = \frac{d\varphi_{xy}}{dz}$$

Voorts wordt er gebruik gemaakt van de aanname dat tijdens het matrijsvullen de stromingsfronten parallel zijn.

$$\text{Dus } |\Delta n_{yz}| \approx 0$$

$$\text{Met andere woorden } |\Delta n_{xz}| \approx \frac{d\varphi_{xy}}{dz} \quad (\text{B.7.6})$$

BIJLAGE 8.

Korte beschrijving van de programmatuur voor het differentiëren van de weglengteverschil curve ( vergelijking ( 4.4 ) )

De dubbelbreking  $|\Delta n_{xz}(z)|$  kan worden verkregen door het weglengteverschil  $\varphi_{xy}(z)$  te differentiëren.

Hiertoe wordt tijdens het onderzoek een eenvoudige programma ontwikkeld.

De programma werkt in principe als volgt :

1. Uitgaande van de eerste zeven punten ( van de weglengteverschil-curve ) wordt met behulp van de kleinste kwadraten methode een 'kwadratische curve' geconstrueerd.
2. Aan de hand van deze 'kwadratische curve' wordt de afgeleide in het 'midden' ( het vierde punt dus ) berekend.
3. Het eerste punt van de weglengteverschil-curve wordt vervolgens weggelaten; het achtste punt van de weglengteverschil-curve wordt aan de verzameling 'zeven punten' toegevoegd.
4. Aan de hand van de nieuwe verzameling van zeven punten wordt weer een 'kwadratische curve' geconstrueerd.  
De afgeleide wordt nu in het vijfde punt van de weglengteverschil-curve berekend.
5. De werkwijze wordt herhaald totdat het laatste punt van de weglengteverschil-curve bereikt wordt.
6. In de eerste drie punten van de weglengteverschil-curve wordt de afgeleide berekend aan de hand van de eerste 'kwadratische curve'.
7. Zo ook wordt de afgeleide in de laatste drie punten van de weglengteverschil-curve berekend aan de hand van de laatste 'kwadratische curve'.

BIJLAGE 9.

Foto's van een aantal spuitgietsproducten tussen twee gekruiste polarisatoren

Toelichting :

- Foto 1 : product nummer 90      Gespoten op de gemodificeerde  
rheometer.  
Injectiedebiet = 3,5 g / s.  
 $T_{\text{wand}} = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}.$
- product nummer 98      Gespoten op de Arburg spuit-  
gietmachine.  
Injectiesnelheid = 23 cm / s.  
 $T_{\text{wand}} = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}.$   
(Voorbeeld 'jetting').
- Foto 2 : product nummer 304      Gespoten op de Arburg spuit-  
gietmachine.  
Injectiesnelheid = 7 cm / s.  
 $T_{\text{wand}} = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}.$   
(Koelwater wordt niet door-  
geleid).
- product nummer 315      Gespoten op de Arburg spuit-  
gietmachine.  
Injectiesnelheid = 10 cm / s.  
 $T_{\text{wand}} = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}.$   
(Koelwater wordt niet door-  
geleid).
- Foto 3 : product nummer 388      Gespoten op de Arburg spuit-  
gietmachine.  
Injectiesnelheid = 7 cm / s.  
 $T_{\text{water}} = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}.$   
(Koelwater wordt wel door-  
geleid).
- product nummer 393      Gespoten op de Arburg spuit-  
gietmachine.  
Injectiesnelheid = 10 cm / s.  
 $T_{\text{water}} = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}.$   
(Koelwater wordt wel door-  
geleid).
- $T_{\text{matrijs}} = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}.$

Foto 4 : product nummer 604

Gespoten op de Arburg spuit-  
gietmachine.

Injectiesnelheid = 7 cm / s.

0,05 mm folie aan beide kanten.

(Koelwater wordt niet door-  
geleid).

product nummer 609

Gespoten op de Arburg spuit-  
gietmachine.

Injectiesnelheid = 10 cm / s.

0,05 mm folie aan beide kanten.

(Koelwater wordt niet door-  
geleid).

Foto 1. Zie toelichting.



Foto 2. Zie toelichting.

