

# Endprodukteigenschaften von PET- Verpackungsbändern in Abhängigkeit von thermischen Einflussfaktoren im Produktionsprozess

**Masterarbeit**

von

**Pamela Kremser**

erstellt am

**Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe  
an der Montanuniversität Leoben**

und bei

**Teufelberger Ges.m.b.H**



Betreuung: Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pilz (Montanuniversität Leoben)  
Dipl.-Ing. Thomas Krziwanek (Teufelberger GesmbH)

Begutachtung: Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter  
(Montanuniversität Leoben)

Leoben, März 2010



**MASTERARBEIT**  
*für Frau Pamela Kremser, BSc*

**Thema: Endprodukteigenschaften von PET-Verpackungsbändern in  
Abhängigkeit von thermischen Einflussfaktoren im  
Produktionsprozess**

Verpackungsbänder aus PET (Polyethylenterephthalat) werden mit Hilfe von Handgeräten oder Verpackungsautomaten unter Vorspannung angebracht und sollen Packgut sichern, verschließen, bündeln und/oder sein Volumen reduzieren. Als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Verpackungsbändern werden vorwiegend PET-Recycling-Rohstoffe (in Form von „PET-Flakes“ oder aufkondensiertem „PET-Regrenulat“) eingesetzt, wobei eine entsprechend ausgerichtete Werkstoffkonditionierung und Verarbeitungsprozessführung bestimmend für die Produkteigenschaften der extrudierten Bänder ist.

Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss wesentlicher Verarbeitungsparameter auf maßgebende Endprodukteigenschaften der PET-Verpackungsbänder zu charakterisieren. Durch Variation spezifischer Konditionierungs- und Verarbeitungsbedingungen insbesondere in Bezug auf die Temperaturführung sind unterschiedliche Bandzustände herzustellen, die zunächst thermo-kalorimetrisch (DSC) und thermo-mechanische (TMA) zu untersuchen sind. Daraus bestimmbare morphologische Informationen über den teilkristallinen Zustand sowie den Orientierungszustand der Bänder, sollen u.a. Aufschluss über den Einfluss der untersuchten Bandzustände auf das Schrumpfverhalten geben. In einer umfassenden mechanischen Werkstoffcharakterisierung sind für die unterschiedlichen Werkstoffzustände anwendungsrelevante Bänderigenschaften wie Zugfestigkeit, Schweißnahtfestigkeit, Weiterreißverhalten und Relaxationsverhalten durch geeignete Prüfmethode zu untersuchen. Die Ergebnisse sind unter Berücksichtigung morphologischer Aspekte insbesondere auch in Hinblick auf das Spleißverhalten zu diskutieren und in übersichtlicher Form darzustellen.

Juli, 2008

(Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pilz)

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

-----

Datum

-----

Unterschrift

## **Danksagung**

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Rahmen des FFG-Projekts „High Performance PET-Verpackungsbänder“ am Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe und bei der Fa. Teufelberger Ges.m.b.H erstellt.

Für die Ermöglichung der Masterarbeit gilt mein Dank dem ehemaligen Vorstand des Institutes für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben, Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhold W. Lang. Für die Begutachtung der Masterarbeit gilt mein Dank dem interimistischen Vorstand des Instituts, Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pinter. Mein besonderer Dank gilt weiter Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Pilz, der mir als Betreuer einen reibungslosen Ablauf meiner Masterarbeit ermöglichte.

Bedanken möchte ich mich zudem bei der Fa. Teufelberger Ges.m.b.H, insbesondere bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Werner Horvath sowie Herrn Dipl.-Ing. Klaus Brzezowsky für das Zustandekommen dieser Arbeit. Bei den Mitarbeitern der Fa. Teufelberger möchte ich mich für das nette und kollegiale Umfeld während meiner Zeit im Betrieb bedanken. Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Thomas Krziwanek für die gute Zusammenarbeit und freundliche Unterstützung während meiner Arbeit in der Firma und der Erstellung dieser Arbeit.

Weiters möchte ich mich bei Herrn Lukas Mayr für die gute und kollegiale Zusammenarbeit und die Durchführung diverser Prüfungen besonders bedanken.

Abschließend möchte ich herzlich bei meinen Eltern für ihre ständige Unterstützung und Ermöglichung meines Studiums bedanken. Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter, die (nicht nur während meines Studiums) in jeder noch so aussichtslosen Situation zu mir gestanden ist und mich immer mit all ihrer Kraft in meinem Tun und Handeln unterstützt hat. Außerdem bedanke ich mich bei meinem Partner Mario, der mir mit Ruhe, Verständnis und seiner tatkräftigen Hilfe zur Seite steht.

## Kurzfassung

Hochfeste Verpackungsbänder aus Polyethylenterephthalat (PET), das vorwiegend aus dem PET-Getränkeflaschenrecycling stammt, sollen Packgut sichern, verschließen bündeln und/oder sein Volumen reduzieren. Da bereits das Recyclingmaterial ständig schwankenden Qualitätsmerkmalen unterliegt, ist es umso wichtiger den Herstellungsprozess vollständig zu beherrschen und Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Prozessparametern zu kennen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Verarbeitungsparameter Kristallisator- und Trocknungstemperatur, Verstreckungsgrad und Tempertemperatur bei der Herstellung von Verpackungsbändern variiert, um die Einflüsse der einzelnen Parameter und deren Wechselwirkungen zueinander charakterisieren zu können.

Für eine umfassende Charakterisierung von Verpackungsbändern aus PET-Rezyklat wurden sowohl morphologische Eigenschaften mittels DSC und TMA, als auch mechanische Messmethoden durch Zugversuche in Längs und in Querrichtung, Weiterreißversuche und Relaxationsversuche untersucht. Zusätzlich wurden MVI-Messungen der hergestellten Bandzustände und Untersuchungen zur Bestimmung der Schweißnahtfestigkeit durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Konditionierungsschritte im Kristallisator bzw. Trockner vor der Extrusion keinen signifikanten Einfluss auf die Bändeigenschaften haben. Voraussetzung ist die Berücksichtigung eines maximalen Restfeuchtegehalts, der nicht überschritten werden darf, um Molmassenveränderungen während der Bandproduktion aufgrund Feuchteinfluss zu verhindern. Bestimmend für die mechanischen Eigenschaften, vor allem auch für die Spleißneigung und das Schrumpfverhalten bei erhöhter Anwendungstemperatur sind die thermischen Nachbehandlungsschritte nach der Extrusion. Durch Tempern kann zwar das Schrumpfverhalten der Bänder verbessert werden, die damit verbundenen Nachkristallisationseffekte führen jedoch zu einer Erhöhung der Spleißneigung erhöhen. Als wesentliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit konnte durch die Reduzierung der Temperzeit und Anhebung der Tempertemperatur um bis zu 20 °C im Vergleich zu den Standardbedingungen eine Optimierung der Bändeigenschaften sowohl bezüglich

der Spleiß- als auch der Schrumpfeigung erreicht werden. In Verbindung mit einer Reduktion der Kristallisatortemperatur um bis zu 20 °C ist damit auch ein deutliches Energieeinsparungspotential zu erreichen.

## Abstract

High strength packaging tapes of Polyethyleneterephthalate (PET), which are produced of recycled PET beverage bottles, are applied to bundle packaging goods and/or reduce volume. Due to quality variations of the recycled material it is important to know the interactions of separate processing parameters and their influence on the performance of packaging tapes. In an initial step of the present work, important processing parameters such as drying temperature, annealing conditions and stretch ratio were changed systematically to characterize their influences on the resulting tape properties. In order to get information about morphology of recycled PET packaging tapes differential scanning calorimetry (DSC) and thermomechanical analysis (TMA) were used. The mechanical properties were determined by tensile tests, tear strength tests and relaxation tests. Additionally, the melt volume rate (MVR) of each material state was determined.

As a main result it could be shown that the conditioning steps before extrusion do not have a significant influence on tape properties. Nevertheless, to avoid a change in molecular weight during the extrusion process a maximum moisture content of the predried material must not be exceeded. On the other hand, the mechanical properties and especially the splice and shrinkage behaviour strongly depend on the annealing conditions after extrusion. Generally, the annealing processes improve the shrinkage behaviour of the tape but the crystallization on the elevated temperatures increases the splice tendency.

As a result of the present work, optimized annealing parameters were found out which lead to a distinct decrease of shrinkage and improved splice behaviour at application relevant temperatures up to 80 °C. This optimization can be realized with reduced annealing times (minute range) and an increase of annealing temperature up to 20 °C in comparison to the standard annealing parameters. Together with a reduction of condition temperatures prior these optimization steps also have the potential to save processing energy.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Polyethylenterephthalat (PET) als Recyclingrohstoff	3
2.1.1	Rohstoffzusammensetzung	6
2.1.2	Feuchteaufnahmeverhalten	8
2.2	Herstellung von PET-Verpackungsbändern im Extrusionsprozess	10
2.2.1	Aufbau der Extrusionsanlage und Verfahrensablauf	10
2.2.2	Qualitätssicherung	12
2.3	Anwendungsrelevante Eigenschaften von PET-Verpackungsbändern	13
2.3.1	Molekulare und Morphologische Eigenschaften	13
2.3.2	Mechanische Eigenschaften, Schrumpf und Spleißverhalten	17
2.3.3	Viskoelastizität und Langzeiteigenschaften	19
2.4	Charakterisierung mittels Differential-Thermokalorimetrie (DSC)	20
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>24</b>
3.1	PET-Rohstoffe, Werkstoffzustände und Nomenklatur	24
3.2	Morphologische Untersuchungen	25
3.2.1	Differential-Thermokalorimetrie (DSC)	25
3.2.2	Bestimmung der thermischen Längenänderung (TMA)	26
3.2.3	Charakterisierung des Schrumpfverhaltens	28
3.3	Mechanische Untersuchungen der Bändeigenschaften	28
3.3.1	Zugversuch in und quer zur Extrusionsrichtung	28
3.3.2	Bestimmung der Schweißnahtfestigkeit	31
3.3.3	Weiterreißversuche	33
3.3.4	Relaxationsversuche	35
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>36</b>
4.1	Morphologische Eigenschaften für unterschiedliche Bandzustände	36



---

4.1.1	Ergebnisse der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) .....	36
4.1.2	Thermische Längenänderung in und quer zur Extrusionsrichtung .....	40
4.2	Mechanische Eigenschaften für unterschiedliche Bandzustände .....	45
4.2.1	Zugeigenschaften und Schweißnahtfestigkeit .....	46
4.2.2	Weiterreißverhalten und Spleißneigung .....	54
4.2.3	Relaxationsverhalten .....	66
4.3	Gegenüberstellung mechanischer Eigenschaften mit MVI-Werten .....	68
4.4	Weiterführende Temperversuche .....	71
4.5	Berücksichtigung von ökonomischen und ökologischen Aspekte bei der Bandproduktion .....	75
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>82</b>

## **1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG**

Hochfeste Verpackungsbänder aus Polyethylenterephthalat (PET), das vorwiegend aus dem PET-Getränkeflaschenrecycling stammt, werden durch Verschweißen am Packgut angebracht und sollen dieses sichern, verschließen bündeln und/oder sein Volumen reduzieren. Es sind gleich mehrere Gründe, weshalb PET-Verpackungsbänder das klassische Metallumreifungsband immer mehr ablösen. Mit einer - zum Metallband wettbewerbsfähigen Festigkeit - fängt das PET-Band durch seine gleichzeitig deutliche höhere Elastizität selbst wiederholte Erschütterungen auf, das bedeutet, das Verpackungsgut rüttelt sich nicht locker. Verpackungsbänder aus PET-Recyclingmaterial sind zudem - zur Schonung des Verpackungsgutes - nicht scharfkantig und witterungsbeständiger als Stahl. Mit PET-Flaschenmahlgut als Ausgangsmaterial ist das Band außerdem ökonomisch sehr attraktiv und zeigt sich auch in einer CO<sub>2</sub>-Bilanz gegenüber dem Stahlband überlegen (Wöss, 2009).

Insbesondere in der PET-Verpackungsbandherstellung verfügt man derzeit über wenige polymerwissenschaftliche Informationen über die aus Recyclingmaterial hergestellten strapazierfähigen Umreifungsbänder. Da bereits das Recyclingmaterial ständig qualitativen Schwankungen unterliegt, ist es umso wichtiger die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Prozessparametern im Herstellungsprozess zu kennen. Die optimale Werkstoffkonditionierung und Verarbeitungsprozessführung bestimmen die Produkteigenschaften der extrudierten Verpackungsbänder (Wolters, 1997).

Die Kenntnis der Auswirkung von Einflussfaktoren, wie Fremdstoffanteil und Farbzusammensetzung auf die Verarbeitungs- und Produkteigenschaften sowie das Ausgleichen der Rohstoffschwankungen durch verarbeitungstechnische Maßnahmen sind von grundlegender Bedeutung, um die erforderliche stabile Produktqualität des Umreifungsbandes gewährleisten zu können. Somit erfordert die Herstellung von PET-Verpackungsbändern aus Recyclingrohstoff die Entwicklung eines durchgängigen Qualitätssicherungssystems von der Rohstoffebene, über die Verarbeitungsebene zur Produktebene, basierend auf werkstoffkundlichen Struktur-Prozess-Eigenschafts-Zusammenhängen mit entsprechender effizienter Prüfmethodik. Während der erste Schritt dieses

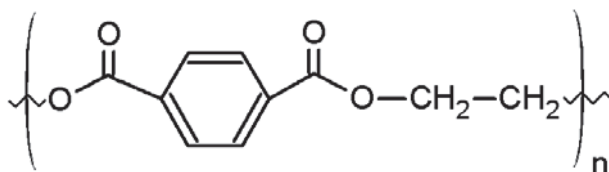
Qualitätssicherungssysteme bereits durch die vorliegende Bachelorarbeit „Charakterisierung der Viskosität von PET-Rezyklat“ (Kremser, 2008) eingehend behandelt wurde, beschäftigt sich diese Arbeit mit der Verarbeitungs- und Produktebene.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss verschiedener Verarbeitungsparameter auf maßgebende Eigenschaften von PET-Bändern vor allem in Bezug auf die Prozesstemperaturführung zu untersuchen. Dazu werden maßgebende Verarbeitungsparameter wie Konditionierungstemperaturen vor der Extrusion, Verstreckungsgrad nach der Extrusion sowie Wärmebehandlung am Ende der Prozesskette systematisch variiert und entsprechende Bandzustände bereitgestellt. Diese werden anschließend hinsichtlich morphologischer und mechanischer Eigenschaften untersucht, um die bestehenden Verarbeitungsprozess-Werkstoffstruktur-Bandeigenschafts-Beziehungen charakterisieren zu können. Während die morphologischen Eigenschaften in erster Linie mit thermo-kalorimetrischen Untersuchungen (DSC) zu bestimmen sind, werden für die mechanische Charakterisierung der Bänder vor allem die thermische Längenänderung, die Zugeigenschaften in und quer zur Bandrichtung, die Weiterreißigenschaften, die Schweißnahtfestigkeiten und das Relaxationsverhalten bestimmt. Bei der Herstellung der Versuchsbänder werden vier Verarbeitungsparameter - Kristallisatortemperatur, Trocknertemperatur, Verstreckungsgrad und Tempertemperatur nach den Recköfen - variiert um 29 verschiedene Bandzustände herzustellen. Bei der Prüfung wird auf zwei Eigenschaftsgruppen eingegangen: Morphologische Eigenschaften und mechanische Eigenschaften. Neben einer umfassenden Werkstoffcharakterisierung zur Bestimmung anwendungsrelevanter Bandeigenschaften ist weiter die Schmelzviskosität in Hinblick auf das Verarbeitungsverhalten der einzelnen Bandzustände zu diskutieren. Abschließend wird auch noch der Einsparung von Energie bei der Herstellung von PET-Verpackungsbändern kurz Aufmerksamkeit geschenkt.

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 Polyethylenterephthalat (PET) als Recyclingrohstoff

Der thermoplastische Kunststoff Polyethylenterephthalat (PET) gehört zur Familie der Polyester und wird sowohl zur Herstellung technischer Bauteile, Getränkeflaschen und Folien, als auch für Polyesterfasern verwendet. Der chemische Aufbau von PET ist in Abb. 2.1 in Form der Strukturformel für das sich wiederholende Strukturelement dargestellt.



**Abb. 2.1:** Strukturformel für die monomere Grundeinheit von PET

Für die Herstellung von PET kennt man zwei verschiedene Verfahren, wobei man die Monomere Ethylenglykol und Terephthalsäure benötigt. Die Herstellung nach Verfahren A erfolgt durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol unter Einwirkung von Katalysatoren wie Zink- oder Manganacetat. Als Ergebnis der Umesterung liegt Diglykolterephthalat vor, das unter Verwendung von Katalysatoren auf Antimon- und Germaniumbasis im Autoklaven polykondensiert wird. In Verfahren B, das industriell hauptsächlich zur Anwendung kommt, kommt es zur Direktveresterung von Terephthalsäure und Ethylenglykol (Carlowitz, 1980). Der Polymerisationsgrad  $P_m$  liegt im Allgemeinen oberhalb von 100 und geht je nach technischem Anwendungszweck bis etwa 200.

Polyethylenterephthalat ist ein polarer Kunststoff, mit starken zwischenmolekularen Kräften. Aufgrund des linearen und unvernetzten Aufbaus liegt PET in teilkristalliner Form vor, wobei der Kristallinitätsgrad verarbeitungsbedingt sowie durch den Einbau von Comonomeren, wie Isophthalsäure und/oder CHDM (1,4 - Cyclohexandimethylol), in einem weiten Bereich variiert werden kann. Dies hat zum Teil vergleichsweise große Schwankungsbreiten der Werkstoffeigenschaften zur Folge. In Tabelle 2.1 sind maßgebende Eigenschaftskennwerte für PET als Richtwerte in den Kategorien für

allgemeine Eigenschaften, rheologische Eigenschaften, mechanische Eigenschaften und thermische Eigenschaften zusammengefasst.

**Tabelle 2.1:** Werkstoffeigenschaften von PET; Richtwerte nach [Carlowitz, 1980 und Campus]

<u>Allgemeine Eigenschaften</u>	
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,335 –1,58
Sättigungsfeuchtegehalt im Normklima (23 °C, 50 % rel.F.) [%]	0,25
Sättigungsfeuchtegehalt im Wasserbad bei 23 °C [%]	0,5
<u>Rheologische Eigenschaften</u>	
Intrinsische Viskosität (IV) [ml/g]	0,63 –0,67
Volumen-Fließindex MVI [cm <sup>3</sup> /10min]	6,5
<u>Mechanische Eigenschaften im Normklima (23 °C, 50 % rel.F.)</u>	
Elastizitätsmodul [MPa]	2500
Zugfestigkeit [MPa]	30
Bruchspannung [MPa]	55
Bruchdehnung [%]	150
<u>Thermische Eigenschaften</u>	
Schmelztemperatur [°C]	260
Anwendungstemperaturbereich (kurzzeit) [°C]	180
Anwendungstemperaturbereich (langzeit) [°C]	100
Wärmeleitfähigkeit [W/(Km)]	0,24

Bei der Sammlung von gebrauchten Kunststoffen unterscheidet man zwischen dem Hol- und dem Bringsystem. Im Falle des Holsystems werden Kunststoffreststoffe vom Verbraucher in der Werkstofftonne oder im Werkstoffsack („gelber Sack“) gesammelt und in entsprechenden Aufbereitungsstellen weiterverarbeitet, wobei dort u.a. PET-Flaschen meist manuell aussortiert werden. Im Bringsystem werden die gebrauchten Kunststoffe vom Verbraucher zu zentralen Sammelstellen („Recyclinghof“) oder im Falle von PET-Flaschen zu Werkstoffmonocontainern („Hol-/Bringsystem“) gebracht, wobei auch für letztere Fehleinwürfen und Verunreinigungen zu berücksichtigen sind.

Beim Sortieren werden zunächst grobe Verunreinigungen, wie Steine oder große metallische Bestandteile, ausgeschieden. In einem zweiten Schritt werden die Kunststoffreste durch zwei Siebtrommeln geleitet und in die Unterfraktionen Hohlkörper/Flaschen, Becher/Blister, Folien, Styropor (EPS) und Mischkunststoffe geteilt, die anschließend zu Ballen verpresst werden. Beim „Hohlkörperrecycling“ liegt die Sortiergenauigkeit aus unterschiedlichen Gründen (Sortierfehler, Probleme aufgrund der Verwendung verschiedener Kunststofftypen für ein und dieselbe Flaschenform) im Bereich von 80–95 %. Mittlerweile wurden Hilfsverfahren für die manuelle Sortierung erarbeitet, um die spezielle Trennung der PET-Flaschen von PVC- oder PE-Behältern zu ermöglichen. Da diese Methode, aufgrund ihrer Störanfälligkeit, jedoch noch über eine begrenzte Arbeitsleistung verfügt, wird meist noch ohne dieses Hilfsverfahren gearbeitet (Bittner, 1995).

Im weiteren Verfahrensablauf der Aufbereitung werden die zu Ballen gepressten Hohlkörper zerkleinert und zu einer Waschstation, die aus einer Waschtrommel und einem Schwimm-Sink-Becken besteht, weitergeleitet. Hier wird in einem ersten Trennverfahren verbliebener Schmutz und Metall sowie bereits Kunststoffe wie PVC und PET von Stoffen mit niedrigerer Dichte wie Polyolefinen abgeschieden. Für eine gute Trennung sind mindestens zwei Stufen notwendig. Die voneinander nun getrennten Materialien werden einer weiteren Feinzerkleinerung zu Flakes (s. Abb. 2.2) zugeführt. Nach einer intensiven Reinigung, bei der Verunreinigungen, Etiketten u. ä. entfernt werden, unterzieht man das Material einer zweiten Trennstufe zur weiteren Abtrennung von Kunststoffpartikeln mit höherer Dichte und noch im Materialstrom verbliebenen Teilchen wie Aluminium zugeführt (Wolters, 1997). Großtechnische Flaschenrecycling-Anlagen, durch die eine noch effektivere Sortierung aufgrund eines abgeänderten Verfahrensablauf möglich wäre, kommen - zumeist aus Kostengründen - relativ selten zum Einsatz (Bittner, 1995).



**Abb. 2.2:** Rohstoffprobe von PET-Bottle-Flakes

Folgende primäre Einflussfaktoren unterscheiden das PET-Recyclingmaterial vom Primärrohstoff:

- Werkstoffzusammensetzung der PET-Flaschen mit oft undefinierten Fremdpolymeranteilen wie Polyolefine, Polystyrol, Polyamid und Polyvinylchlorid.
- Fremdstoffanteile durch Fehlwürfe in der Flaschensammlung und Verschmutzung der Flaschen (Aluminium und andere Metalle, Papier, Klebstoffreste, etc.)
- Molmassenverringering durch Alterung gebrauchter Flaschen sowie durch thermischen und thermo-mechanischen Abbau während der Aufbereitung.