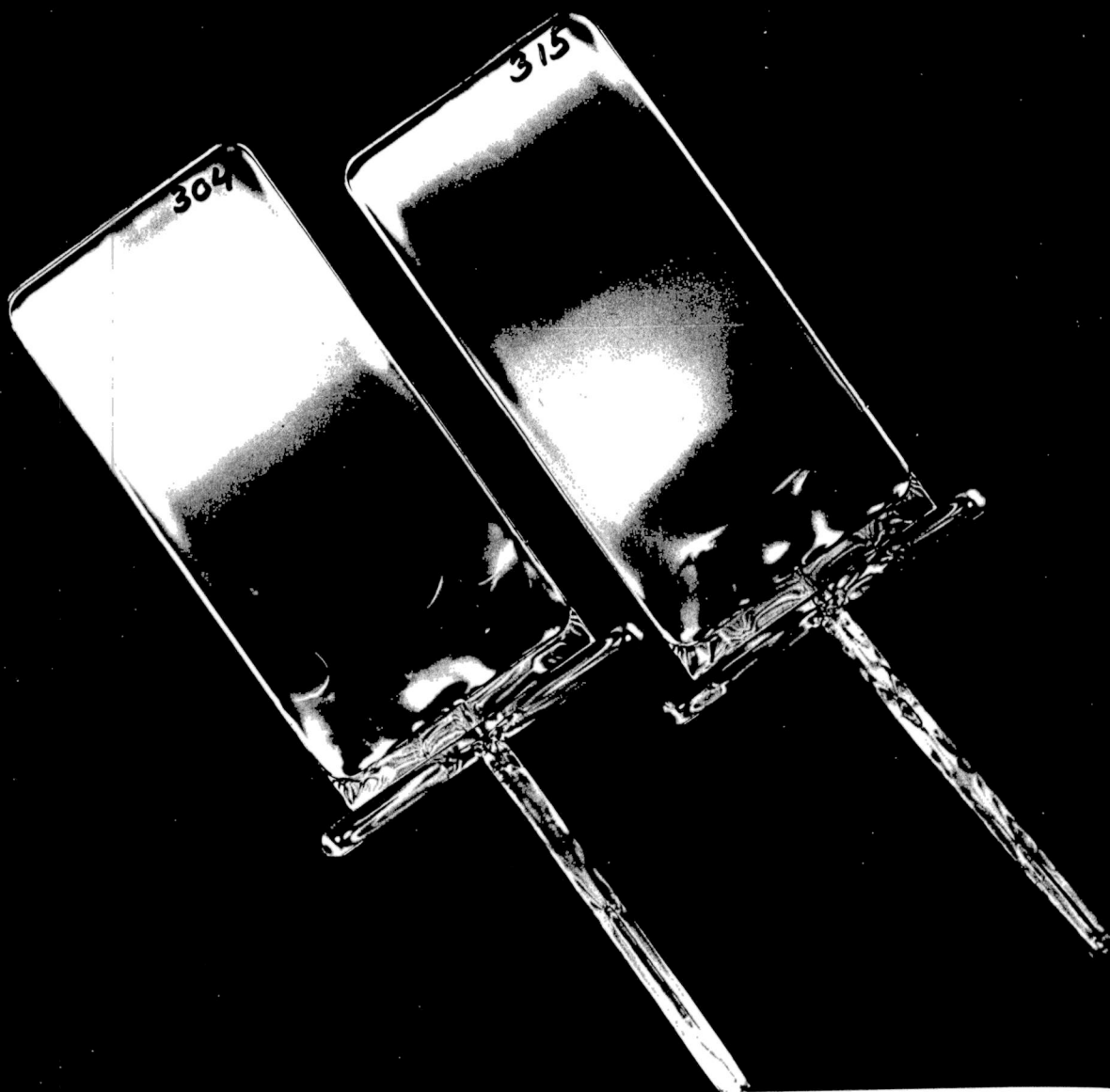




Foto 3. Zie toelichting.