### **2.1.1 Rohstoffzusammensetzung**

Für eine erste Beurteilung der Rohstoffzusammensetzung werden aus den angelieferten Materialien Proben entnommen und zunächst eine Analyse der Farb- und Fremdstoffanteile vorgenommen (Kremser, 2008). Beide Faktoren sind entscheidend für die Rohstoffqualität und somit auch für die Qualität der weiterzuverarbeitenden Bänder. Da PET als Recyclingmaterial vorliegt, treten bei den angelieferten Materialien Qualitätsschwankungen in Bezug auf Farbzusammensetzung, Alterungszustand, Fremdstoffanteile, etc. auf, wobei vor allem auf regionale Qualitätsunterschiede hinzuweisen ist. Bezüglich der Farbzusammensetzung treten vor allem PET-Bottle-Flakes in den Farben grün, blau und transparent auf, die abhängig von der Herkunft der Recyclingmaterialien,

anteilmäßig schwanken. In jedem Fall machen diese drei Farbfractionen aber mehr als 90% der Gesamtmenge aus. Weitere Farbanteile wie rot, braun, gelb und andere haben somit nur einen geringen Masseanteil und betragen zusammengenommen nur etwa 3 bis 9% der Gesamtmenge (Kremser, 2008).

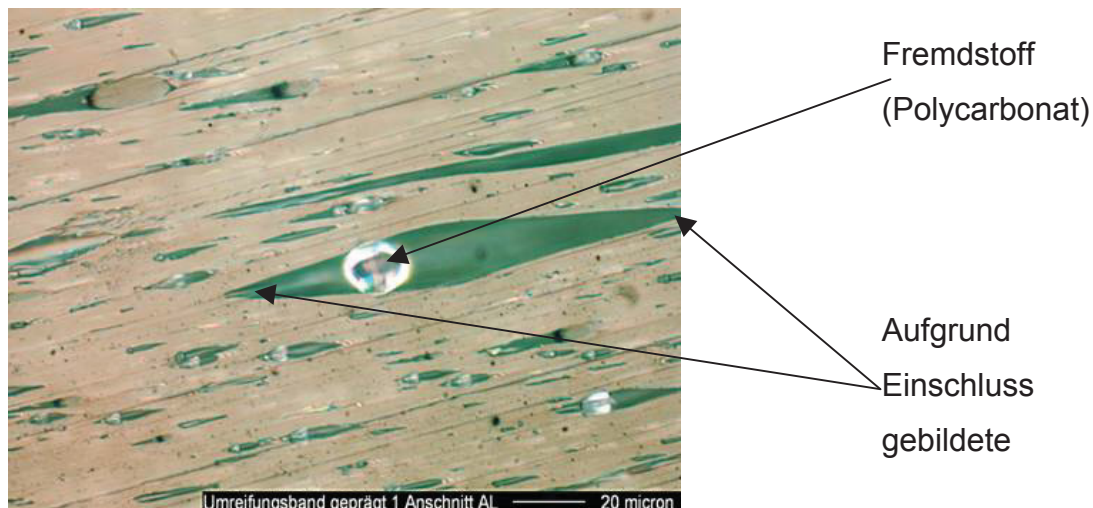
Neben der Farbzusammensetzung sind die Fremdstoffbestandteile entscheidend für die Beurteilung der Rohstoffqualität. Bei der Überprüfung der angelieferten Flakes zur Qualitätskontrolle wird eine Einwaage von 300 Gramm verwendet. Aus dieser Menge werden Fremdbestandteile wie PVC, Polyamid, Polyolefine und Kleberreste sowie Aluminiumbestandteile - hervorgerufen durch Fehleinwürfe bei der Altstoffsammlung - händisch aussortiert. Nach Abwaage der einzelnen Bestandteilemengen kann auf die ungefähre Zusammensetzung des zu verarbeitenden Materials geschlossen werden. Zur gründlicheren Bestimmung der Fremdstoffanteile wird fallweise zusätzlich eine sogenannte Röstprüfung der gleichen Probe durchgeführt. Die händisch aussortierten potentiellen Fremdstoffe werden für eine Dauer von 60 Minuten bei 200 °C im Wärmeschrank ausgelagert. Durch die verschiedenen hohen Schmelzpunkte der in der Probe enthaltenen Kunststoffe kann auf die unterschiedlichen Fremdpolymere geschlossen werden (Kremser, 2008). Typische Fremdstoffanteile in PET-Recyclingmaterial sind in Tabelle 2.2 dargestellt, wobei sich insbesondere PVC negativ auf die mechanischen Produkteigenschaften auswirken kann.

**Tabelle 2.2:** Fremdstoffanteile in PET-Recyclingmaterial (Kremser, 2008)

	Fremdstoffanteil im Material [m-%]
Verfärbungen (Reste von PA)	0,002 bis 0,004
PVC-Reste	0,0004 bis 0,001
Polyolefinreste	0,002 bis 0,003
Kleberreste	0,006 bis 0,010

Wie sich Fremdstoffe in einem industriell hergestellten Verpackungsband auswirken, kann man in Abb. 2.3 erkennen.





**Abb. 2.3:** Durch Rasterelektronenmikroskopie sichtbar gemachte Fremdstoffpartikel aus Polycarbonat in verrecktem PET-Verpackungsband [Quelle: Teufelberger]

Befinden sich zu viele oder zu große Fremdstoffpartikel in den PET-Bottle-Flakes, die einen höheren Schmelzpunkt als PET besitzen, werden diese im Verarbeitungsprozess meist nicht vollständig aufgeschmolzen. Partikel im Mikrometer-Größenbereich verbleiben in der Schmelze und bilden im hergestellten Band umgebende Luftblasen. Da die Bänder im weiteren Produktionsprozess verreckt werden, wird auch die entstandene Luftblase in die Länge gezogen, was im Endprodukt zu einer Verminderung der Festigkeit und einer Erhöhung der Spleißneigung führt.

### 2.1.2 Feuchteaufnahmeverhalten

Als wichtiges Kriterium für die Verarbeitung z.B. im Extrusionsprozess sowie auch für die Bestimmung des Schmelz-Fließindex (MFI) von PET gilt die rasche Feuchteaufnahme, da Polyethylenterephthalat als stark hygroskopischer Thermoplast einzustufen ist. Die Feuchtigkeitsaufnahme erfolgt durch Sorption und Diffusion und ist von der Einwirkzeit, der relativen Luftfeuchtigkeit, der Temperatur, der Geometrie des Materials und dem Konzentrationsgefälle abhängig, wobei die Feuchte im Inneren der Kunststoffe eingelagert wird. Hygroskopische Materialien nehmen unter normalen Umgebungsbedingungen so viel Wasser auf (Sättigungsfeuchtegehalte bis zu 0,25 %), dass sie vor der

Verarbeitung getrocknet werden müssen, da Feuchtigkeit im Material zum hydrolytischen Abbau bei der Extrusion führen kann. Außerdem beeinflusst der Feuchtegehalt im Rohstoff die Eigenschaften im Endprodukt. Durch das Ausgasen niedermolekularer Bestandteile bei der Verarbeitung kann es zu Oberflächenfehlern, wie Schlieren oder Bläschenbildung am fertigen Produkt kommen. Ein Anstieg der Schmelzviskosität bedeutet gleichzeitig die Reduzierung des IV-Wertes, was sich negativ auf die Materialeigenschaften und die Formteilqualität auswirkt. Ebenso bewirken Schwankungen des Feuchtegehalts in Kombination mit anderen Fehlereinflüssen Maß- und Toleranzschwankungen des Endprodukts (Gneuß, 2004).

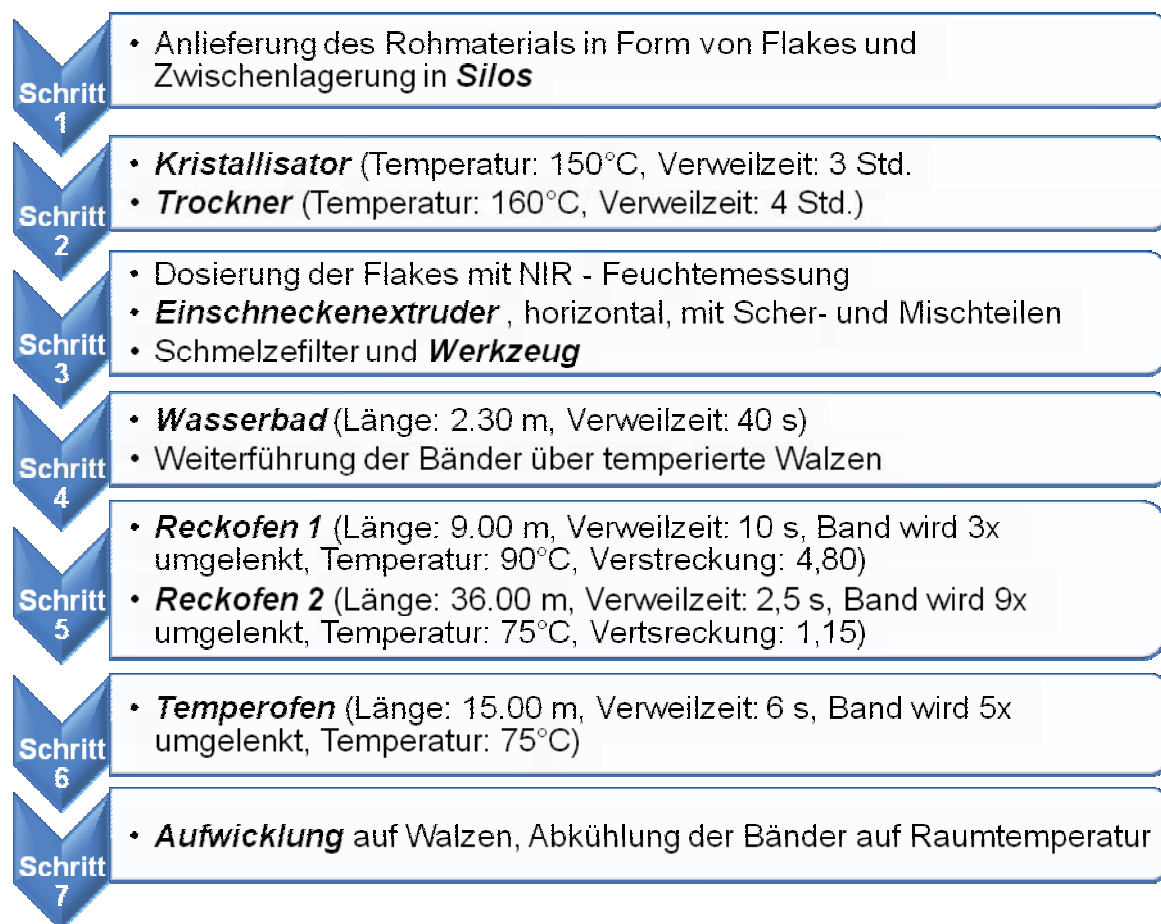
Ein wichtiger Aspekt bei der Prüfung und Verarbeitung von PET-Bottle-Flakes ist die Berücksichtigung der Unterscheidung zwischen Oberflächen- und Kernfeuchte. Während sich die Oberflächenfeuchte relativ rasch entfernen lässt, ist es erheblich schwieriger die Kernfeuchte zu reduzieren, da die Transportgeschwindigkeit der Feuchte aus PET nicht beliebig beschleunigt werden kann. Erschwert wird der Beschleunigungsprozess auch dadurch, dass die Trocknungsgeschwindigkeit mit zunehmender Dicke der Flakes und zunehmender Kristallisationsgeschwindigkeit abnimmt. Somit nimmt auch der zeitliche und energetische (und damit auch der finanzielle) Aufwand bei der Reduzierung der Kernfeuchte deutlich zu und es gilt abzuwägen welcher Feuchtegehalt für die Verarbeitung gerade noch vertretbar ist (Kremser, 2008).

Wieviel Restfeuchte im Material verbleiben darf um dennoch ein Produkt herstellen zu können, dass den jeweiligen Qualitätsanforderungen entspricht, ist von Fall zu Fall unterschiedlich. Die individuell vorgegebenen Grenzwerte beruhen auf Erfahrungswerten. Im ungetrockneten Anlieferungszustand beträgt der Feuchtegehalt von PET-Bottle-Flakes zwischen 3000 und 5000 ppm (entspricht 0,3 bis 0,5 m-%). Für die Verarbeitung des PET-Recyclingmaterials zu Verpackungsbändern hat sich herausgestellt, dass Restfeuchte im Material von bis zu 80 ppm oder 0,008 m-% keinen signifikanten Einfluss auf die erforderlichen Endprodukteigenschaften hat. Somit wird auch hier der maximale Grenzwert für den Feuchtegehalt bei der Verarbeitung zu PET-Verpackungsbändern festgesetzt.

## 2.2 Herstellung von PET-Verpackungsbändern im Extrusionsprozess

### 2.2.1 Aufbau der Extrusionsanlage und Verfahrensablauf

Eine Extrusionsanlage zur Herstellung von PET-Verpackungsbändern besteht typischer Weise aus Lagersilos und Fördereinrichtungen für PET-Flakes, aus Konditionierungs- und Trocknungseinrichtungen („Kristallisator“ und „Trockner“), aus dem Extruder zur Bandextrusion sowie aus Nachfolgeeinrichtungen zur Wärmebehandlung, Verstreckung und Aufwicklung der Bänder (s. schematischen Verfahrensablauf in Abb. 2.4).



**Abb. 2.4:** Schematischer Verfahrensablauf zur Herstellung von PET-Verpackungsbändern im Extrusionsprozess

Um optimale Verarbeitungsbedingungen sicherstellen zu können, wird das Material, das zuvor vom Silo in den „Kristallisator“ gepumpt wurde, vor der Verarbeitung in „Kristallisator“ und Trockner nachkristallisiert und vorgetrocknet. Im Kristallisator wird das Material unter schonender Bewegung aufgeheizt, nachkristallisiert und vorgetrocknet. Da in diesem Schritt jedoch der erforderliche

Feuchtegehalt noch nicht erreicht wird, muss ein Trocknungsschritt nachgeschaltet werden, damit das Material verarbeitet werden kann. Die Verweilzeiten betragen standardmäßig im Kristallisator drei Stunden und im Trockner vier Stunden.

Nach der Trocknung der PET-Bottle-Flakes bis zu einem maximal zulässigen Feuchtegehalt von 80 ppm wird das Material pneumatisch dem Extruder zugeführt. Im Extruder wird das Granulat komprimiert und durch Wärmezufuhr und Scherenergie gasfrei aufgeschmolzen. Für die Aufbereitung der Schmelze kommen Einschneckenextruder in horizontaler Bauweise zum Einsatz. Unterstützt durch besondere Formgebung des zugeordneten Schneckenabschnitts wird die Schmelze homogenisiert bzw. mit Zusätzen vermischt, mit gleichmäßigem Massedurchsatz gegen den Widerstand von Schmelzefiltern dosiert und als Bändchenschar pulsationsfrei durch das Werkzeug extrudiert. In Abhängigkeit vom geforderten Massedurchsatz werden verschiedene Schneckendurchmesser und -längen gewählt. Die Extruderschnecke ist eingängig und weist in der Ausstoßzone Scher- und Mischteile auf. Während dieses Aufschmelz- und Homogenisierungsschrittes ist eine gleichmäßige Temperaturverteilung für die Gleichmäßigkeit der Bändcheneigenschaften besonders wichtig. Sie ist weiter bestimmend um die thermische Schädigung des Materials durch Abbau zu verhindern und beeinflusst die Qualität der Orientierung beim Reckprozess. Die Schmelze muss jedoch nicht nur homogen, sondern auch frei von störenden Fremdstoff-Einschlüssen in der Schmelze sein, die zu Abrissen der Bänder während des Reckprozesses oder zur Verminderung der Reißfestigkeit führen können. Deshalb wird zwischen dem Extruder und dem Extrusionswerkzeug ein Schmelzefilter eingesetzt, der sich vor einer Lochplatte am Zylinderende befindet.

Die Bändchenschar wird anschließend durch Kühlen im Wasserbad verfestigt. Die Bänderschar wird zwischen Walzwerken, die mit zunehmender Walzenumfangsgeschwindigkeit laufen, verstreckt und somit auf die richtige Bändchenbreite gebracht. Die dazu benötigte Reckkraft muss verfahrensbedingt auf die durchlaufende Bändchenschar ausgeübt werden. Sie wird im allgemeinen durch Kraftschluss mittels angetriebener Walzen übertragen und durch Geschwindigkeitsunterschiede zwischen einem ersten Reckwerk, das zum Halten

der Bändchen dient und einem schnellerlaufenden zweiten Reckwerk, das zum Recken um den Reckfaktor (Verhältnis der beiden Walzengeschwindigkeit) schneller läuft als das erste Reckwerk, ausgeübt. Zur Verbesserung der Orientierung werden die Bändchen während des Verstreckungsprozesses im Luftstrom aufgeheizt.

Anschließend wird die Bändchenschar unter definierter Spannung kurzzeitig erwärmt, um deren Schrumpfneigung bei der nachfolgenden Lagerung bzw. im Einsatz der Bänder zu verringern. Die derart fixierten Bändchen werden in einem nächsten Schritt zu Kreuzspulen aufgewickelt. Der Wickelaufbau wird durch Fadenspannung und Changieverhältnis (Anzahl der Umdrehungen des Spannfutters pro Doppelhub des Fadenführers) bestimmt. Die Bändchen müssen beim Aufwickeln über die Wickelbreite so verlegt werden, dass durch sich kreuzende Lagen ein stabiler Wickel erzielt wird, der möglichst wenig Hohlräume aufweist (Hensen, 1986).

### **2.2.2 Qualitätssicherung**

Vor allem bei der Verarbeitung von Recyclingmaterial muss man mit Qualitätsschwankungen des Endproduktes rechnen. Deswegen ist es wichtig den Verarbeitungsprozess nach genauen Richtlinien zu überwachen. In Tabelle 2.3 sind die Vorgaben zur Qualitätskontrolle der Bänder sowie möglichen Ursachen im Falle einer Abweichung aufgelistet.

Die Messungen am Endprodukt werden sowohl sofort nach der Bandherstellung als auch 24 Stunden später durchgeführt, da Nachkristallisationseffekte die Endprodukteigenschaften verändern können. Zusätzlich werden in Stichproben Schrumpfmessungen zur Überprüfung der Längenänderung infolge Temperatureinwirkung durchgeführt. Durch die Zugabe von Additiven können vor allem Zug- und Spleißeigenschaften verändert werden. Entsprechend höhere Zugfestigkeits- und Dehnungswerte können einerseits durch die Erhöhung des Verstreckungsgrades, andererseits durch die Zugabe von speziellen Additiven erreicht werden. Für das Erzielen von bestmöglichen Spleißeigenschaften ist es unerlässlich dem Material Additive, wie Nukleierungsmittel, beizufügen. Durch die - bedingt durch das Beigeben von Nukleierungsmittel - erhöhte Keimbildung,

entstehen viele kleine Spärolithe und damit ein feineres Gefüge mit nur wenigen Strukturschwachstellen an den Trennflächen.

**Tabelle 2.3:** Überprüfung der Verpackungsbänder laut Qualitätsregelkarte

<u>Merkmal</u>	<u>Ursachen bei Abweichung von Sollwerten</u>
Gewicht, Grammaturn [g/m]	Falsches Verstreckungsverhältnis, Druckschwankungen im Extruder
Breite [mm]	Kombination aus falscher Düsengeometrie und falschen Verstreckungsverhältnis,
Dicke [mm]	Wasserbadtemperatur und Wasserstand
Spleißtest [gut/schlecht]	Zu hohe Temperaturen (Prozessführung) Zu hoher Verstreckungsgrad
Höchstzugkraft HZK [N]	Zu geringer Verstreckungsgrad, Additive
Dehnwerte bei 5 bzw. 10 % [%]	Zu geringer Verstreckungsgrad, Additive

## 2.3 Anwendungsrelevante Eigenschaften von PET-Verpackungsbändern

### 2.3.1 Molekulare und Morphologische Eigenschaften

Um das Verhalten extrudierter Bänder während und nach dem Reckvorgang verstehen zu können, benötigt man die Kenntnis einiger molekularer und morphologischer Eigenschaften.

Viele physikalische und mechanische Eigenschaften der Polymere werden entscheidend durch ihre Kettenlänge bestimmt. Ein Maß für diese Kettenlänge ist der mittlere Polymerisationsgrad  $P_m$ . Dieser bezeichnet die Anzahl an Monomereinheiten, die im Mittel in den Ketten enthalten sind. Aufgrund des Mechanismus der Kettenbildung sind nicht alle Ketten gleich lang, sodass man einen Mittelwert für den Polymerisationsgrad angibt. Die wichtigste Größe zur Charakterisierung der Kettenlänge ist die Molmasse. Sie ist definiert als Produkt der Molmasse der Wiederholungseinheiten und des mittleren Polymerisationsgrades. Da nicht alle Ketten gleich lang sind, wird wiederum ein Mittelwert - die mittlere Molmasse - angegeben (Menges, 2003). Die mittlere

Molmasse hat entscheidenden Einfluss auf die Verarbeitbarkeit eines Kunststoffes sowie dessen Anwendungseigenschaften.

Ein Maß für die mittlere Molmasse stellt die Viskosität von gelöstem Polymer dar, die durch Lösung des Kunststoffes in geeigneten Lösungsmitteln mittels Kapillarviskosimetern gemessen werden kann (Domininghaus, 2005). Sowohl die Lösungsviskosität (intrinsische Viskosität, IV-Wert), als auch die Schmelzviskosität werden als Bestimmungsmethode für die mittlere Molmasse verwendet (Menges, 2003). Ebenso dient der Schmelzindex oder Melt Flow Index (MFI) bzw. Melt Volume Index (MVI) der Charakterisierung des Fließverhaltens bzw. der Viskosität eines Thermoplasten bei bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen. Somit ist auch der MFI ein Maß für die mittlere Molmasse des Polymeren und steht in Korrelation zu dessen IV-Wert.

Generell ergeben Polymere mit niedriger mittlerer Molmasse also geringer mittlerer Polymerkettenlänge geringe Werte für Schmelz- und Lösungsviskositäten sowie hohe Schmelzindexwerte. Zur Ermittlung der Grenzviskositätszahl (IV) aus dem Volumenfließindex (MVI), bedarf es einer Reihe von Einzelmessungen für unterschiedliche Werkstoffzustände nach beiden Messmethoden. Die einzelnen Wertepaare werden gegeneinander aufgetragen und der Kurvenverlauf mit einer Exponentialfunktion (s. Glg. 2.1) angenähert, wobei die Konstanten der Exponentialfunktion durch dieses Näherungsverfahren bestimmt werden. Die Gleichung kann in weiterer Folge zur Errechnung der IV-Werte auf Basis von MVI-Werten verwendet werden (Kremser, 2008).

$$IV = a * MVI^{-b} \quad (2.1)$$

a, b .....Konstanten aus der Exponentialfunktion

Aufgrund der makromolekularen Gestalt kristallisieren Polymere nicht vollständig, sondern es stellt sich ein teilkristalliner Zustand ein, in dem kristalline Strukturen neben amorphen Bereichen existieren. Diese teilkristallinen Bereiche verändern die Eigenschaften von Kunststoffen wesentlich, insbesondere dahingehend, dass teilkristallin erstarrte Thermoplaste bis zu erheblich höheren Temperaturen belastbar sind, ohne ihre Gestalt zu verändern. Auch die optischen Eigenschaften

der Kunststoffe ändern sich mit dem Auftreten von kristallinen Bereichen, sodass sie opak erscheinen im Gegensatz zu amorphen Thermoplasten, die transparent sind.

Kühlt man eine aus Molekülknäuel aufgebaute Polymerschmelze ab, dann verlieren die Ketten aufgrund des Wärmeentzugs bereits oberhalb der Einfriertemperatur ihre Beweglichkeit und ein Segment nach dem anderen wird von den Nebervalenzfeldern der Nachbarn eingefangen. Die Molekülknäuel nehmen nun eine engste Packungsdichte ein, das heißt sie kristallisieren. Durch den unregelmäßigen Aufbau der Makromoleküle wird die Kristallisation eingeschränkt. Die dabei freiwerdende Kristallisationswärme muss erst abgeführt werden, bevor die Abkühlung weiter voranschreiten kann.

Die räumliche Anordnung und morphologische Struktur, die sich nach der Erstarrung bei Polymeren einstellt, kann man sich wie Lamellen vorstellen, die ausgehend von einem Keim nach außen wachsen. Das Ende der Lamelle ist dabei gleichzeitig die Grenze der Sphärolithen, also der kristallinen Überstrukturen. Die Lamellen selber bestehen aus gefalteten Molekülketten. Je kürzer die Molekülketten sind, desto geringer ist die Molmasse und umso leichter kristallisieren die Moleküle, der Kristallisationsgrad wächst. Teilkristalline Thermoplaste haben einen Kristallisationsgrad von 30 % bis 70 % (Menges, 2003). PET kann wegen der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit je nach Verarbeitungsbedingungen und Werkstofftyp mit 30 % bis 40 % Kristallinität vorliegen. Der Kristallitschmelzbereich liegt bei PET zwischen 255°C und 258°C (Haenle, 1992).

Ebenso sieht man, dass mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit, der Kristallisationsgrad sinkt und die Kristallite kleiner werden. Damit verbunden sind auch geringere Werte der Festigkeit und des Elastizitätsmoduls, aber meist eine größere Bruchdehnungswerte des Werkstoffes im Vergleich zu einem hochkristallinen Kunststoff derselben Zusammensetzung.

Eine ähnliche Wirkung auf die Kristallisation eines Kunststoffes wie die hohe Abkühlgeschwindigkeit aus der Schmelze hat auch die Zugabe von Keimbildnern zu Kunststoffschmelzen. Schließlich wird die Kristallisation von Polymeren auch



durch deren Dehnungszustand bzw. molekulare Orientierung beeinflusst (Retting, 1991).

Im Fall der Kristallisation ändert sich das Volumen im Idealfall sprunghaft auf ein niedrigeres spezifisches Volumen, jedoch bleiben auch in den amorphen Bereichen Leerstellen übrig, die eine zeitliche zunehmende Deformation unter konstanter Belastung (Kriechen) erlauben. Die Größe des eingefrorenen Volumens hängt stark von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Das heißt, dass hohe Abkühlgeschwindigkeiten ein größeres freies Volumen bewirken. Gibt man dem Werkstoff durch erhöhte Temperatur mehr molekulare Beweglichkeit, dann wird er schneller das eingefrorene freie Volumen abbauen als bei einer niedrigen Temperatur. Man nennt dies „Tempern“, was im Allgemeinen eine Qualitätsverbesserung bedeuten kann (Menges, 2003).

Orientierungen können zur Verbesserung bestimmter physikalischer und besonders mechanischer Eigenschaften gewollt und gezielt erzeugt werden. Aufgrund der starken Beeinflussung der Orientierungen auf die Eigenschaften der Kunststoffe ist die Untersuchung der Zusammenhänge einerseits zwischen ihrem jeweiligen Orientierungszustand und den Bedingungen, unter denen die Orientierung erfolgte, sowie andererseits zwischen ihrer Orientierung und ihren Eigenschaften von besonderem Interesse. Speziell bei teilkristallinen Kunststoffen sind die Zusammenhänge komplexer, da hier sowohl die amorphe, als auch die teilkristalline Phase mehr oder weniger unabhängig voneinander orientiert sein können. Alle zur Orientierungsbestimmung benutzten Messgrößen, die durch beide Orientierungsanteile beeinflusst werden, enthalten dann ebenfalls zwei Anteile und meistens zusätzlich noch einen dritten, der von der Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen herrührt (Retting, 1991). Durch Warmlagerungen bei Temperaturen bis zur Erweichungstemperatur kann Schrumpfung, also eine Maßänderung, ausgelöst werden. Als Ursache der Schrumpfung kann der Abbau der Molekülorientierungen und Eigenspannung im Formteil angesehen werden (Haenle, 1992). Um Orientierungen nachweisen zu können, werden Formteile bzw. deren Ausschnitte bei erhöhten Temperaturen gelagert, sodass die Orientierungen relaxieren und zu Deformationen führen. Deren Größe ist ein Maß für die eingefrorenen Orientierungen (Saechtling, 2001).

Werden Thermoplaste nun bei Temperaturen verstreckt, bei denen die Moleküle noch aneinander abgleiten können, jedoch die Relaxationszeiten bereits sehr viel größer sind als die Zeit, während der sie für den Verstreckprozess auf höherer Temperatur gehalten werden, dann bleibt diese Orientierung der Moleküle erhalten. Obwohl dies grundsätzlich bedeutende Eigenschaftsänderungen zur Folge hat, sind die Wirkungen bei teilkristallinen Thermoplasten stärker, vor allem dann, wenn es durch die Prozessführung gelingt, die Kristallite in Orientierungsrichtung ausgerichtet zu erhalten. Bei teilkristallinen Thermoplasten folgt nach dem Verstrecken eine Phase in der das verstreckte Material fixiert wird, d.h. man tempert unter Festhalten der erhaltenen Verstreckung, sodass die amorphen Anteile relaxieren, die Kristallite jedoch ihre Ausrichtung beibehalten. Beim Verstrecken werden die Sphärolithe zerstört und ganze Blöcke der Lamellen rutschen ab. Ganze Lamellen können auch gedreht werden, sodass bei genügend hoher Verstreckung alle Ketten vorzugsweise in Verstreckungsrichtung orientiert sind. Die Blöcke sind nun durch eine hohe Zahl von „tie-Molekülen“ miteinander verbunden. Wenn man dieses verstreckte Material dann unter Festhalten der Länge tempert, entsteht eine sehr gleichmäßige Lamellenstruktur. Dabei sind die Lamellen senkrecht zur Fixierungsrichtung ausgerichtet, und da die rückstellenden Kräfte aus dem amorphen Anteil nach dessen Relaxation beim Fixieren fehlen, ist ein solches Produkt auch bei höheren Temperaturen bis zur Fixiertemperatur dimensionsstabil. Würde man aber stattdessen das verstreckte Material ohne Festhalten tempert, dann würde sich wieder das alte untergeordnete Gefüge vor der Verstreckung zurückbilden. Man kann beim Verstrecken einer abkühlenden Schmelze knapp unter der Kristallitschmelztemperatur bei nicht zu hohen Polymerisationsgraden beachtliche Verstreckungsgrade erreichen, wenn man ausreichend langsam - bei niedrigen Temperaturen und allseitigem hydrostatischen Druck - die Verstreckung vornimmt (Menges, 2003).

### **2.3.2 Mechanische Eigenschaften, Schrumpf und Spleißverhalten**

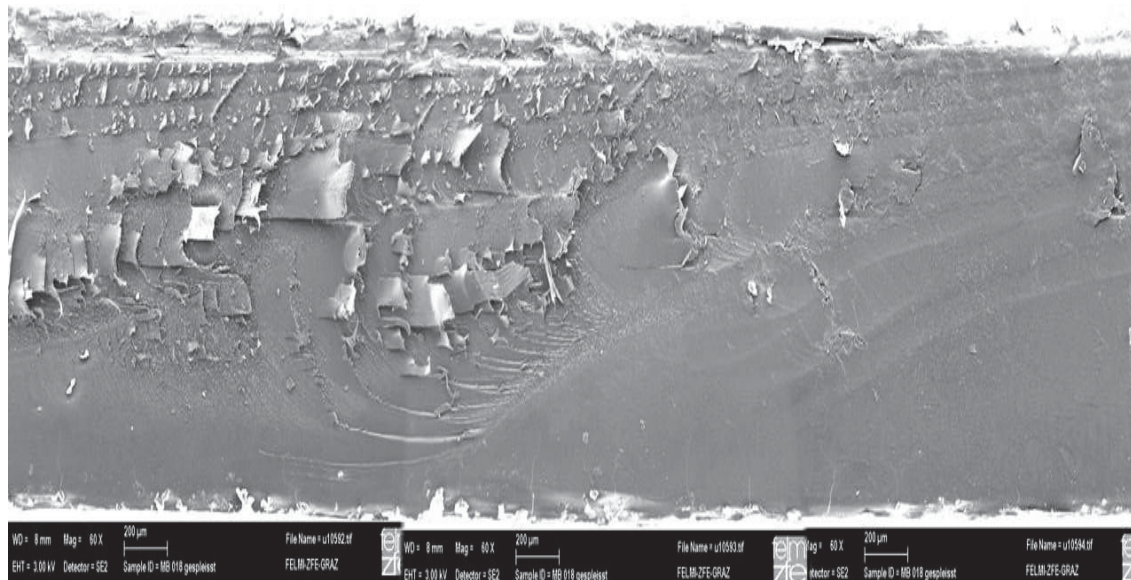
Die mechanischen Eigenschaften werden stark vom Kristallinitätsgrad bestimmt, der wiederum von den Prozessparametern abhängt. Je höher der Kristallinitätsgrad ist, umso höher sind E-Modul und Zugfestigkeit. Die einsatzrelevanten Eigenschaften der Bänder, insbesondere Reißfestigkeit,

Dehnung und Schrumpf bei erhöhter Temperatur, werden durch die Art und Intensität der Kühlung bei der Formgebung und durch die Orientierung der Moleküle bei der Verstreckung maßgebend beeinflusst.

Bei der Verarbeitung von Thermoplasten kann durch hohe Scherbeanspruchungen in einer zähflüssigen Schmelze eine Ausrichtung der Makromoleküle erfolgen. Dies spielt beim Extrudieren mit nachfolgendem Abkühlen und mechanischem Verstrecken eine große Rolle, da durch das Verstrecken von Bändern eine gewisse Orientierung der Makromoleküle erreicht werden kann. Diese Orientierungen wirken sich durch richtungsabhängige Eigenschaften (Anisotropie), wie beispielsweise höhere Zugfestigkeiten aus. In Orientierungsrichtung liegen höhere Werte für die Festigkeit und den E-Modul, sowie geringe Werte für Reißdehnung, Wärmedehnung und Verarbeitungsschwindung vor (Haenle, 1992).

Dabei kann die Anisotropie der Festigkeit in Längs- und Querrichtung so groß sein, dass die Bändchen bei (Quer-)beanspruchung spleißen können. Dieser Effekt ist manchmal erwünscht, soll er jedoch reduziert werden, ist eine gewisse Mindestorientierung der Moleküle quer zur Verstreckungsrichtung erforderlich, was bei einer so genannten einsprunggehemmten Verstreckung erreicht wird. Bei der einsprunggehemmten Verstreckung wird die Querkontraktion behindert und damit die Neigung der verstreckten Bänder zum Aufspleißen minimiert. Durch ständigen Walzenkontakt und Verstreckung auf kurzem Abstand zwischen den Walzen bleibt die Breitenabnahme auf die Randzonen beschränkt, so dass die Ausgangsbreite nahezu erhalten bleibt und die Ausgangsdicke der Bändchen um den Reckfaktor abnimmt.

Die erzielbaren Festigkeiten werden von der betriebssicher möglichen Reckzahl bestimmt. Die Reckzahl beeinflusst gleichzeitig andere Eigenschaften wie Dehnung, Schrumpf oder Spleißneigung. Da mit zunehmender Reckzahl die Reißfestigkeiten erhöht werden, aber auch der unerwünschte Spleißbruch zunimmt, ist es von besonderer Bedeutung eine Reckzahl zu finden, bei der beide Eigenschaften optimal eingestellt werden können (Hensen, 1986). Abb. 2.5 zeigt eine im Rasterelektronenmikroskop sichtbar gemachte Spleißbruchfläche, die in Längsrichtung des PET-Verpackungsbandes in der Mitte der Bandbreite liegt.



**Abb. 2.5:** Durch Rasterelektronenmikroskopie sichtbar gemachte Bruchfläche nach Spleißversagen [Quelle: Teufelberger]

### 2.3.3 Viskoelastizität und Langzeiteigenschaften

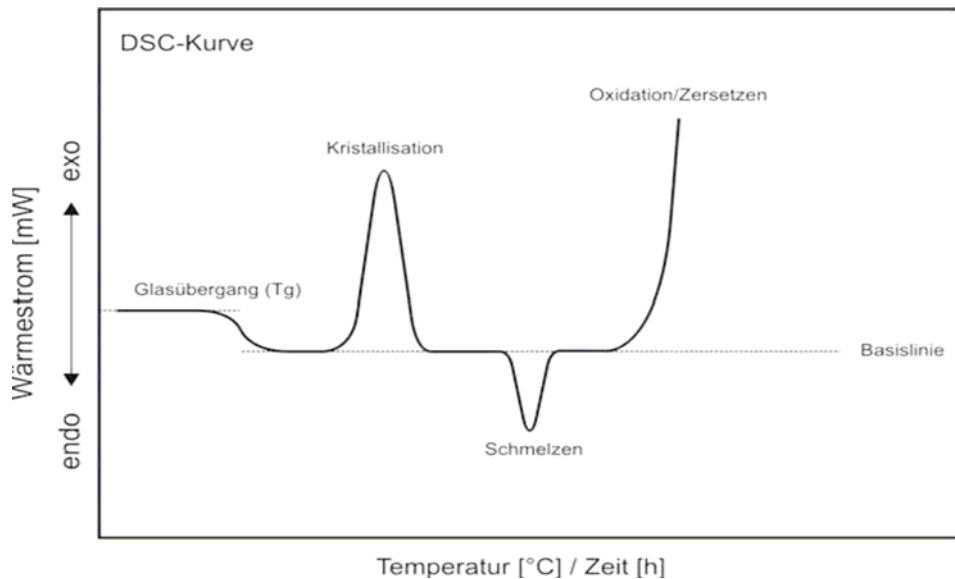
Ein charakteristisches Merkmal von Polymeren ist das zeitabhängige mechanische Verhalten in Form der Viskoelastizität. Im Falle einer Belastung reagiert ideal-elastisches Material momentan und die Reaktion ist damit abgeschlossen. Viskoelastisches Material hingegen reagiert auf Belastung verzögert und erreicht erst nach einer mehr oder weniger langen Zeit einen neuen Gleichgewichtszustand. Kennzeichnend ist u.a. das Relaxationsverhalten, also die zeitabhängige Entspannung bei konstanter Deformation. Andererseits führt eine konstante mechanische Belastung zu einer zeitabhängigen Verformungszunahme (Kriechen, Retardation). Unter realen Beanspruchungsbedingungen setzt sich die Gesamtdeformation beispielsweise eines Bandes aus einem spontanelastischen, einem zeitabhängigen, viskoelastischen und ggf. aus einem irreversibel plastischen Deformationsanteil zusammen.

Das viskoelastische Werkstoffverhalten der Kunststoffe lässt sich am besten durch den Kriechversuch erläutern. Zum Zeitpunkt  $t_0$  wird ein Probekörper mit einer konstanten Kraft beaufschlagt. Zunächst stellt sich eine spontane Dehnung ein und bei elastischen Werkstoffen bleibt diese Dehnung konstant. Bei viskoelastischen Werkstoffen wie Kunststoffen wächst die Dehnung mit der Belastungszeit. Die Kunststoffe geben somit in einem gewissen Maß der auferlegten Beanspruchung durch Kriechen nach. Unterliegen Bauteile dem Zustand „konstanter Verformung“, wird der Relaxationsversuch angewendet. Zum Zeitpunkt  $t_0$  wird der Probekörper hierbei auf ein konstantes Dehnungsmaß deformiert. Die Spannung nimmt mit der Zeit bei konstanter Dehnung ab und hat einen monoton fallenden Verlauf, das bedeutet der Werkstoff relaxiert.

Da die Unterschiede durch die beiden unterschiedlichen Belastungsformen „Kriechen“ und „Relaxieren“ klein bleiben, können statische Beanspruchungszustände für linear viskoelastische Werkstoffe in erster Näherung mit dem Kriechversuch errechnet werden. Die Dehnungszunahme im Kriechversuch erklärt sich durch innere Fließvorgänge im Werkstoff (Menges, 2002). Für teilkristalline Thermoplaste im Speziellen bedeutet ein höherer Kristallinitätsgrad eine geringere Kriechgeschwindigkeit und gleichzeitig auch bessere Kriecheigenschaften.

#### **2.4 Charakterisierung mittels Differential-Thermokalorimetrie (DSC)**

Mit Hilfe der Kalorimetrie wird die Wärmemenge bestimmt, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes aufgebracht werden muss oder entsteht. Dementsprechend ändert sich die innere Energie des Stoffes, die bei konstantem Druck als Enthalpie  $H$  bezeichnet wird. Vorgänge die zu einer Erhöhung der Enthalpie (Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang) führen, werden als endotherm, Vorgänge, welche die Enthalpie erniedrigen (Kristallisation, Härungsverlauf, Zersetzen) als exotherm bezeichnet. Die Änderung der Enthalpie wird mit Hilfe eines sog. Kalorimeters als abweichender Verlauf des Wärmestroms von der Basislinie gemessen (Ehrenstein, 2003).



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit den möglichen Effekten

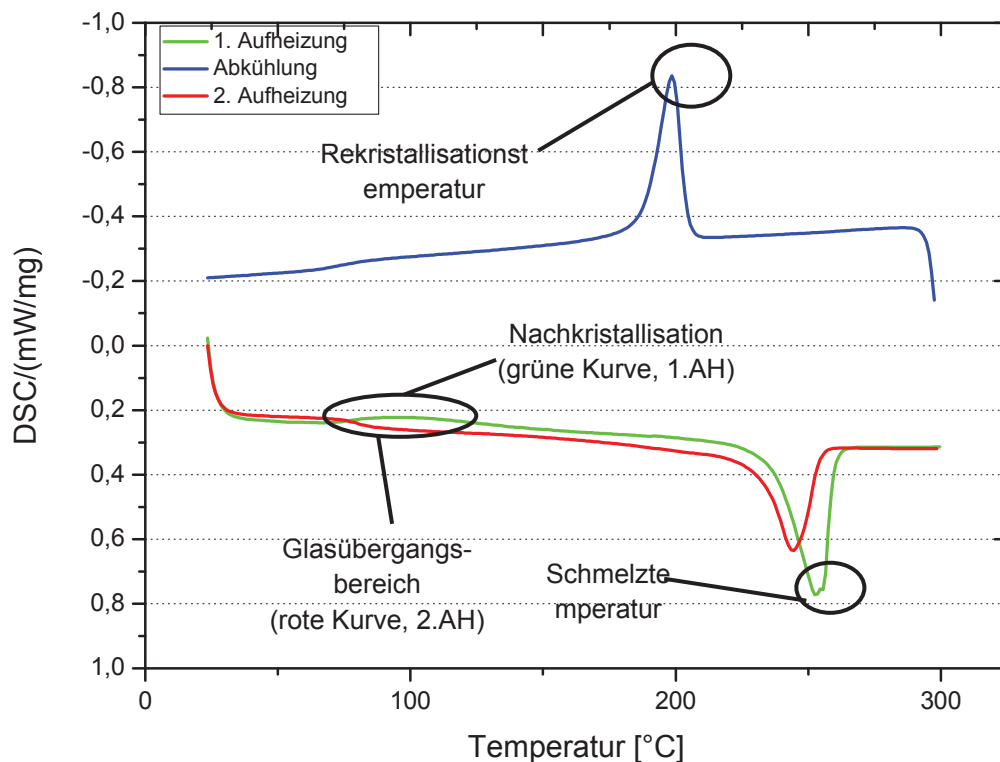
Der Glasübergang der amorphen Bereiche des teilkristallinen PET kennzeichnet den Übergang vom glas- oder energieelastischen in den gummi- oder entropieelastischen Zustand, wobei bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur  $T_g$  die Kettensegmentbeweglichkeit frei, bzw. bei Unterschreiten von  $T_g$  eingefroren wird. Die Glasübergangstemperatur von PET liegt bei etwa 75 °C, und ist u.a. von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig. Da eine neue Form der thermischen Beweglichkeit auftritt oder verschwindet, ändert sich die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  stufenweise im  $T_g$ -Bereich. Bei diesem Relaxationsübergang ändern sich Volumen und Enthalpie des Materials. Während es bei amorphen Thermoplasten im Glasübergangsbereich zu großen, nahezu sprunghaften Eigenschaftsänderungen kommt, sind diese bei teilkristallinen Thermoplasten aufgrund der vorhandenen, noch nicht geschmolzenen kristallinen Phase weniger stark ausgeprägt und hängen vom Kristallisationsgrad ab. Gestalt und Temperaturlage des Glasübergangs hängen von der Morphologie des Kunststoffes und somit von den vorangegangenen Verarbeitungsbedingungen ab (Ehrenstein, 2003). Den Temperaturbereich, in dem der Übergang stattfindet, nennt man Glasübergangsbereich, den man mit der Glasübergangstemperatur  $T_{mg}$  angibt, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität erreicht ist.