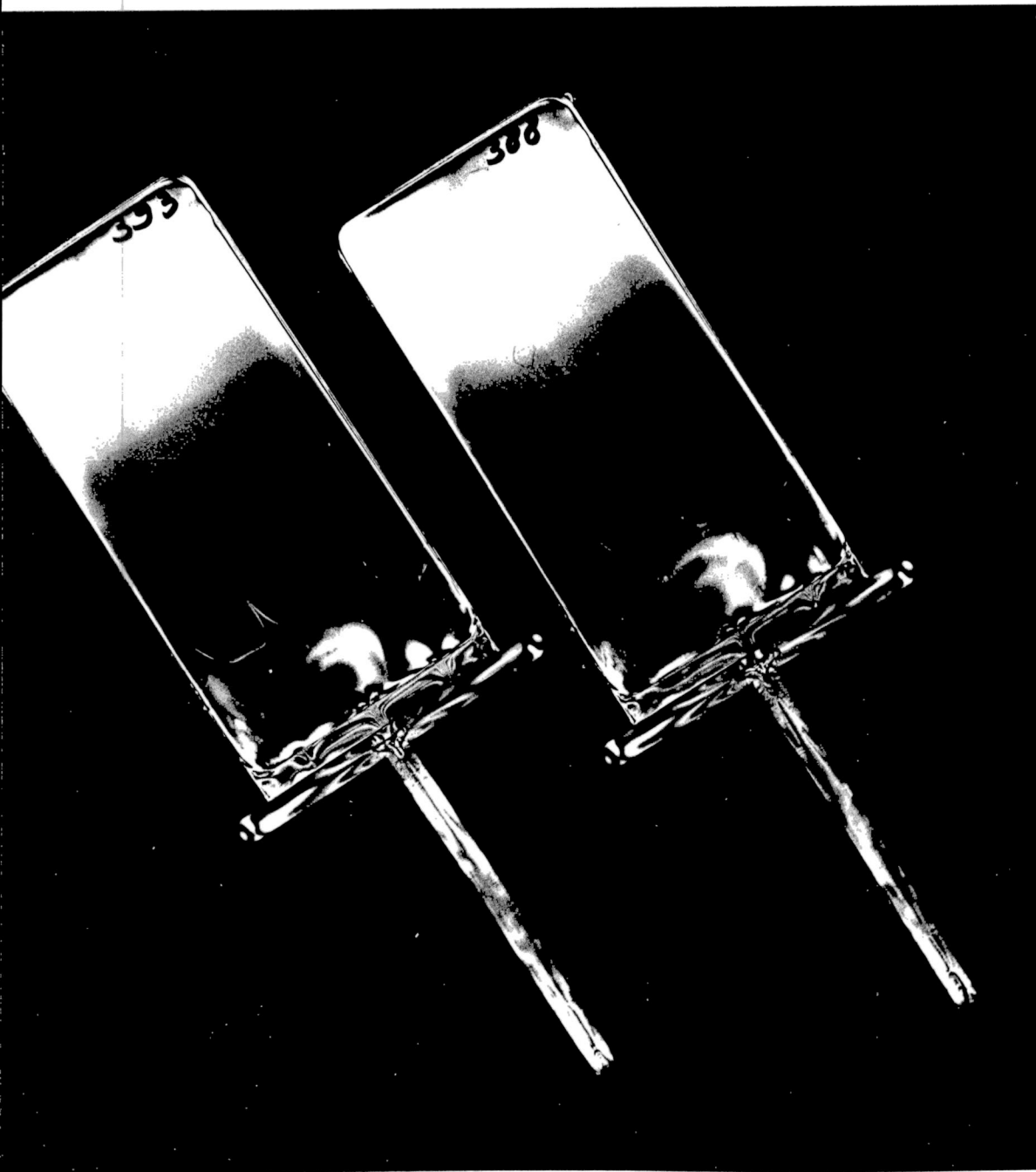
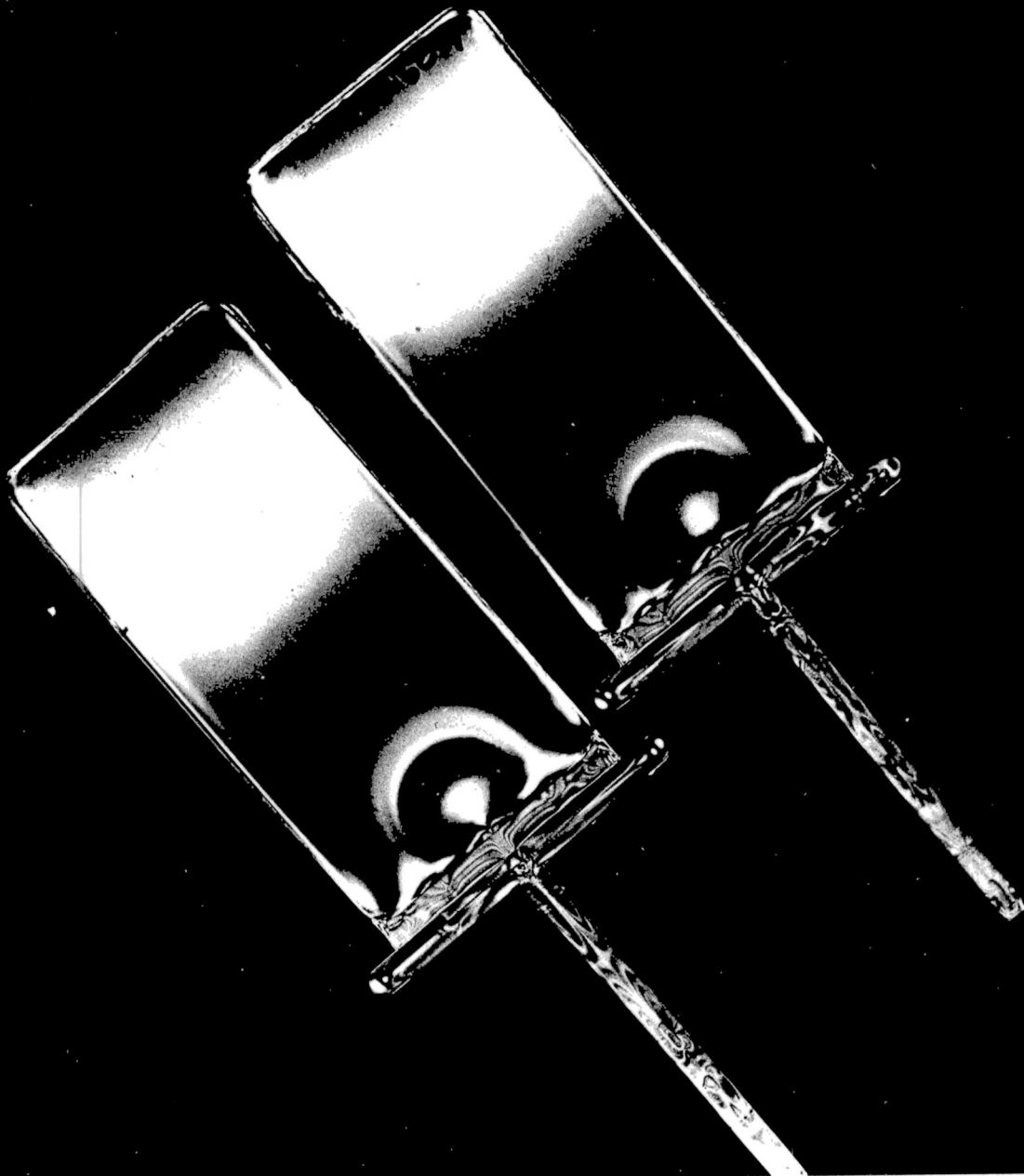



Foto 4. Zie toelichting.




Supplement A.

TIJDSSHEMA VAN DE TIJDENS HET ONDERZOEK UITGEVOERDE  
WERKZAAMHEDEN

- Eind februari tot eind april 1989

Spuitgietexperimenten met de gemodificeerde rheometer.  
Microtomeren.

- 1 mei 1989

Besluit om te gaan werken met de Arburg spuitgietmachine.  
Door problemen met de ASPM controle-eenheid, kan pas m. i. v.  
30 juni 1989 spuitgietexperimenten worden gedaan op de  
Arburg spuitgietmachine.

- Juli 1989 - december 1989

Spuitgieten op de Arburg spuitgietmachine.  
Analyseren : stollaagmethode.  
dubbelbrekingsbepaling.  
resultaten verwerken.

(ASPM controle-eenheid raakt weer in november 1989 buiten  
gebruikt).

- Februari 1990

Tijdens werkbespreking worden resultaten van de dubbelbrekings-  
bepaling gepresenteerd.

Supplement B.