Die Kristallisations- bzw. Abkühlkurve einer DSC-Messung kennzeichnet den Enthalpieverlauf aus dem flüssigen, amorphen Zustand von hohen Temperaturen aus kommend, übergehend in den festen, teilkristallinen Phasenzustand. Die Lage der Kristallisationskurve auf der Temperaturskala und die daraus bestimmten Kennwerte werden von der Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst. Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit verschiebt sich die Kristallisationskurve in Richtung niedriger Temperaturen. Eine zunehmende Abkühlgeschwindigkeit führt zu einer starken Unterkühlung, wodurch die thermodynamischen Voraussetzungen für die Kristallisation verbessert, die kinetischen Voraussetzungen, wie die Molekülbeweglichkeit, aber verringert werden. Neben der Kristallisation in der Abkühlphase kann auch eine Kristallisation in der Aufheizphase gemessen werden, eine sogenannte Kaltkristallisation. Diese tritt beim Erwärmen über der Glasübergangstemperatur auf, wenn die Kristallisation beim Abkühlen unvollständig war, besonders beim Abschrecken unter dem Glasübergang.

Beim Schmelzen handelt es sich um eine Umwandlung vom festen kristallinen in den amorphen flüssigen Zustand. Dabei tritt keinerlei Masseverlust oder chemische Veränderung auf. Diese Umwandlung ist mit einer endothermen Enthalpieänderung verbunden. Der Schmelzvorgang, der Verlauf der Schmelzkurve und die daraus bestimmten Kennwerte hängen stark von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte der Probe ab. Das Schmelzprofil wird durch die Prüfbedingungen, insbesondere die Heizrate, und die verarbeitungsbeeinflusste Morphologie (Orientierungen, Kristallisation) beeinflusst. Geringe Heizraten begünstigen eine Nach- oder Umkristallisation.

Teilkristalline Kunststoffe sind aus mehr oder weniger perfekten Kristalliten mit unterschiedlicher Lamellendicke aufgebaut. Bei der Anfangstemperatur  $T_{im}$  beginnen zunächst die dünneren oder weniger perfekt aufgebauten Kristallite zu schmelzen. Die Peaktemperatur  $T_{pm}$  kennzeichnet die Temperatur, bei der die meisten der neu gebildeten und bereits vorhandenen Kristallite aufschmelzen. Bei der Endtemperatur  $T_{fm}$  sind mit Sicherheit alle Kristallite aufgeschmolzen und die kristalline Ordnung ist aufgelöst. Diese Temperatur wird auch die experimentelle Schmelztemperatur  $T_m$  genannt (Ehrenstein, 2003).

Abb. 2.7 zeigt anhand einer Beispielkurve die charakteristischen Merkmale von PET-Recyclingmaterial in der DSC. Informationen über die thermische und mechanische Vorgeschichte zeigen sich im Kurvenprofil des 1. Aufheizens einer DSC-Messung. Die 2. Aufheizkurve dient zur Bestimmung von Kennwerten.



**Abb. 2.7:** DSC-Kurvenverläufe zur Bestimmung charakteristischer Materialkennwerte von PET



### 3 EXPERIMENTELLES

#### 3.1 PET-Rohstoffe, Werkstoffzustände und Nomenklatur

Der für die Herstellung der Verpackungsbänder verwendete Rohstoff besteht aus PET-Bottle-Flakes, die aus Sammel- und Aufbereitungsstellen Mitteleuropas stammen. Zu den - in Größe und Farbe unsortierten - Flakes wurden auch noch geringe Anteile an Bandschnipsel, die aus dem internen Recycling stammen und grünes Masterbatch beigemischt. Auf weitere Zusätze, wie etwa Nukleierungsmittel wurde bei der Herstellung der Versuchsbänder verzichtet. Die Qualität der PET-Bottle-Flakes wird in der Wareneingangsprüfung über den MVI-Wert bestimmt.

Für die Herstellung der unterschiedlichen Bandzustände wurde zunächst ein vollfaktorieller Versuchplan unter Berücksichtigung der vier zu variierenden Parameter (Kristallisator- und Trocknertemperatur, Verstreckungsgrad und Tempertemperatur) erstellt. Da diese Anzahl an Versuchen einen zu großen und unübersichtlichen Aufwand an Messungen ergeben hätte, wurden nur ausgewählte Bandzustände produziert. Die Parameter, die während des Herstellungsprozesses variiert wurden, sind in nachfolgender Tabelle 3.1 dargestellt.

**Tabelle 3.1:** Variation der Produktionsparameter zur Herstellung der Versuchsbänder mit entsprechender Nomenklatur zur weiterführenden Bezeichnung der Versuchsbänder

Veränderliche Parameter	Anzahl der Stufen	Veränderung der Stufen	Nomenklatur
Kristallisatortemperatur [°C]	3	110, 130, 150	K
Trocknertemperatur [°C]	4	140, 150, 160, 170	T
Verstreckungsgrad []	3	4.80, 5.05, 5.26	V
Tempertemperatur [°C]	2	75, 95	B

Als Standardproduktionsparameter gelten:

- Kristallisatortemperatur: 150°C
- Trocknertemperatur: 160°C
- Verstreckungsgrad: 5.05
- Tempertemperatur (Bandtemperatur nach Reckofen 2): 75°C

## 3.2 Morphologische Untersuchungen

### 3.2.1 Differential-Thermokalorimetrie (DSC)

Für eine thermische Untersuchung wurden DSC-Messungen durchgeführt um u.a. Informationen zum morphologischen Zustand (Glasübergang, Kristallinität) der Werkstoffzustände zu erhalten. Zur thermischen Analyse mittels Kalorimetrie wurde ein Gerät vom Typ DSC 200 F3 Maia (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, D) mit automatisierten Probenwechsler und umfangreicher Auswertesoftware verwendet. Die Proben für die Messungen wurden aus den Bändern ausgeschnitten, abgeschliffen und in kleine Tiegel eingewogen. Die Tiegeldeckel wurden für die Messungen nach dem Verschließen mit drei Nadelstichen perforiert. Als Referenztiegel kam ein verschlossener, perforierter Tiegel zum Einsatz. Die für die DSC-Untersuchungen verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

**Tabelle 3.2:** Parameter der DSC-Messungen

<b>Parameter Segment 1</b>	
Anfangstemperatur [°C]	25
Endtemperatur [°C]	300
Aufheizrate [°C/min]	10
Dauer [min]	27,5
<b>Parameter Segment 2</b>	
Anfangstemperatur [°C]	300
Endtemperatur [°C]	25
Kühlrate [°C/min]	10
Dauer [min]	27,5
<b>Parameter Segment 3</b>	
Anfangstemperatur [°C]	25
Endtemperatur [°C]	300
Kühlrate [°C/min]	10
Dauer [min]	27,5

Die Auswertung der DSC-Kurven erfolgte nach der Norm ISO 11357 (Teil 1 bis 3).

Es wurden die Schmelz- und Kristallisationsenthalpien miteinander verglichen. Bildet man den Differenzbetrag aus Schmelzenthalpie und der geringeren Kristallisationsenthalpie so erhält man den, direkt nach der Verarbeitung vorhandenen, Kristallinitätsgrad. Weiter wurde daraus mit dem theoretischen Wert

für die Schmelzenthalpie ( $\Delta H_{\text{Literatur}} = 140 \text{ J/g}$ ) für PET der Kristallinitätsgrad wie folgt berechnet (Ehrenstein, 2003).

$$K = \frac{\Delta H_{\text{Schmelz}} - \Delta H_{\text{Kristall.}}}{\Delta H_{\text{Literatur}}} \times 100 \quad [\%] \quad (2)$$

### 3.2.2 Bestimmung der thermischen Längenänderung (TMA)

Zur Charakterisierung des Schrumpfverhaltens der verstreckten Bänder wurde die lineare thermische Längenänderung (bzw. der thermische Längenänderungskoeffizient) bei ansteigender Temperatur bestimmt. Mit Hilfe eines Dilatometers wird die lineare thermische Ausdehnung eines Festkörpers in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Im Gegensatz zum klassischen Verfahren, bei dem der Messaufbau möglichst kraftfrei gehalten wird, wirkt bei der Thermomechanischen Analyse eine konstante meist geringe Auflast auf den Probenkörper.

Das 1. Aufheizen liefert Informationen über den Ist-Zustand der Probe, einschließlich der thermischen und mechanischen Vorgeschichte. Bei Erweichung der Thermoplaste, besonders oberhalb des Glasübergangs, können sich Orientierungen und Spannungen lösen und somit Nach- und Umkristallisationsprozesse erfolgen. Die Bestimmung des thermischen Wärmeausdehnungskoeffizienten als Materialkennwert ist nur ohne Auftreten irreversibler Werkstoffänderungen in einem 2. Aufheizen nach vorheriger kontrollierter Abkühlung möglich.

Der thermische Längenänderungskoeffizient kann als mittlerer oder differentieller Wert angegeben werden und wird nach ISO 11359-2 berechnet.

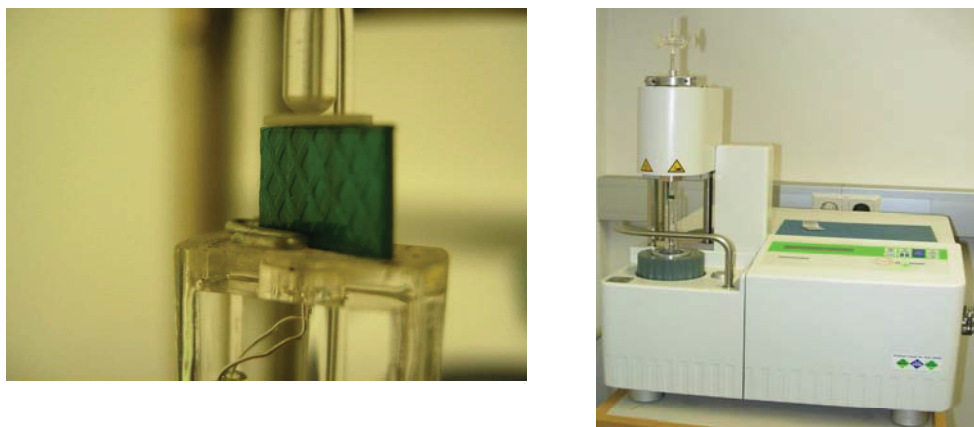
$$\alpha(\Delta T) = \frac{1}{l_0} \times \frac{l_2 - l_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{l_0} \times \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad \left[ \frac{\mu\text{m}}{\text{m}^\circ\text{C}} \right] \quad (3)$$

Die temperaturabhängige Längenänderung ist die fortlaufende Änderung der Länge bezogen auf die Ausgangslänge  $l_0$ . Sie stellt ein relatives Maß für die Längenausdehnung dar, das bei Versuchsbeginn bei der Bezugstemperatur  $T_0$  immer den Wert 0 aufweist. Der differentielle (oder lokale) thermische Längenausdehnungskoeffizient folgt aus:

$$\alpha(T) = \frac{1}{l_0} \times \frac{dl}{dT} \quad \left[ \frac{\mu\text{m}}{\text{m}^\circ\text{C}} \right] \quad (4)$$

Obwohl die Norm die Einheit  $[10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}]$  empfiehlt, wird die Einheit  $[\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}]$  verwendet, da diese erfahrungsgemäß eine gute Vorstellung der Größe vermittelt (Ehrenstein, 2003).

Wie in Abb. 3.1 ersichtlich, wird für die Messreihe ein Messfühler mit Kugelkopf mit einem Durchmesser von 3 mm und ein feines Glasplättchen verwendet, um das Eindringen des Messfühlers in den, durch die erhöhte Temperatur erweichten, Prüfkörper zu verhindern. Das Prüfgerät ist vom Typ TMA/STDA 840 (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, CH).



**Abb. 3.1:** Messaufbau und Prüfgerät zur Bestimmung der thermischen Längenänderung

Zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung von PET-Verpackungsbändern wurde eine Auswahl der hergestellten Bandzustände (s. Abschnitt 4.1.2) untersucht. Aus den Bändern wurden quadratische Plättchen in einer Größe von 5x5 mm, sowohl längs als auch quer zur Verstreckungsrichtung ausgeschnitten. Der Bandausschnitt wurde mit dem Glasplättchen in der entsprechenden Position unter den Messfühler gestellt (s. Abb. 3.1), der während der Messung auf den Prüfkörper drückt. Um zu überprüfen, ob das Volumen der Bänder unter Temperatureinfluss konstant bleibt, wurden zusätzlich zu den Messungen in Längs- und in Querrichtung auch Dickenmessungen an einigen ausgewählten Bändern durchgeführt. Die Messungen der thermischen Ausdehnung in alle

Richtungen wurden an glatten Bändern durchgeführt, da die Bandprägung die Dickenmessungen beeinflusst. Die für die TMA-Untersuchungen verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

**Tabelle 3.3:** Parameter der TMA-Messung

<b>Parameter Segment 1</b>	
Temperatur [°C]	25 (isotherm)
Dauer [min]	5
<b>Parameter Segment 2</b>	
Anfangstemperatur [°C]	25
Endtemperatur [°C]	220
Aufheizrate [°C/min]	5
Dauer [min]	29

Die Durchführung und Analyse der TMA-Messungen erfolgte nach der Norm ISO 11359-2.

### 3.2.3 Charakterisierung des Schrumpfverhaltens

Zur Bestimmung des Schrumpfverhaltens von PET-Verpackungsbändern in Extrusionsrichtung wurde auch eine zweite, in der Praxis für eine erste schnelle jedoch ungenaue Abschätzung verwendete, Methode benutzt. Die Bänder werden mit einer definierten Länge von 30 cm (Genauigkeit von +/- 0,5 mm) in ein Ölbad mit einer Temperatur von 60 °C gelegt. Nach einer Verweilzeit von 3 Stunden im Ölbad werden die Bänder erneut vermessen und die prozentuale Längenänderung errechnet. Aufgrund der fehlenden Norm dieser Messmethode wurde diese Art der Charakterisierung nur ergänzend zu den TMA-Messungen, jedoch für alle Bandzustände durchgeführt

## 3.3 Mechanische Untersuchungen der Bändeigenschaften

### 3.3.1 Zugversuche in und quer zur Extrusionsrichtung

Zur Bestimmung der Zugeigenschaften der Bänder in Längsrichtung wurde eine Zugprüfmaschine vom Typ Z010 (Zwick GmbH & CO KG, Ulm, D) mit mechanischen Spannbacken und einer 10 kN Kraftmessdose verwendet.

Es wurden alle hergestellten Bandzustände untersucht. Als Prüfkörper dienten Abschnitte des Verpackungsbandes mit einer Einspannlänge von 300 mm, einer

Breite von 16 mm und einer Dicke von 1 mm. Aufgrund der Prägung des Bandes ergaben sich Probleme in der Einspannung durch Herausrutschen des Prüfkörpers bei Zugbelastung. Aus diesem Grund wurden die Einspannflächen der Bänder mit Schleifpapier der Körnung 120 aufgeraut. Die für den Längszugversuch verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.4 dargestellt.

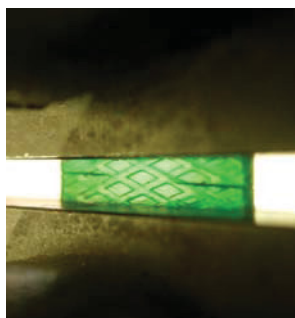
Die Durchführung und Analyse des Längszugversuches erfolgte nach den Richtlinien in Norm ISO 527-1. Folgende Kennwerte wurden ermittelt:

- E-Modul (ermittelt über Traversenweg)
- Zugfestigkeit
- Bruchspannung
- Bruchdehnung (ermittelt über Traversenweg)

**Tabelle 3.4:** Parameter des Längszugversuch

<b>Parameter Zugprüfmaschine</b>	
Prüfgeschwindigkeit [mm/min]	200
Spanneinrichtung	Glatte, unbeschichtete Einspannflächen
Kraftmesseinrichtung	Kraftmessdose 10 kN
Längenmessung	Traversenweg
<b>Parameter Probekörper</b>	
Anzahl	10
Einspannlänge [mm]	300
Breite [mm]	16
Dicke [mm]	1
Umgebung	Normklima (23°C, 50 % r.F.)

Zur Bestimmung der Zugeigenschaften der Bänder in Querrichtung (an ungekerbten und doppeltgekerbten Prüfkörpern) wurde eine Zugprüfmaschine vom Typ 4505 (Instron GmbH, High Wycomb, UK) mit hydraulischen Spannbacken (Backendruck 6 bar) verwendet. Als ungekerbter Prüfkörper diente ein 10 mm langes Stück Verpackungsband mit einer Breite von 16 mm. Als Prüfkörper diente ein 15 mm langes Stück Verpackungsband mit einer Breite von 16 mm und einer Dicke von 1mm. Zusätzlich wurde der Prüfkörper beidseitig 4 mm gekerbt. Die beidseitigen Kerben wurden mittels einer Schere eingebracht, wobei durch Weiterreißen des Anschnittes auf ca. 4 mm eine scharfe Kerbe eingebracht werden konnte.



**Abb. 3.2:** Doppeltgekerbter Prüfkörper in der Einspannung

Aufgrund der Prägung des Bandes ergaben sich Probleme in der Einspannung durch Herausrutschen des Prüfkörpers bei Zugbelastung. Aus diesem Grund wurden die Einspannflächen der Bänder mit Schleifpapier der Körnung 120 aufgeraut. Die Kraft wurde über eine 1 kN Kraftmessdose gemessen. Die Prüfgeschwindigkeit beim Querkzugversuch an ungekerbten Prüfkörpern wurde, um die Daten vergleichen zu können, wie beim Längszugversuch mit 200 mm/min festgesetzt, beim Querkzugversuch an doppelt-gekerbten Prüfkörpern betrug die Prüfgeschwindigkeit 5 mm/min. Die für den Querkzugversuch verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

**Tabelle 3.5:** Parameter des Querkzugversuch

<b>Parameter Zugprüfmaschine (ungekerbter Prüfkörper)</b>	
Prüfgeschwindigkeit [mm/min]	200
Spanneinrichtung	profilierte Einspannfläche
Kraftmesseinrichtung	Kraftmessdose 1kN
Längenmessung	Traversenweg
<b>Parameter Zugprüfmaschine (doppelt gekerbter Prüfkörper)</b>	
Prüfgeschwindigkeit [mm/min]	5
Spanneinrichtung	profilierte Einspannfläche
Kraftmesseinrichtung	Kraftmessdose 1 kN
Längenmessung	Traversenweg
<b>Parameter Probekörper</b>	
Anzahl	7
Einspannlänge [mm]	3
Breite [mm]	16
Dicke [mm]	1
Umgebung	Normklima (23°C, 50 % r.F.)

Die Durchführung und Analyse des Querkzugversuches erfolgte angelehnt an die Norm ISO 527. Folgende Kennwerte wurden ermittelt:

- Bruchspannung
- Bruchdehnung
- Standardabweichung

### 3.3.2 Bestimmung der Schweißnahtfestigkeit

Zur Bestimmung der Schweißnahtfestigkeit wurde eine Universalprüfmaschine vom Typ Z020 (Zwick GmbH & CO KG, Ulm, D) mit hydraulischen Spannbacken und profilierten Kontaktflächen sowie einer 10 kN Kraftmessdose verwendet. Der Backendruck der Spannbacken betrug 9 bar (s. Tabelle 3.8).

Um PET-Verpackungsbänder verschweißen zu können, gibt es verschiedene Arten. Die Wärme zum Aufschmelzen des Materials kann mittels einer elektrischen Induktionsheizung (Heizkeilschweißen), heißer Druckluft (Warmgasschweißen), Reibung der Kontaktflächen gegeneinander (Hochfrequenzschweißen), Licht- oder Laserstrahlung (Strahlungsschweißen) oder Reibung (Reibungsschweißen) zugeführt werden. Für die Überprüfung der Schweißnahtfestigkeit wurden als Schweißverfahren das Schweißen mit Heizkeil und das Verfahren des Reibschweißens eingesetzt. Für das Heizkeilschweißen wird das Heizelement zwischen den zu verschweißenden Flächen der Bänder geführt. Die Kraft wird dabei entweder von Hand oder mechanisch aufgebracht (s. Abb. 3.3).

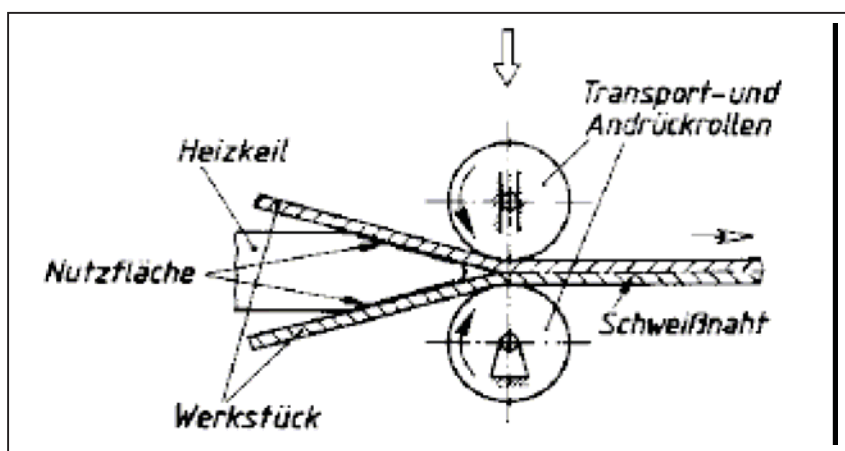


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau, Heizkeilschweißen



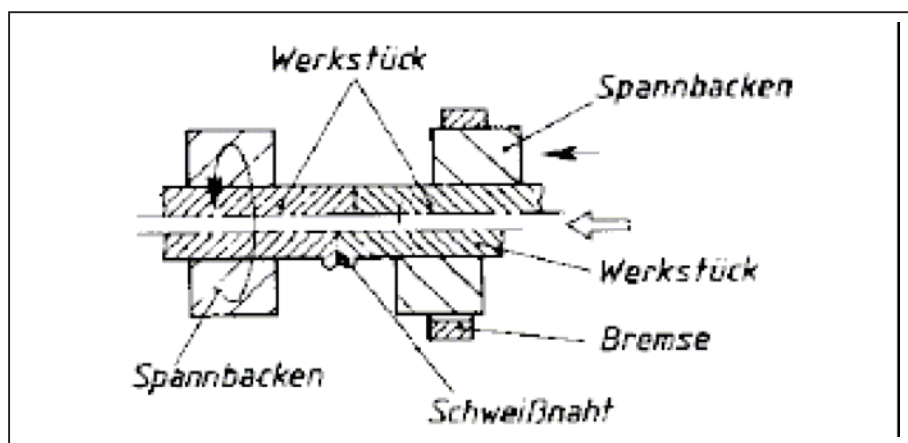
Beim Schweißen mit Heizkeil wurde in diesem Fall eine Umreifungsmaschine vom Typ VK10 (Titan Umreifungstechnik GmbH & Co KG, Berlin, D) verwendet.

Nach Beendigung des Schweißvorgangs wird das Band von der Umreifungsmaschine genommen und ein Stück mit einer Eispannlängen von 300 mm für den folgenden Zugversuch abgeschnitten. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die Schweißnaht in der Mitte des Prüfkörpers befindet.

**Tabelle 3.6:** Parameter für das Schweißen mit Heizkeil

Schweißparameter	
Schweißtemperatur [°C]	385
Schweißzeit [s]	0,05
Abkühlzeit [s]	1,0
Spannung	0,5

Für das Reibschweißen werden die zu verschweißenden Kontaktflächen durch Reibung erwärmt und unter Anwendung von Kraft vorzugsweise ohne Schweißzusatz geschweißt (s. Abb. 3.4). Die Wärme wird durch die Relativbewegung der Werkstücke zueinander erzeugt und die Kraft von Hand aufgebracht. Beim Reibschweißen wurde ein Handschweißgerät vom Typ P321 (Fromm AG Packaging Systems, Spreitenbach, CH) verwendet.



**Abb. 3.4:** Schematischer Aufbau, Reibschweißen

**Tabelle 3.7:** Parameter für das Reibschweißen

<b>Schweißparameter</b>	
Schweißtemperatur [°C]	385
Schweißzeit [s]	0,05
Abkühlzeit [s]	1,0
Spannung	spannungslos

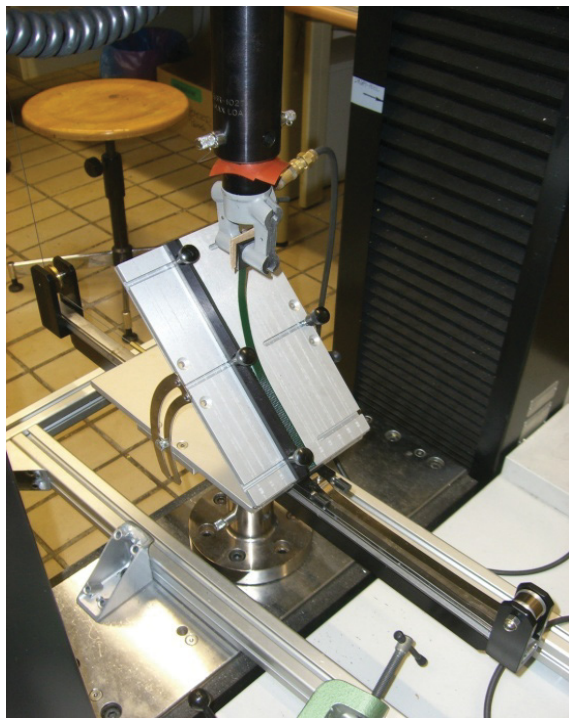
In beiden Fällen wurden pro Bandzustand 30 Bänder verschweißt und im Zugversuch die Zugfestigkeit bestimmt.

**Tabelle 3.8:** Parameter für die Bestimmung der Schweißnahtfestigkeit

<b>Parameter Zugprüfmaschine</b>	
Prüfgeschwindigkeit [mm/min]	200
Spanneinrichtung	profilierte Einspannfläche, hydraulisch
Spannbackendruck [bar]	9
Kraftmesseinrichtung	Kraftmessdose 10 kN
Längenmessung	Traversenweg
<b>Parameter Probekörper</b>	
Anzahl	30
Einspannlänge [mm]	30
Breite [mm]	16
Dicke [mm]	1
Umgebung	Normklima (23°C, 50 % r.F.)

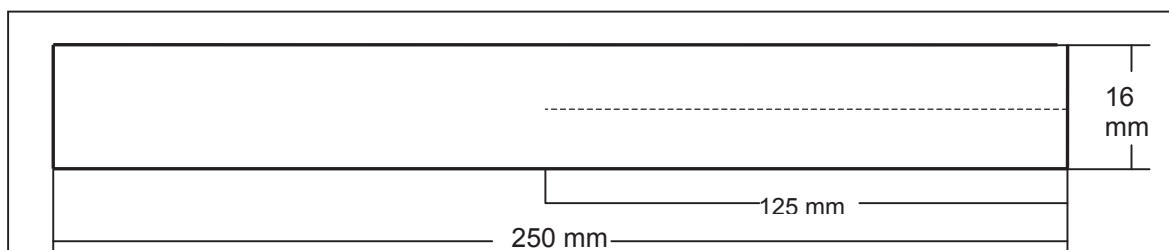
### 3.3.3 Weiterreißversuche

Die Weiterreißfestigkeit wurde ähnlich einem sogenannten „Trousers Test“ in Anlehnung an DIN 53329 „Weiterreißversuch-Prüfung von Leder und Vlieskunstleder“ auf einer Zugprüfmaschine vom Typ 4505 (Instron GmbH, High Wycomb, UK) mit hydraulischen Spannbacken (Backendruck 6 bar) bestimmt. Der Messaufbau ist in Abb. 3.5 dargestellt.



**Abb. 3.5:** Messaufbau für den Weiterreißversuch

Die Länge des Prüfkörpers entspricht der Länge des Tisches, auf dem der Prüfkörper eingespannt wird ( $l=250$  mm) (s. Abb. 3.6). Bei 8 mm Bandbreite wird zunächst in der Breitenmitte mit einer Schere bis kurz vor der Bandmitte in Längsrichtung (125 mm) ein Riss eingebracht. Es ist besonders wichtig den Riss nicht vollständig mit der Schere bis zum gekennzeichneten Punkt einzubringen, sondern die letzten 3-5 mm mit einer Rasierklinge bzw. einem Skalpell anzureißen, um einen scharfen Anriss zu gewährleisten und die Ausbildung einer plastischen Zone zu vermeiden. Ebenso ist der Abzugswinkel so einzustellen, dass der Biegeeinfluss des abgezogenen Schenkels so gering wie möglich ist.



**Abb. 3.6:** Verwendete Prüfkörperabmessungen

Die Entnahme des Prüfkörpers erfolgt durch Abschneiden eines 25-30 cm langen Stücks von der Rolle einer Type der PET-Verpackungsbänder.

**Tabelle 3.9:** Prüfparameter für den Weiterreißversuch

Prüfparameter	
Prüfgeschwindigkeit [mm/min]	50
Abzugswinkel [°]	45
Kraftmessdose [kN]	1
Wegmessung	Traversenbewegung

Die Durchführung und Analyse des Weiterreißversuches erfolgte angelehnt an die Norm DIN 53329, wobei folgende Kennwerte ermittelt wurden:

- Mittlere Kraft  $F_m$
- Maximalkräfte  $F_{max}$
- Standardabweichungen

### 3.3.4 Relaxationsversuche

Beim Relaxationsversuch wurde der Prüfkörper auf zwei definierte Deformationen ausgelenkt und das Abklingverhalten der Prüfkraft mit der Zeit bestimmt. Für die Charakterisierung des Relaxationsverhaltens wurde eine Zugprüfmaschine vom Typ 3344 (Instron GmbH, High Wycomb, UK) mit hydraulischen Spannbacken (Backendruck 9 bar) verwendet. Zur Aufzeichnung der Kraft wurde eine Kraftmessdose von 2 kN benutzt. Um etwaigen Messungenauigkeiten vorzubeugen, wurden pro Bandzustand jeweils zwei Messungen mit unterschiedlichen Haltekraften, d.h. unterschiedlichen Deformationen durchgeführt. Die Prüfparameter sind in Tabelle 3.10 dargestellt.

**Tabelle 3.10:** Prüfparameter für Relaxationsmessungen

Prüfparameter	
Haltekraft 1 [N]	1250
Haltekraft 2 [N]	2000
Dauer [min]	15

Die Durchführung der Relaxationsmessungen erfolgte nach interner Prüfanweisung der Fa. Teufelberger. Folgende Kennwerte wurden ermittelt:

- Kraft nach definierter Haltedauer [N]
- Kraftabfall [%]

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 Morphologische Eigenschaften unterschiedlicher Bandzustände

Bei der Bestimmung der morphologischen Eigenschaften geht es im ersten Teil um die Ermittlung charakteristischer Merkmale, wie dem Kaltkristallisationsbereich und dem Kristallinitätsgrad, aus der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC). Der zweite Teil beschäftigt sich mit dem orientierungsbedingten Schrumpf- bzw. Längenänderungsverhalten von Verpackungsbändern. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden im Folgenden ausgewählte Bandzustände herangezogen, um die grundlegenden Ergebnisse und Zusammenhänge darzustellen. Die vollständige Zusammenfassung aller untersuchten Bandzustände und Ergebnisse ist im Anhang A bis E zu finden.

#### 4.1.1 Ergebnisse der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC)

In Tabelle 4.1 sind die in der DSC ermittelten Kennwerte für ausgewählte Bandzustände aufgelistet, die sich aus der Variation der Kristallisator- und der Trocknungstemperatur, Verstreckungsgrad sowie der Tempertemperatur ergeben.

**Tabelle 4.1:** Auszug der ermittelten Kennwerte aus der DSC

Bandbezeichnung	Kaltkristallisationsenthalpie [J/g]	Schmelzenthalpie [J/g]	Nettoschmelzenthalpie* [J/g]	Kristallinitätsgrad [%]
<i>Kristallisationstemperatur</i>				
K1T3V2B1	7,78	44,81	37,03	26,45
K2T3V2B1	6,57	40,57	34,00	24,29
K3T3V2B1	7,36	42,90	35,54	25,39
<i>Trocknungstemperatur</i>				
K3T1V2B1	7,08	42,96	35,88	25,63
K3T2V2B1	6,79	42,31	35,52	25,37
K3T3V2B1	7,36	42,90	35,54	25,39
K3T4V2B1	6,77	42,16	35,39	25,28
<i>Verstreckungsgrad/Tempertemperatur</i>				
K2T3V1B1	6,92	252,1	36,70	26,21
K2T3V2B1	6,57	252,6	34,00	24,29
K2T3V3B1	5,13	255,1	37,32	26,66
K2T3V1B2	3,95	252,8	38,38	27,41
K2T3V2B2	3,66	254,0	39,09	27,92
K2T3V3B2	3,88	254,0	38,13	27,24

Fortsetzung, Tab. 4.1: Auszug der ermittelten Kennwerte aus der DSC

Bandbezeichnung	Kaltkristallisationsenthalpie [J/g]	Schmelzenthalpie [J/g]	Nettoschmelzenthalpie* [J/g]	Kristallinität sgrad [%]
<i>Tempertemperatur</i>				
K2T3V1B1	6,92	252,1	36,70	26,21
K2T3V1B2	3,95	252,8	38,38	27,41
K2T3V2B1	6,57	252,6	34,00	24,29
K2T3V2B2	3,66	254,0	39,09	27,92
K2T3V3B1	5,13	255,1	37,32	26,66
K2T3V3B2	3,88	254,0	38,13	27,24
K3T2V2B1	6,79	252,9	35,52	25,37
K3T2V2B2	4,03	252,9	37,73	26,95
K3T3V2B1	7,36	254,2	35,54	25,39
K3T3V2B2	1,56	252,8	40,91	29,22

\*) Nettoschmelzenthalpie = gemessene Schmelzenthalpie - Kaltkristallisationsenthalpie

In den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 4.1 bis 4.4) sind die DSC-Kurven der ausgewählten Bandzustände bezogen auf die 1. Aufheizung und entsprechend der einzelnen Variationsparameter dargestellt, da hier die Verarbeitungseinflüsse auf das Material ersichtlich sind.

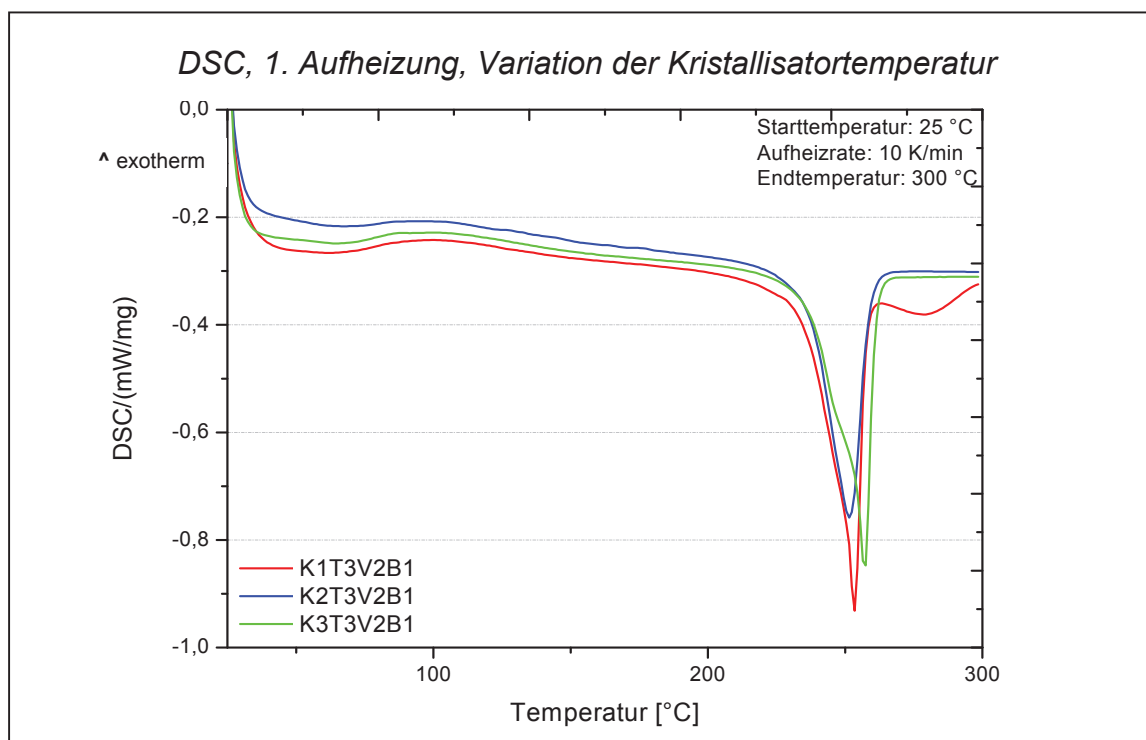


Abb 4.1: Variation der Kristallisator-temperatur

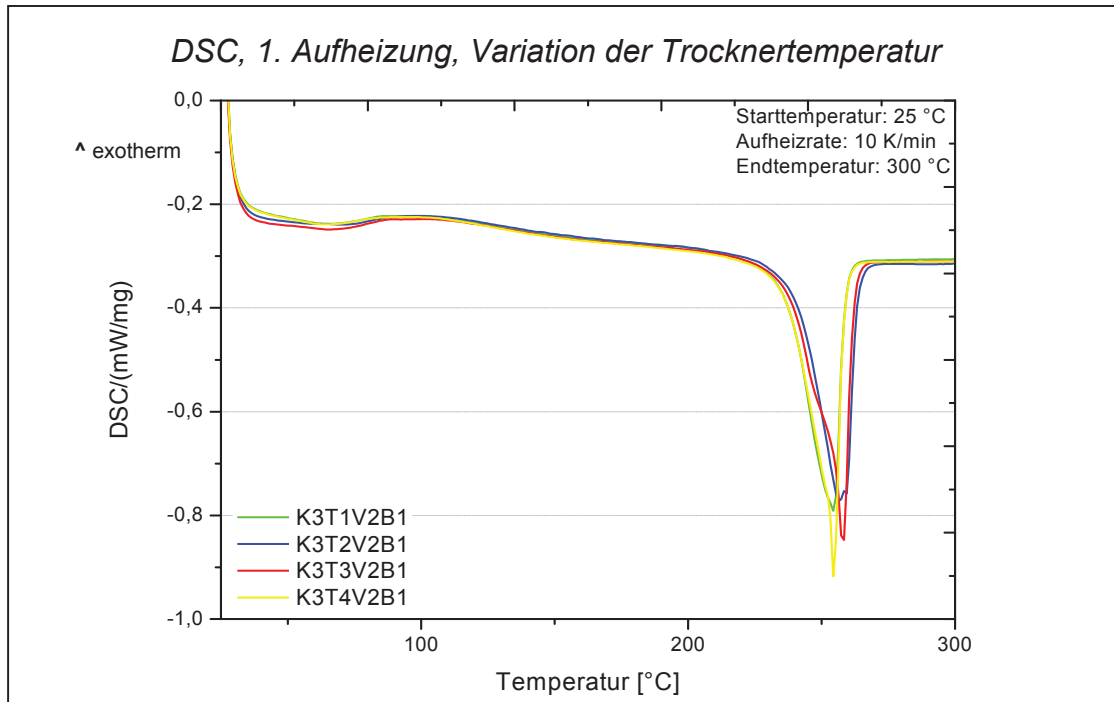


Abb. 4.2: Variation der Trocknertemperatur

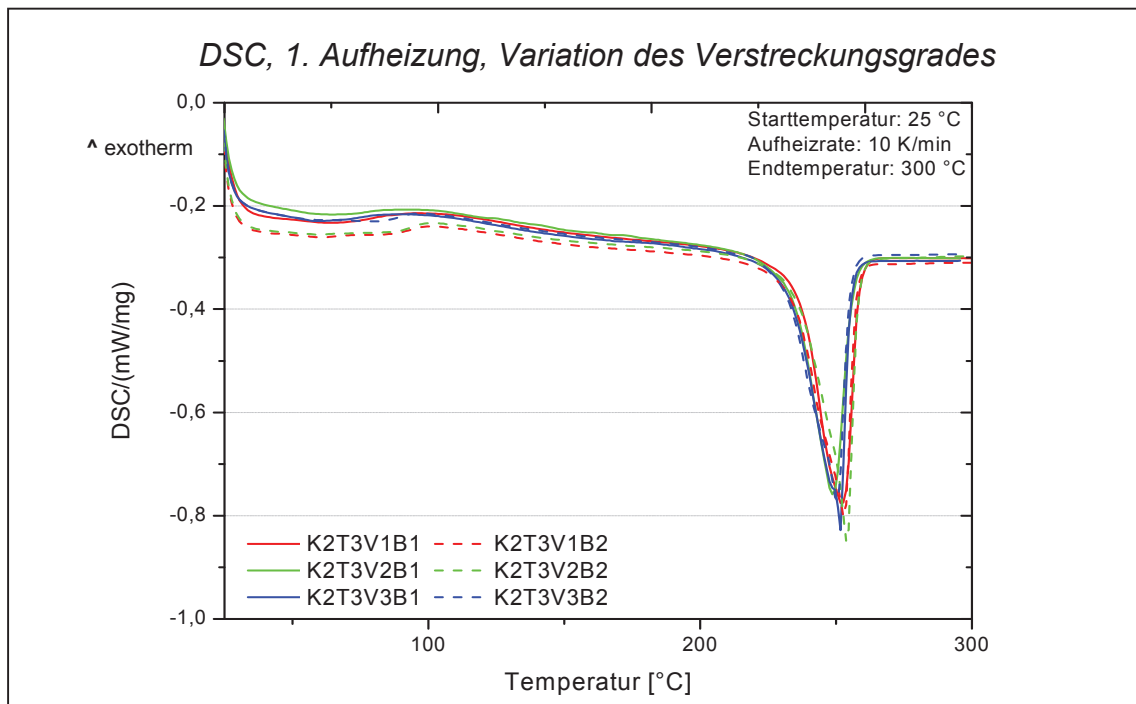
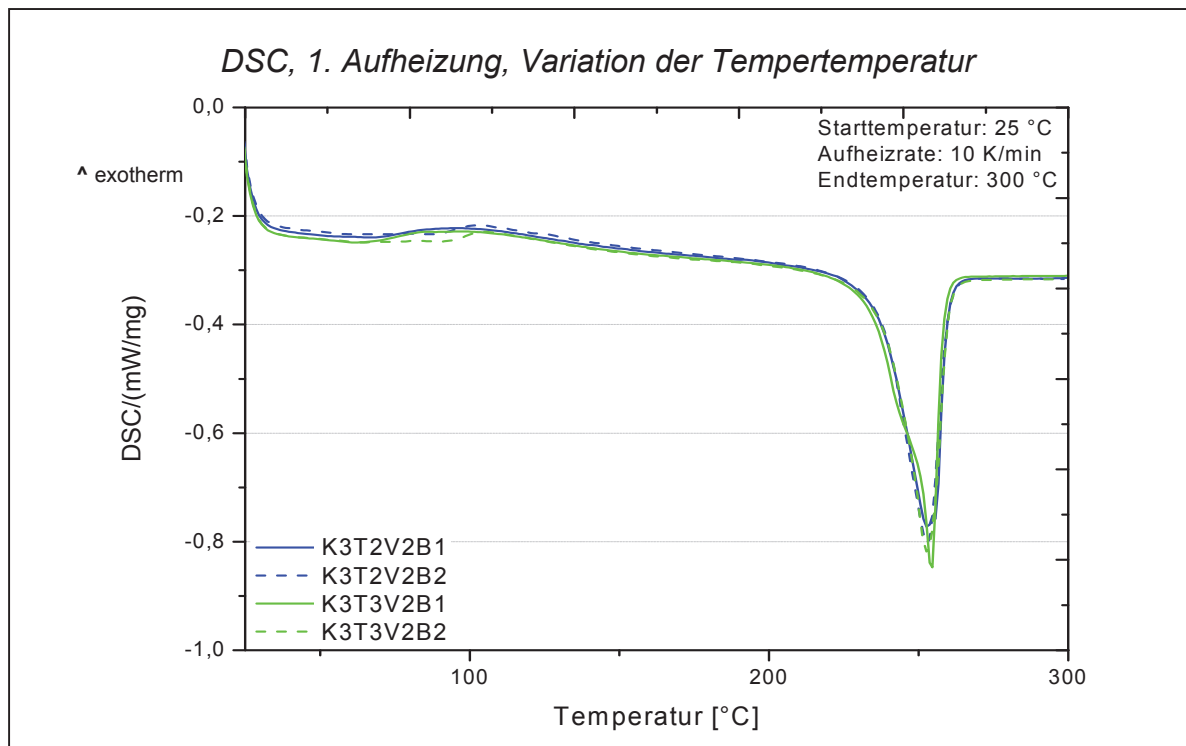


Abb. 4.3: Variation des Verstreckungsgrades in Kombination mit der Tempertemperatur



**Abb. 4.4:** Variation der Tempertemperatur

Die Betrachtung der Kurven aus der Dynamischen-Differenz-Kalorimetrie macht anhand der Kaltkristallisation in einem Temperaturbereich von 80 bis 100 °C deutlich, dass die Bandzustände bei Temperaturerhöhung Potential zur Nachkristallisation haben. Die Variation der Verarbeitungsparameter hatte keinen signifikanten Einfluss auf Schmelztemperatur und Glasübergang zeigt. Demgegenüber verschiebt sich mit zunehmender Tempertemperatur einerseits das Einsetzen der Nachkristallisation um 5 bis 10 °C in Richtung höherer Temperaturen, andererseits nimmt die Nachkristallisation mit zunehmender Tempertemperatur aufgrund des leicht erhöhten Kristallinitätsgrades auch gleichzeitig ab. Dieser - nicht unbekannte Effekt - konnte auch in nachfolgenden Prüfmethode beobachtet werden. Gleichzeitig konnte auch eine leichte Erhöhung des Kristallinitätsgrades im Zusammenhang mit der Temperaturerhöhung erreicht werden, was eine Tendenz zu spröderem Werkstoffverhalten erwarten lässt.

Da die Auswertung von Kennwerten wie Kaltkristallisations- und Schmelztemperaturen und Glasübergang keine weiteren Schlussfolgerungen zuließ, wurden als nächster Schritt die Kristallisations- und Schmelzenthalpien und deren Differenzbetrag, also die „tatsächliche Schmelzenthalpie“ oder Nettoschmelzenthalpie des Bandes, betrachtet. Die Variation der



Kristallisortemperatur führte zu unterschiedlichen Kristallisations- und Schmelzenthalpien, wobei der geringste Wert für die mittlere Kristallisortemperatur (also 130°C) gemessen wurde. Diese Abnahme der Enthalpie für eine Kristallisortemperatur von 130°C geht auch damit konform, dass für diese Temperatur der niedrigste Kristallinitätsgrad gemessen wurde. Offensichtlich wurden hier vermehrt amorphe Anteile gemessen, die während des Umwandlungsprozesses noch im Material verbleiben. Dieser Effekt ist jedoch im Rahmen der Messungengenauigkeit als nicht signifikant einzustufen. Ebenso konnte bei der Betrachtung der Gesamtschmelzenthalpie unterschiedlichen Trocknertemperaturen kein signifikanter Einfluss beobachtet werden. Durch die Erhöhung des Verstreckungsgrades konnten ebenfalls keine nennenswerten Einflüsse beobachtet werden, die nicht im Bereich der Messstreuung liegen. Somit zeigt sich sowohl für unterschiedliche Trocknertemperaturen, als auch für die Variation der Verstreckungsgrade ein annähernd unverändertes Nachkristallisations- und Schmelzverhalten.

Jedoch wurde mit zunehmender Tempertemperatur ein Herabsenken der Kristallisationsenthalpie  $\Delta H_K$  um 2 bis 6 J/g erreicht, während sich die Schmelzenthalpien  $\Delta H_S$  gegenüber Temperaturänderungen wiederum weitgehend konstant verhalten. Die Gesamtschmelzenthalpie des Bandes und damit auch der Kristallinitätsgrad stiegen mit der Erhöhung der Tempertemperatur. Diese höheren Temperaturen nach der Bandextrusion bewirken eine geringere Nachkristallisation bzw. auch höhere Kristallinitätsgrade. Somit werden auch die Eigenschaften der Bänder hinsichtlich Festigkeit und Steifigkeit verbessert, als Nachteil könnte sich jedoch ein spröderes Materialverhalten zeigen.

#### **4.1.2 Thermische Längenänderung in und quer zur Extrusionsrichtung und Schrumpfverhalten**

Die Bestimmung der Längenänderung bzw. des Schrumpfverhaltens wurde auf zwei verschiedene Arten vorgenommen. Einerseits wurde produktionsbegleitend der Schrumpfwert in Prozent von Bandabschnitten nach Wärmelagerung im Ölbad bestimmt (s. Abschnitt 3.2.3). Zusätzlich wurden an ausgewählten Bändern TMA-Messungen durchgeführt, um das temperaturabhängige Längenänderungsverhalten ausgewählter Bandzustände zu untersuchen.

In Tabelle 4.2 sind die vergleichenden Ergebnisse der beiden Messmethoden für die ausgewählten Bandzustände aufgelistet.

Die nachfolgenden Abbildungen 4.5 bis 4.8 zeigen die Ergebnisse der TMA-Messungen für die thermische Längenänderung in Längs-, also in Extrusionsrichtung. Auf die Bestimmung des thermischen Längenänderungskoeffizienten wurde verzichtet, da dieser Koeffizient als Materialkennwert nur ohne Auftreten irreversibler Werkstoffänderungen, wie Nachkristallisation oder Abbau von Orientierungen, errechnet werden kann.

**Tab. 4.2:** Ergebnisse der Schrumpf- und TMA-Messungen

Bandbezeichnung	Schrumpf		$\Delta l$ aus TMA	
	[%]	[- mm]	Längs [- mm]	Längs getempert [- mm]
<i>Kristallisator Temperatur</i>				
K1T3V2B1	1,50	3,00	1,76	0,54
K2T3V2B1	1,50	3,00	1,66	0,68
K3T3V2B1	1,50	3,00	1,77	0,43
<i>Trocknertemperatur</i>				
K3T1V2B1	1,67	3,34	1,82	0,63
K3T2V2B1	1,50	3,00	1,71	0,66
K3T3V2B1	1,50	3,00	1,77	0,43
K3T4V2B1	1,83	3,66	1,75	0,53
<i>Verstreckungsgrad</i>				
K2T3V1B1	1,67	3,34	1,62	0,59
K2T3V2B1	1,50	3,00	1,66	0,68
K2T3V3B1	1,50	3,00	1,72	0,59
K2T3V1B2	1,00	2,00	1,89	0,49
K2T3V2B2	0,67	1,34	1,98	0,59
K2T3V3B2	0,67	1,34	2,02	0,63
<i>Tempertemperatur</i>				
K3T2V2B1	1,50	3,00	1,71	0,66
K3T2V2B2	0,67	1,34	1,66	0,53
K3T3V2B1	1,50	3,00	1,77	0,43
K3T3V2B2	0,83	1,66	1,96	0,44

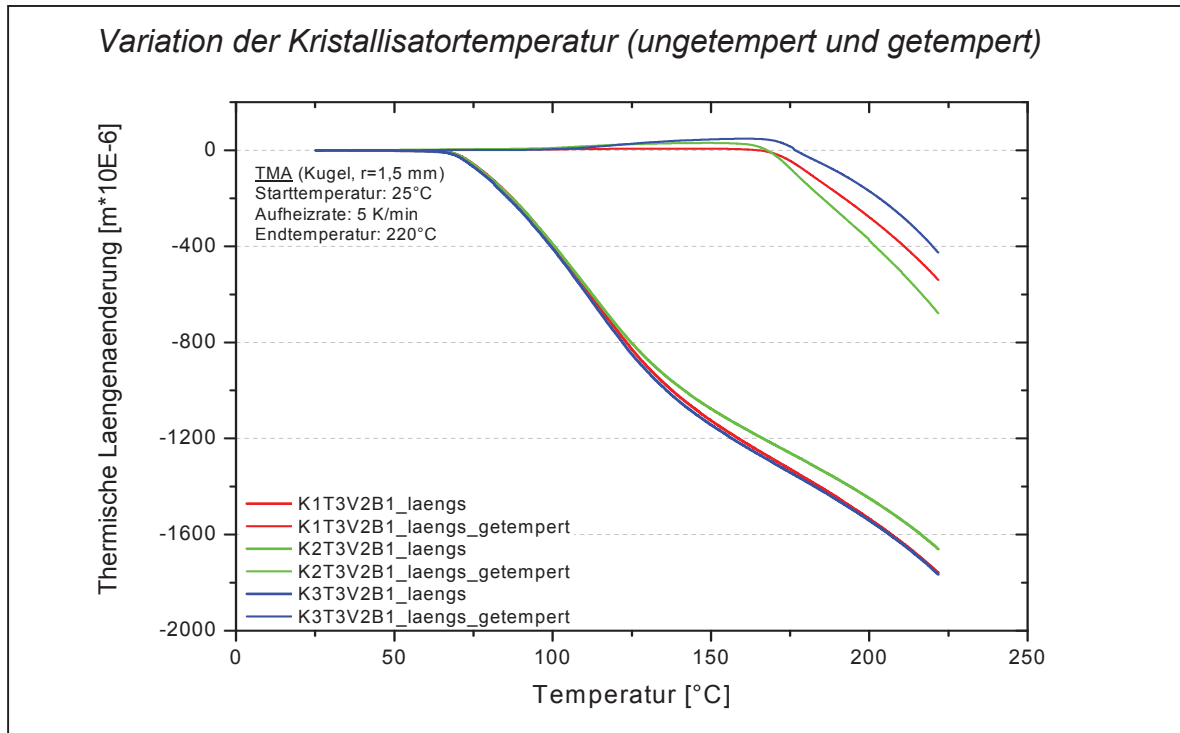


Abb. 4.5: Thermische Längenänderung in Abhängigkeit von der Kristallisortemperatur für ungetemperte und bei  $160^{\circ}C$  getemperte Bänder

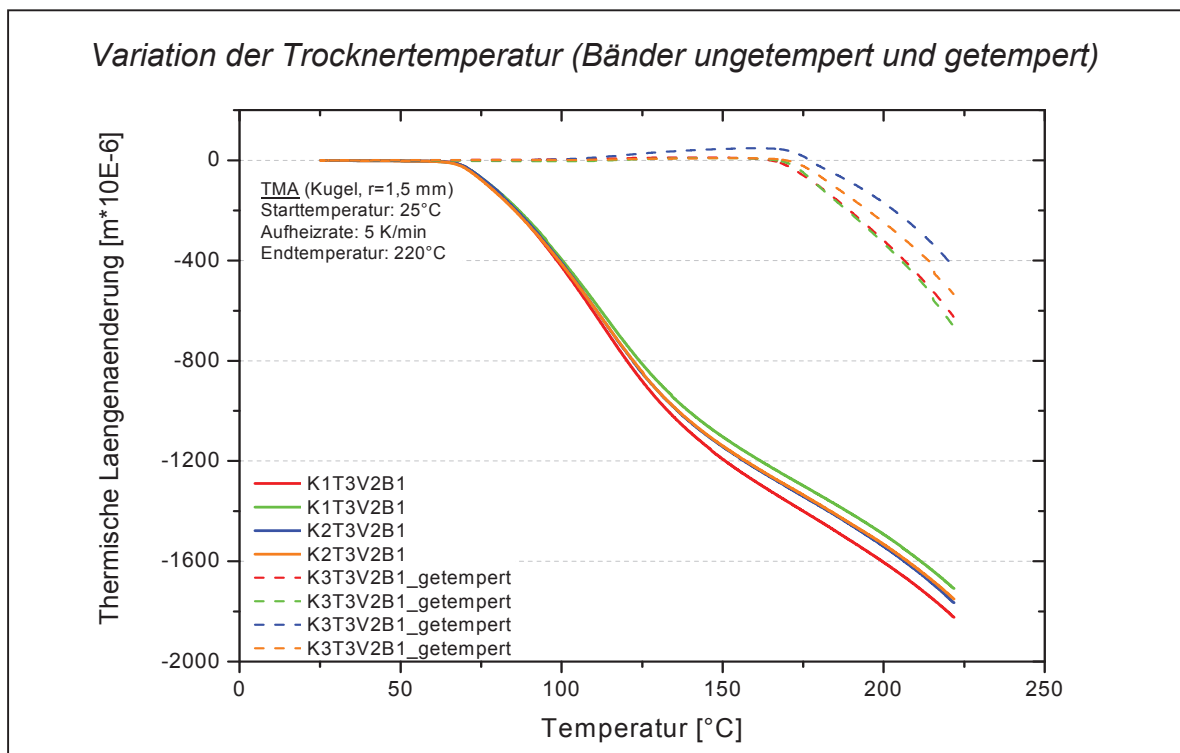


Abb. 4.6: Thermische Längenänderung in Abhängigkeit von der Trocknertemperatur für ungetemperte und bei  $160^{\circ}C$  getemperte Bänder

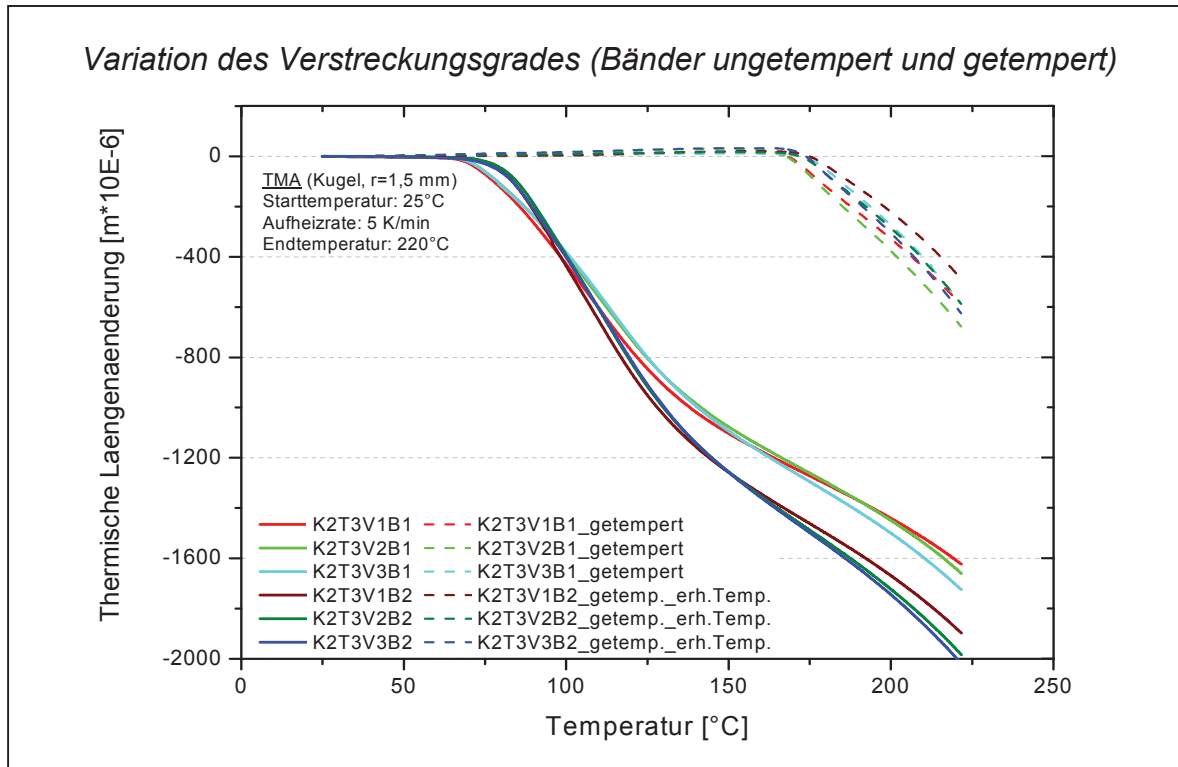


Abb. 4.7: Thermische Längenänderung in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad für ungetemperte und bei 160 °C getemperte Bänder

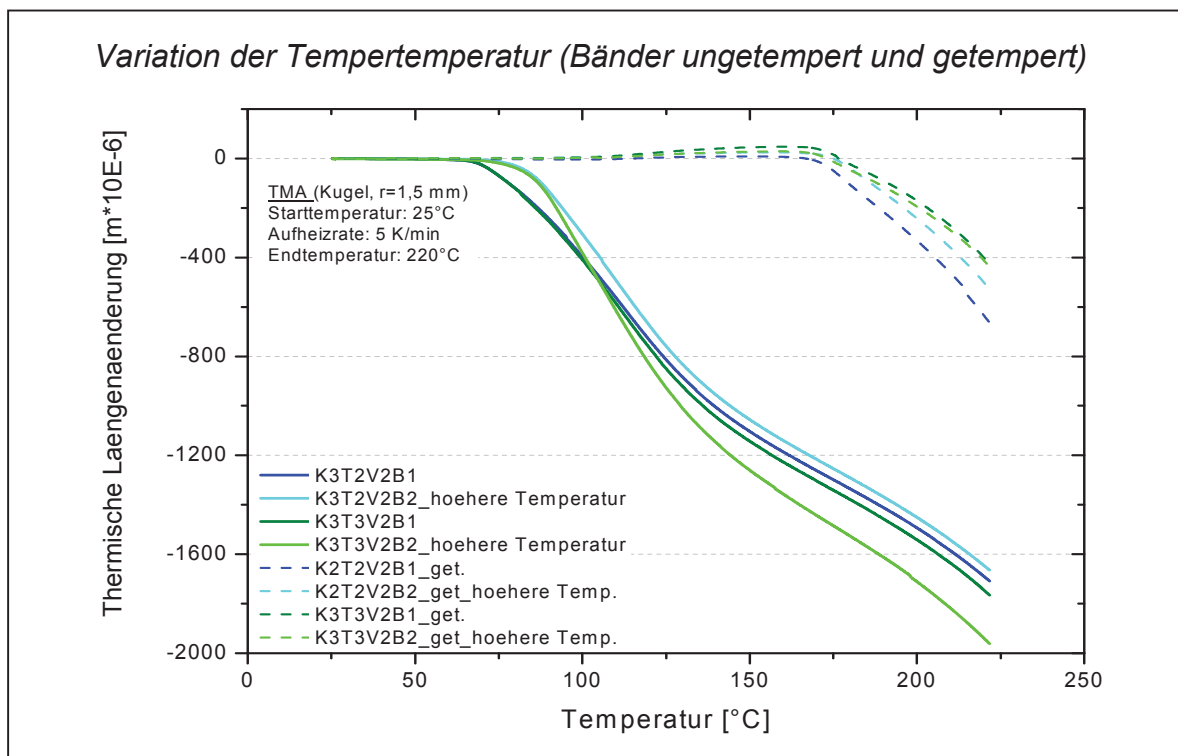


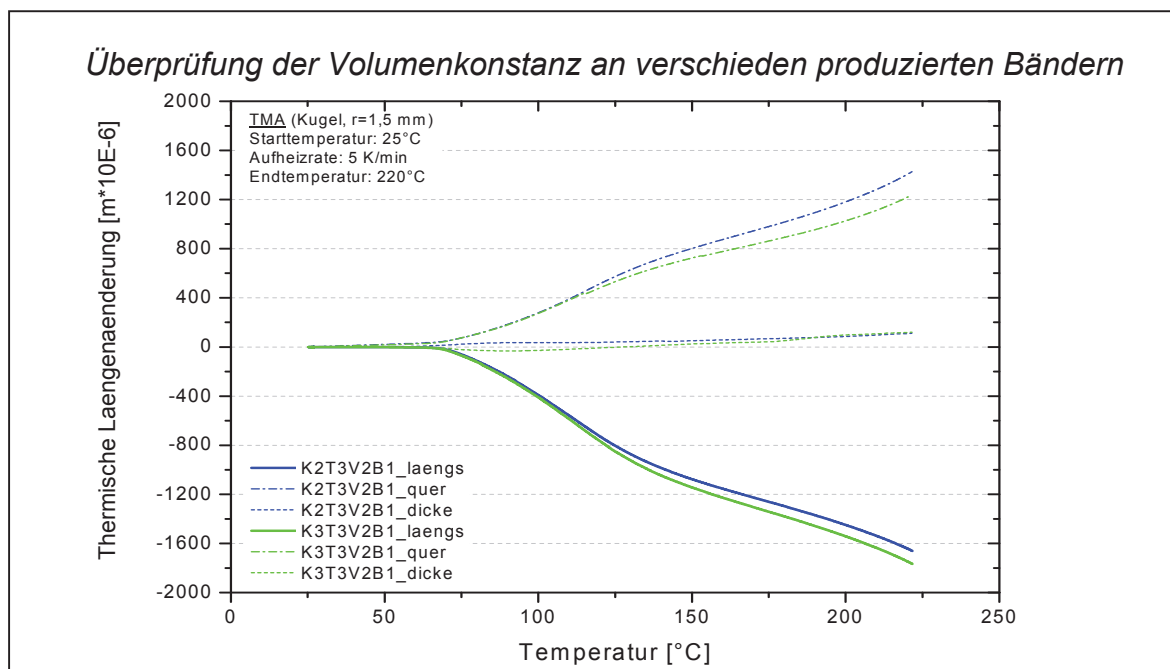
Abb. 4.8: Thermische Längenänderung in Abhängigkeit von der Tempertemperatur für ungetemperte und bei 160 °C getemperte Bänder

Durch die TMA-Messungen konnte festgestellt werden, dass sowohl unterschiedliche Kristallisator- als auch verschiedene Trocknertemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die thermische Längenänderung haben. Mit Zunahme des Verstreckungsgrades bei niedriger Temperaturführung ergibt sich auch eine unerwünschte Zunahme des Schrumpfs in Längsrichtung. Durch die Erhöhung der Temperaturniveau gelingt es jedoch die negative Längenänderung, selbst bei Erhöhung des Verstreckungsgrades, erheblich zu senken. Das an - das Verstrecken anschließende kurzzeitige Tempern der Bänder bei höheren Temperaturen (95°C) - lässt eine geringere Auswirkung des sogenannten Memory Effekts zu und der Schrumpf der Bänder kann minimiert werden. Der Grund liegt in der Verschiebung des Einsetzens des Schrumpfes in Richtung höherer Temperaturen und dem begrenzten Temperaturmessbereich von bis zu 220°C. Das bedeutet, dass beim sogenannten Memory Effekt der Einfluss der Beanspruchungsvorgeschichte insofern deutlich wird, dass der Schrumpf in jenem Temperaturbereich einsetzt, in dem auch nach der Bandextrusion getempert wurde. Dieser Effekt zeigt sich noch deutlicher bei den TMA-Messungen von getemperten Bändern, wobei die Bänder bei 160 °C für 30 Minuten getempert wurden. Es kann vermutet werden, dass durch dieses Fixieren bzw. „in der Länge festhalten“ eine sehr gleichmäßige Lamellenstruktur entsteht, was wiederum der Schrumpftendenz zusätzlich einschränkt.

Ferner muss die Anisotropie des Kunststoffformteiles berücksichtigt werden. Um Volumenkonstanz überprüfen zu können, wurden an Proben von drei Bändern – unter anderem mit der Standardeinstellung - Messungen zur Bestimmung der Längenänderung in allen drei Raumrichtungen durchgeführt.

**Tab. 4.3:** Überprüfung der Volumenkonstanz

	<b>K2T3V2B1</b>	<b>K3T3V2B1</b>	<b>K3T2V2B2</b>
<b><math>\Delta l</math> in Längsrichtung [mm]</b>	- 1,66	- 1,77	- 1,66
<b><math>\Delta l</math> in Querrichtung [mm]</b>	+ 1,43	+ 1,24	+ 1,43
<b><math>\Delta l</math> in Dickenrichtung [mm]</b>	+ 0,11	+ 0,12	+ 0,11
<b><u><math>\Sigma \Delta l</math> [mm]</u></b>	<b><u>-0,12</u></b>	<b><u>-0,41</u></b>	<b><u>-0,12</u></b>



**Abb. 4.9:** Überprüfung der Volumenkonstanz

Die Messungen zur Überprüfung der Volumenkonstanz zeigen zwar, dass sich die Bänder in den drei Raumrichtungen unterschiedlich ausbreiten bzw. schrumpfen, jedoch kann die positive Längenänderung die negative nicht ausgleichen. Nach Zusammenfassen der einzelnen Werte der Längenänderung in Längs-, Quer- und Dickenrichtung erkennt man dass Volumenkonstanz nicht vollständig gegeben ist und Nachkristallisationseffekte vermutet werden können. Ein kleiner Anteil der negativen Längenänderung verbleibt auch nach der Zusammenfassung der einzelnen Werte, das heißt der Schrumpf in Längsrichtung überwiegt die positive Längenänderung in Quer- und Dickenrichtung zu einem geringen Teil.

Die Anisotropie der Eigenschaften ist jedoch nicht nur auf die thermische Ausdehnung beschränkt. Eine starke Orientierung der Molekülketten hat auch erhebliche Auswirkungen auf andere Eigenschaften wie Spleiß, Festigkeit und E-Modul. Der nachfolgende Abschnitt beschäftigt sich unter anderem mit dem Einfluss der Molekülkettenorientierung auf das mechanische Verhalten der hergestellten Verpackungsbänder.

#### 4.2 Mechanische Eigenschaften unterschiedlicher Bandzustände

Die mechanische Charakterisierung gliedert sich einerseits in die Ermittlung der Zugeigenschaften und der Schweißnahtfestigkeit, andererseits in die

Charakterisierung des Weiterreiß- und Spleißverhaltens und drittens in die Bestimmung des Relaxationsverhaltens. Obwohl für die meisten produzierten Bandzustände sämtliche Kennwerte aus den durchgeführten Messungen vorliegen (s. Anhang A bis E), werden zur genaueren Analyse für eine bessere Übersichtlichkeit nur ausgewählte Bänder herangezogen.

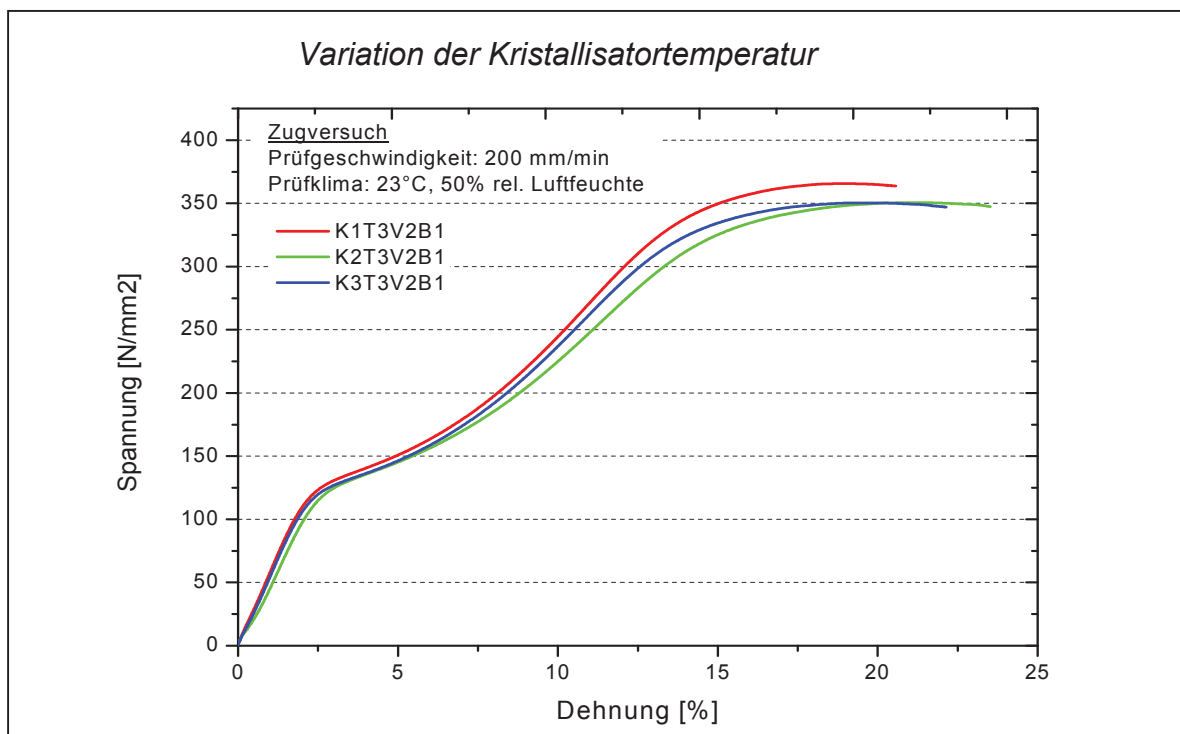
#### 4.2.1 Zugeigenschaften und Schweißnahtfestigkeit

Es wurden Zugversuche in Bandrichtung für alle Bandzustände durchgeführt, bei denen die Zugeigenschaften Zugfestigkeit  $\sigma_M$  und Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind nach den Variationsparametern der Bandzustände geordnet in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die entsprechenden Zug-Dehnungskurven sind in den Abb. 4.10 bis 4.13 dargestellt.

**Tabelle 4.4:** Auszug der ermittelten Kennwerte aus dem Zugversuch bzw. der Überprüfung des Spleißverhaltens

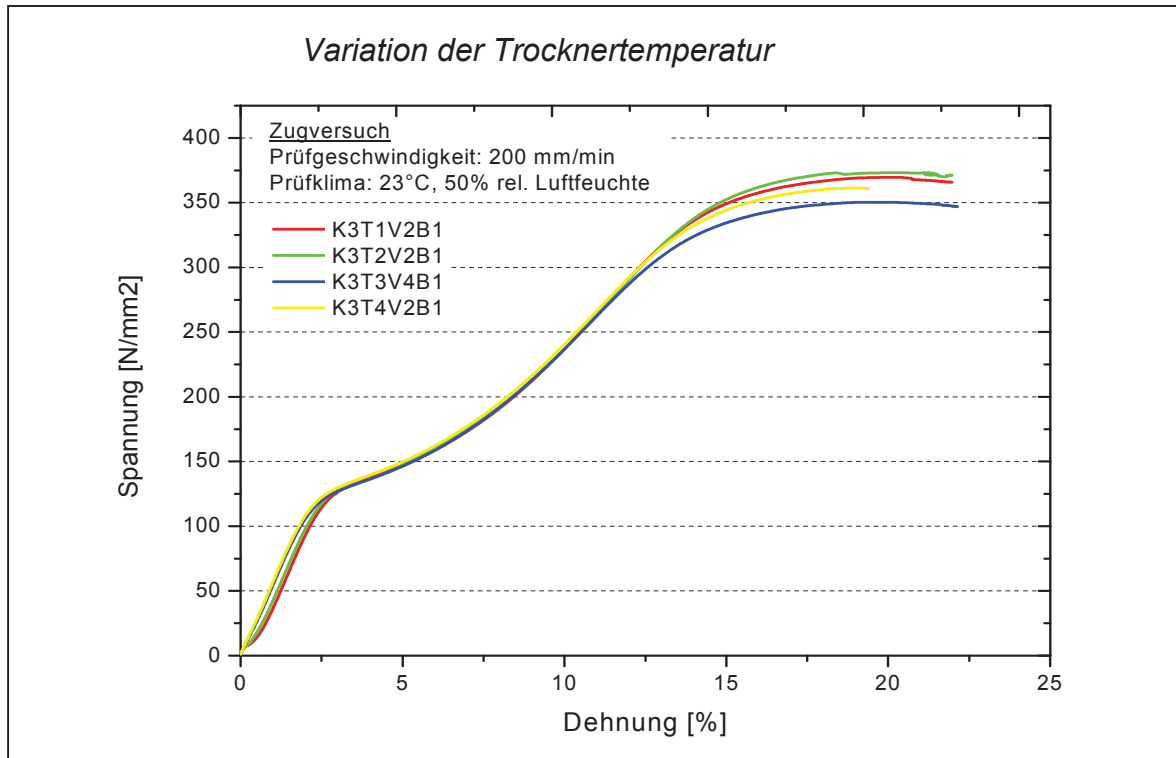
Bandbezeichnung	$\sigma_M$ [MPa]	Stabw [MPa]	$\varepsilon_B$ [%]	Stabw [MPa]
<i>Kristallisortemperatur</i>				
K1T3V2B1	366	6,9	21	2,1
K2T3V2B1	351	6,5	24	1,0
K3T3V2B1	352	5,9	22	2,0
<i>Trocknertemperatur</i>				
K3T1V2B1	370	5,9	22	1,4
K3T2V2B1	376	6,4	22	1,3
K3T3V2B1	352	5,9	22	2,0
K3T4V2B1	361	7,6	19	1,6
<i>Verstreckungsgrad</i>				
K2T3V1B1	318	5,7	25	1,8
K2T3V2B1	351	6,5	24	1,0
K2T3V3B1	406	7,3	18	1,4
K2T3V1B2	321	7,4	25	2,9
K2T3V2B2	363	8,4	20	3,1
K2T3V3B2	416	8,0	20	1,1
<i>Tempertemperatur</i>				
K3T2V2B1	376	6,4	22	1,3
K3T2V2B2	389	5,4	23	1,6
K3T3V2B1	352	5,9	22	2,0
K3T3V2B2	386	5,4	22	1,6

Im Zugversuch in Längsrichtung ist für die Variation der Kristallisor- und Trocknertemperatur (s. Abb. 4.9 und 4.10) nur ein geringer Einfluss zu erkennen. Mit der Zunahme der Temperatur im Kristallisor lässt sich eine Abnahme der Maximal- bzw. Bruchspannung  $\sigma_M$  um 10 bis 15 MPA bei annähernd konstanter Dehnung erkennen. Eine Zunahme der Trocknungstemperatur führt nur zu einer tendenziellen Abnahme der Bruchspannung. Die Bruchdehnung  $\varepsilon_B$  nimmt erst bei stärker erhöhten Temperaturen gering ab. Beide Temperaturvariationen sind jedoch im Rahmen der Messwertstreuung als nicht signifikant zu betrachten.



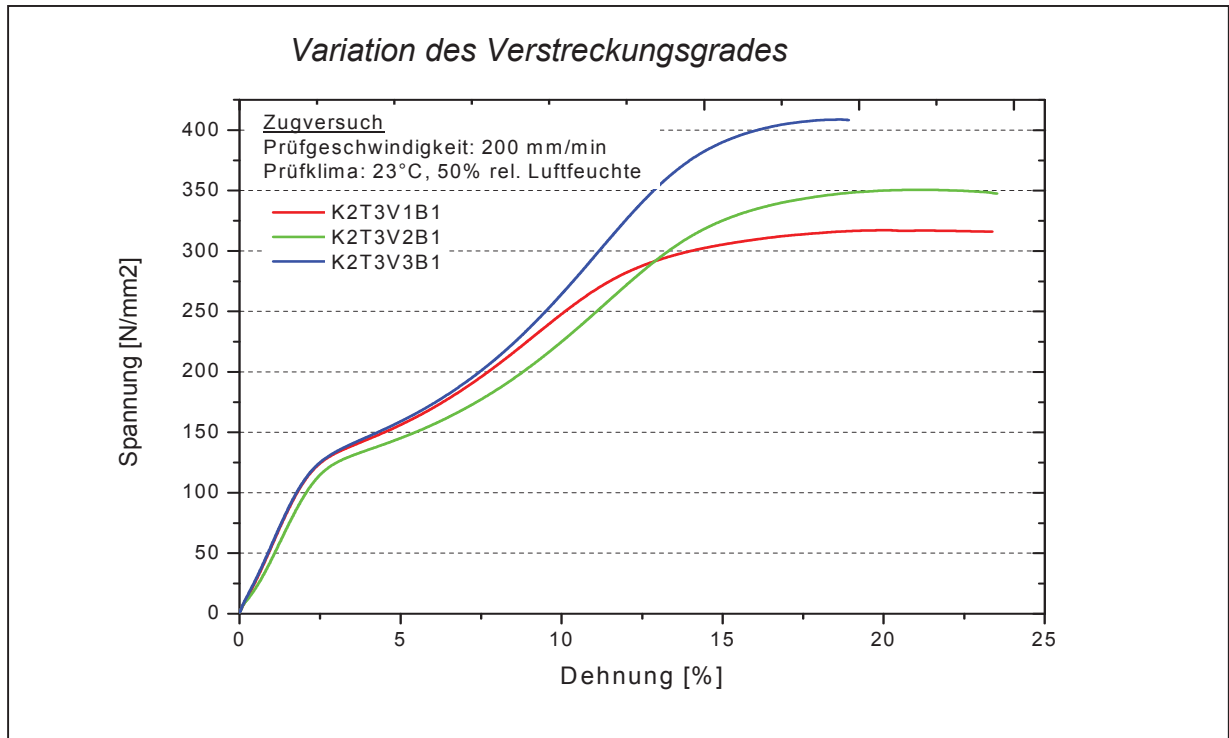
**Abb. 4.10:** Spannungs-Dehnungsverhalten im Längszugversuch in Abhängigkeit von der Kristallisortemperatur



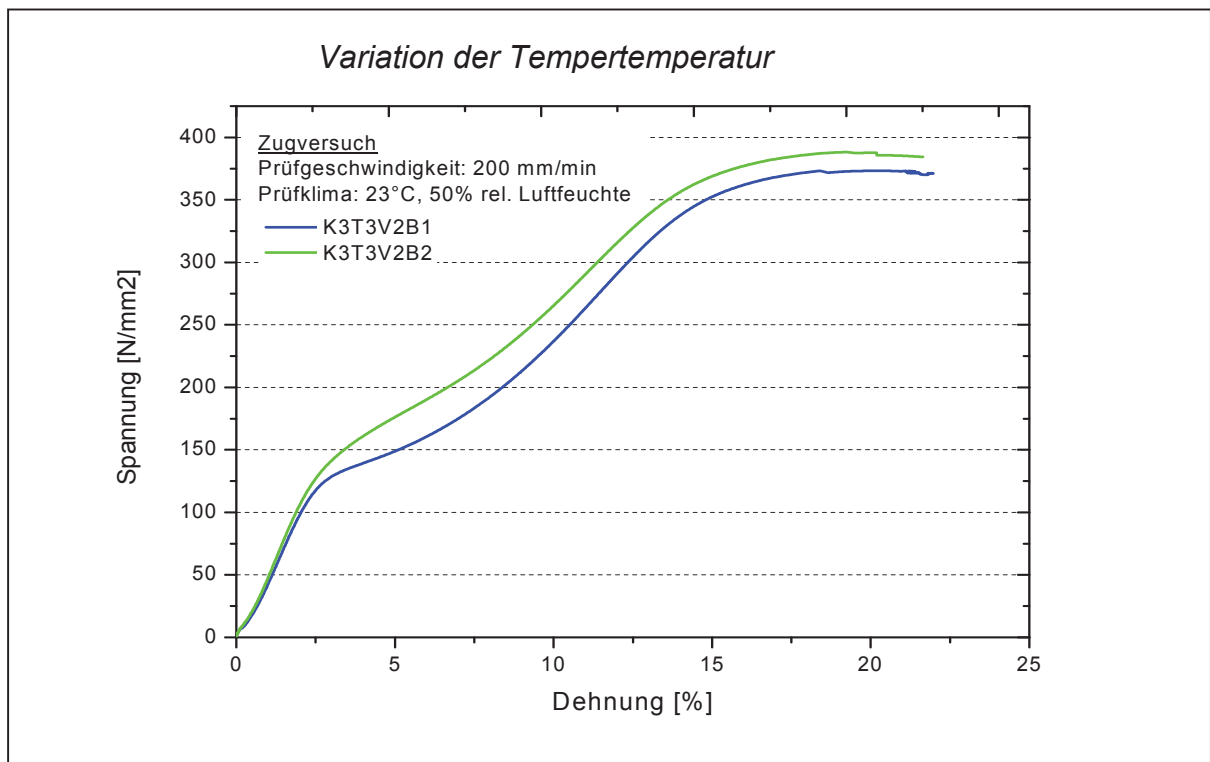


**Abb. 4.11:** Spannungs-Dehnungsverhalten im Längszugversuch in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur

Bei der Ermittlung der mechanischen Kennwerte nach Variation von Verstreckungsgrad und Tempertemperatur (s. Abb. 4.11 und 4.12) zeigt sich jedoch ein deutlicheres Verhalten. Die Erhöhung des Verstreckungsgrades führt - durch die stärkere Ausrichtung der Moleküle in Längsrichtung - zu einer deutlichen Erhöhung der Zugfestigkeit  $\sigma_M$  um bis 100 MPa bei gleichzeitiger Abnahme der Bruchspannung  $\varepsilon_B$  um bis zu 7%. Ebenso führt eine Zunahme der Tempertemperatur zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit um 10 bis 35 MPa und gleichzeitig zu einer Verminderung der Bruchdehnungswerte um 5%. Diese Ergebnisse aus dem Längszugversuch korrelieren mit der in der Differential-Thermokalorimetrie bestimmten Zunahme des Kristallinitätsgrades. Jedoch zeigen die abnehmenden Bruchdehnungswerte auch eine gleichzeitige Versprödung der Bänder.

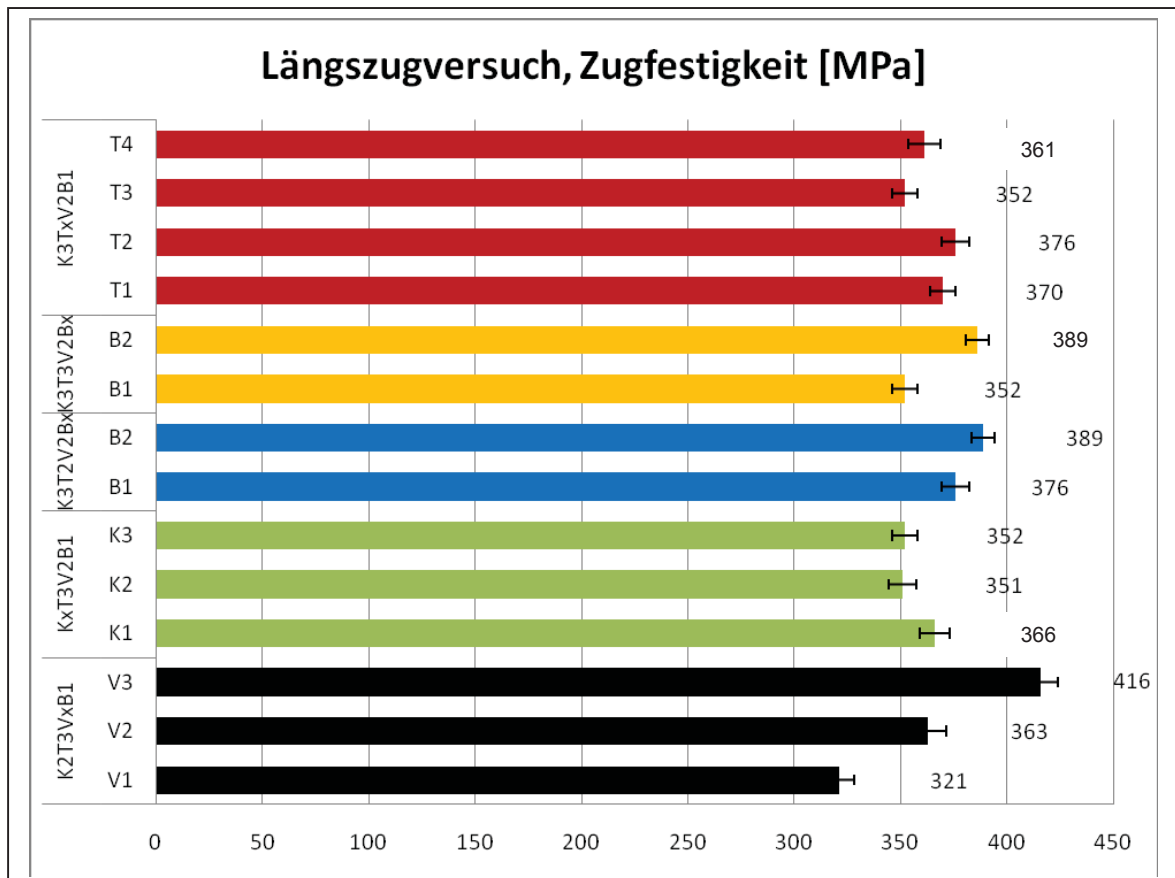


**Abb. 4.12:** Spannungs-Dehnungsverhalten im Längszugversuch in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad

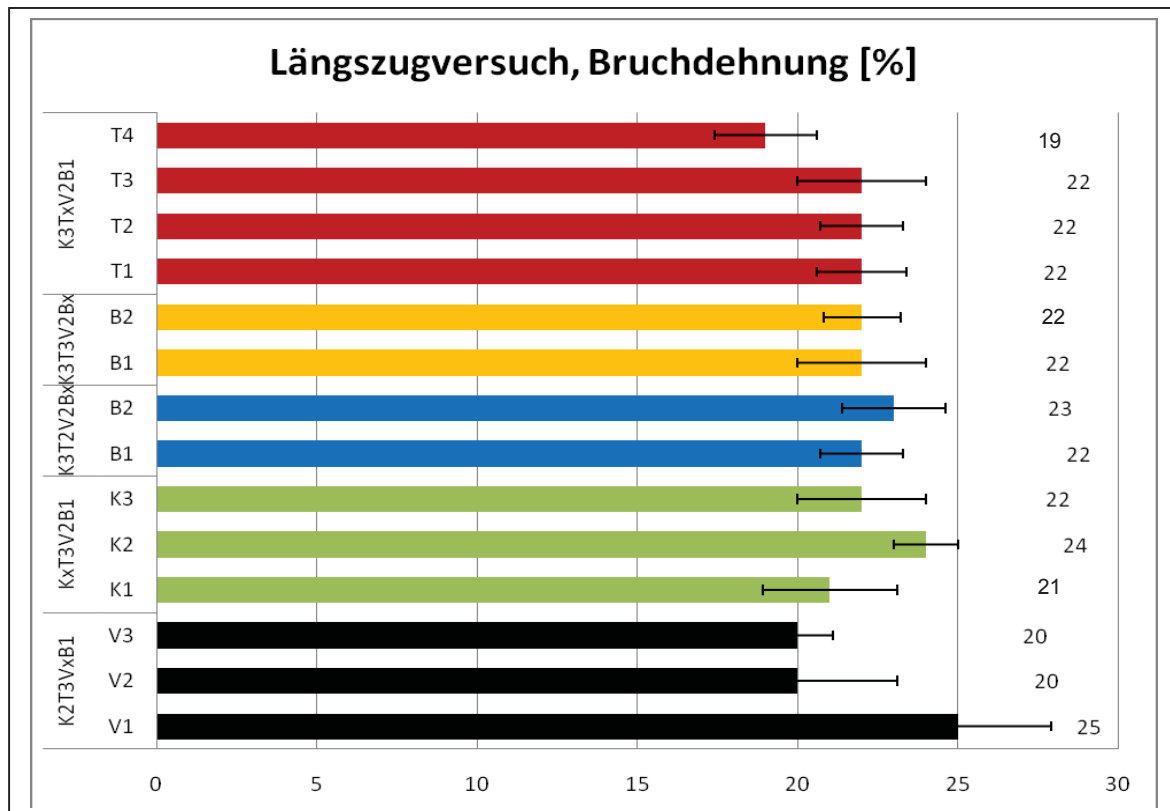


**Abb. 4.13:** Spannungs-Dehnungsverhalten im Längszugversuch in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

In den Abb. 4.14 und 4.15 wird die Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte von den Produktionsparametern verdeutlicht. Zusätzlich sind die entsprechenden Standardabweichungen angegeben, wobei naturgemäß die Messwertstreuung für die Bestimmung der Bruchdehnungswerte deutlich höher ist als jene der Zugfestigkeiten.



**Abb. 4.14:** Gegenüberstellung der ermittelten Zugfestigkeiten in Abhängigkeit von den untersuchten Variationsparametern



**Abb. 4.15:** Gegenüberstellung der ermittelten Bruchdehnungen in Abhängigkeit von den untersuchten Variationsparametern

Im Zugversuch konnte somit festgestellt werden, dass weder die Variation der Kristallisations- noch die der Trocknungstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte, die im Zugversuch ermittelt werden, hat. Gelingt es jedoch mittels der Variation des Verstreckungsgrades bzw. durch Erhöhen der Tempertemperatur ein ausgeglichenes Verstreckungsgefüge zu schaffen, erhält man ein hohes Zugfestigkeitsniveau. Konkret bedeutet das, dass durch zunehmende Tempertemperatur vor allem die Zugfestigkeitswerte gesteigert werden konnten. Die Erhöhung des Verstreckungsgrades bringt zwar deutlich gesteigerte Zugfestigkeiten, jedoch verringert sich die Bruchdehnung ebenso deutlich, was nichts anderes als eine Versprödung des Materials bedeutet. Dieser Effekt korreliert mit den Ergebnissen, die in der DSC festgestellt wurden, höheren Kristallinitätsgrade bei höheren Tempertemperaturen.

Für die Charakterisierung der Schweißnahtfestigkeit, wurden die Verpackungsbänder zunächst auf zwei verschiedene Arten verschweißt. Für alle Bandzustände (s. Anhang E) wurde die Schweißnahtfestigkeit der reibverschweißten sowie der heizkeilverschweißten Bänder im Zugversuch

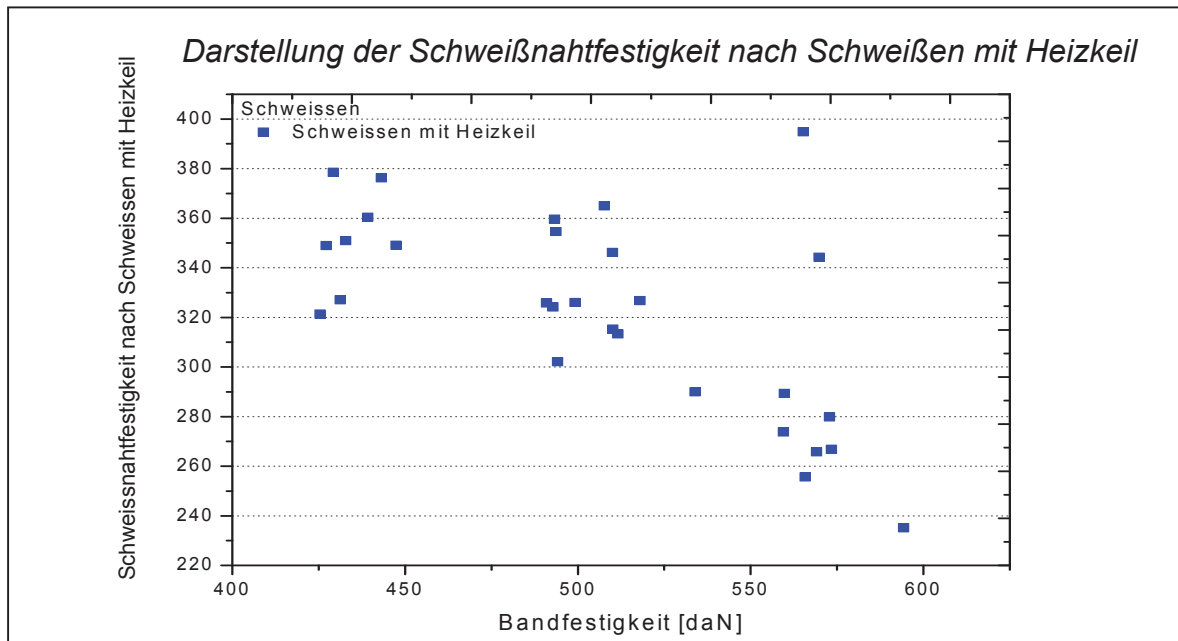
bestimmt. Die entsprechenden Kennwerte sind in Tabelle 4.5 enthalten, wobei die Schweißnahtfestigkeiten nach beiden Schweißmethoden den jeweiligen Höchstzugkräften aus dem Zugversuch gegenübergestellt sind.

**Tabelle 4.5:** Auszug der Gegenüberstellung von Zugfestigkeiten und Schweißnahtfestigkeiten für unterschiedliche Bandzustände

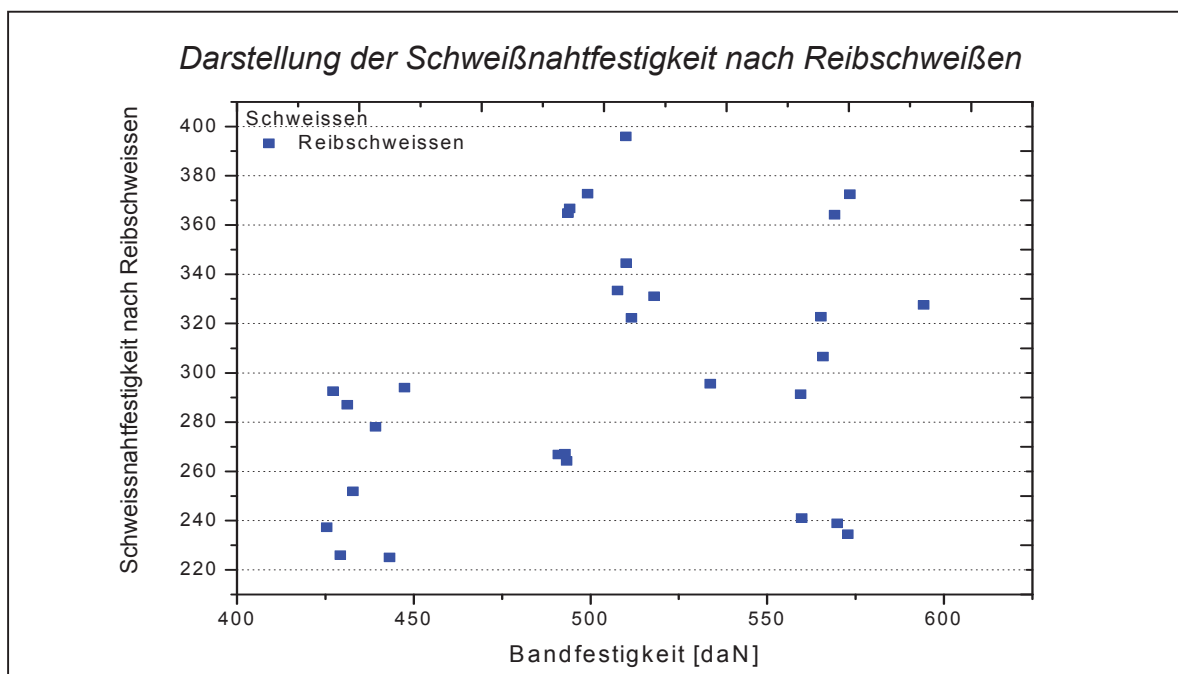
<b>Band- bezeich- nung</b>	<b>Schweißnaht- festigkeit nach Reibschweißen [dN]</b>	<b>Schweißnahtfestigkeit nach Schweißen mit Heizkeil [dN]</b>	<b>Höchstzug- kraft [dN]</b>
<i>Kristallisortemperatur</i>			
<b>K1T3V2B1</b>	367	302	495
<b>K2T3V2B1</b>	267	324	490
<b>K3T3V2B1</b>	267	326	490
<i>Trocknertemperatur</i>			
<b>K3T1V2B1</b>	345	315	500
<b>K3T2V2B1</b>	322	313	498
<b>K3T3V2B1</b>	267	326	490
<b>K3T4V2B1</b>	373	326	498
<i>Verstreckungsgrad</i>			
<b>K2T3V1B1</b>	239	344	424
<b>K2T3V2B1</b>	267	324	490
<b>K2T3V3B1</b>	296	290	555
<b>K2T3V1B2</b>	287	327	425
<b>K2T3V2B2</b>	264	360	492
<b>K2T3V3B2</b>	373	267	5701
<i>Tempertemperatur</i>			
<b>K3T2V2B1</b>	322	313	498
<b>K3T2V2B2</b>	331	327	514
<b>K3T3V2B1</b>	267	326	490
<b>K3T3V2B2</b>	355	353	500

Als wesentliches Ergebnis der Schweißversuche ist festzustellen, dass es große Unterschiede in der Art gibt, wie die Verpackungsbänder verschweißt werden, denn nicht immer führt eine Erhöhung der Zugfestigkeit bzw. in diesem Fall eine Erhöhung der Höchstzugkraft der Bänder auch zu einer gleichzeitigen Verbesserung der Schweißnaht hinsichtlich ihrer Festigkeit. Die nachfolgenden Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen als Auswahl von vielen verschiedenen Schweißverfahren, die bei Kunststoffen angewendet werden, das Verhalten der Schweißnähte infolge Verschweißen der Bänder mittels Heizkeil, bei dem die

Bänder einer gleichzeitig stärkeren Zugbelastung ausgesetzt sind, und Verschweißen der Bänder nach der Methode des Reibschweißens.



**Abb 4.16:** Gegenüberstellung von Schweißnahtfestigkeit nach Schweißen mit Heizkeil und Festigkeit der entsprechenden Bänder aller produzierten Bandzustände



**Abb 4.17:** Gegenüberstellung von Schweißnahtfestigkeit nach Reibschweißen und Festigkeit der entsprechenden Bänder aller produzierten Bandzustände

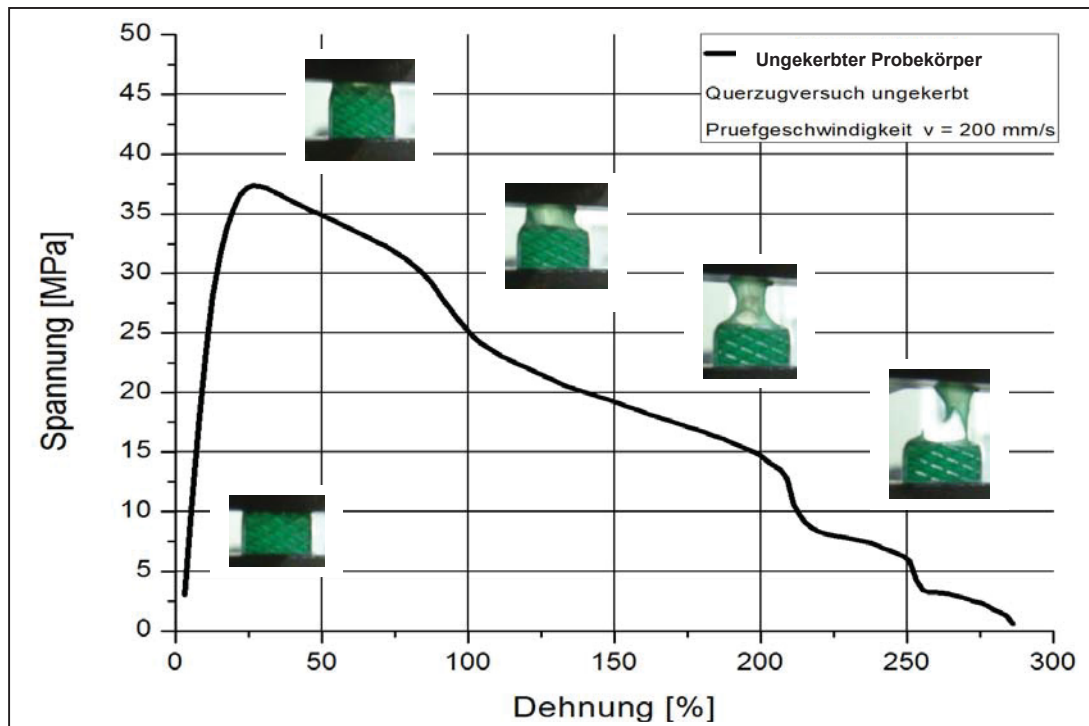
Nach dem Verschweißen der Bänder mittels Heizkeil zeigt sich eine deutliche Abnahme der Schweißnahtfestigkeit mit zunehmender Höchstzugkraft um 20 %. Ein Grund dafür könnte der Aufbau der Maschine, die zum Verschweißen verwendet wird sein, bei dem zusätzlich zur kurzzeitigen Temperaturerhöhung auch eine Zugbelastung hinzukommt. Demgegenüber ist eine entsprechend klare Tendenz für das Verschweißen der Bänder mittels Reibschweißen nicht erkennbar.

#### **4.2.2 Weiterreißverhalten und Spleißneigung**

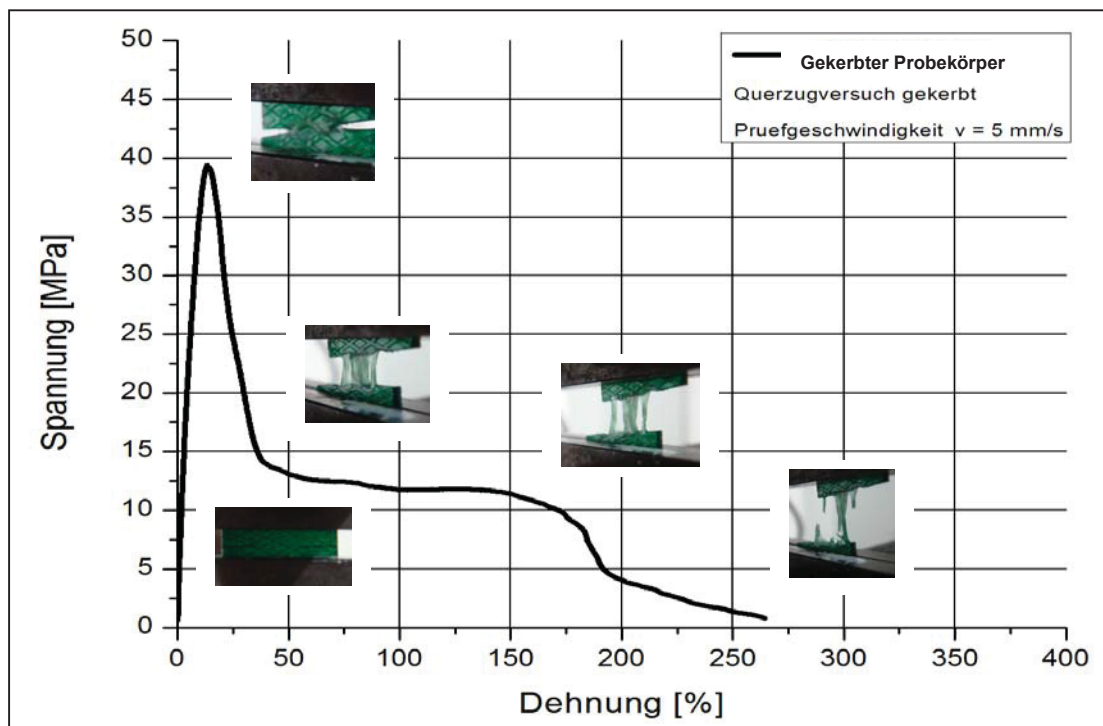
Unmittelbar nach der Produktion der Bänder und nach 24 Stunden wurde an den Bändern für eine erste Abschätzung der Qualität ein vereinfachter Spleißtest durchgeführt, bei dem die Bänder mit einem Druck von 4 bar zusammengedrückt werden. Bestimmt wird die Anzahl der Spleißbrüche bei einem Prüflös von 60 Bandabschnitten. Für die weitere Untersuchung des Spleißverhaltens wurden folgende mechanische Prüfmethode verwendet und hinsichtlich deren Aussagekraft beurteilt:

- Zugversuche quer zur Bandrichtung an ungekerbten Bändern
- Zugversuche quer zur Bandrichtung an doppelt-gekerbten Bändern
- Weiterreißversuche in Anlehnung an den genormten „Trousers Test“ (DIN 53329)

In den Abb. 4.18 und 4.19 sind typische Verläufe des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens für ungekerbte bzw. gekerbte Proben mit Darstellung der des Verformungsverhaltens der Bänder in den unterschiedlichen Prüfphasen dargestellt.



**Abb. 4.18:** Typischer Verlauf des Querzugversuch an ungekerbten Probekörpern mit Beispielbildern zu den jeweiligen Verformungszuständen



**Abb. 4.19:** Typischer Verlauf des Querzugversuch an doppelt gekerbten Probekörpern mit Beispielbildern zu den jeweiligen Verformungszuständen



Tabelle 4.6 enthält die aus den Querkzugversuchen ermittelten Kennwerte für die Bruchspannung  $\sigma_M$ , sowohl für ungekerbte als auch für gekerbte Proben. Zusätzlich wurden die Werte der vergleichenden Spleißprüfung, die produktionsbegleitend eingesetzt wird, der Zugfestigkeit aus dem Querkzugversuch gegenübergestellt. In Verstreckrichtung steigen Festigkeit und E-Modul, senkrecht dazu vermindern sie sich. Solche Werkstoffzustände neigen zum Spleißen, vor allem wenn sie senkrecht zu Verstreckungsrichtung beansprucht werden.

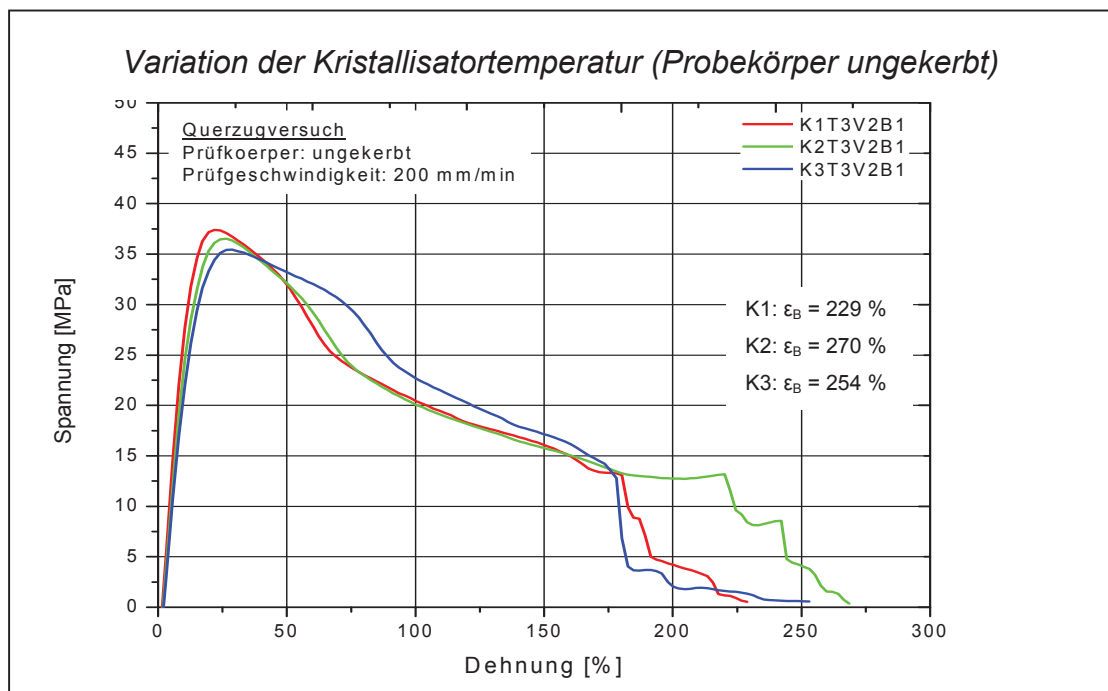
**Tabelle 4.6:** Ergebnisse der Querkzugversuche der gekerbten bzw. ungekerbten Probekörper

Band- bezeichnung	Querkzugversuch ungekerbt		Querkzugversuch gekerbt		Werte aus Spleißprüfung
	$\sigma_M$ [MPa]	Stabw [MPa]	$\sigma_M$ [MPa]	Stabw [MPa]	Anzahl der nicht gebrochenen Streifen x : Anzahl der Spleißbrüche y
<i>Kristallisator Temperatur</i>					
K1T3V2B1	37,0	0,4	40,0	1,7	58:2
K2T3V2B1	36,4	0,5	37,1	1,5	60:0
K3T3V2B1	35,7	0,2	39,1	1,8	60:0
<i>Trocknertemperatur</i>					
K3T1V2B1	38,1	0,5	40,3	2,2	58:2
K3T2V2B1	37,1	0,2	39,7	3,7	60:0
K3T3V2B1	35,7	0,2	39,1	1,8	60:0
K3T4V2B1	36,0	0,6	37,1	1,9	59:1
<i>Verstreckungsgrad</i>					
K2T3V1B1	35,5	0,4	40,2	1,6	60:0
K2T3V2B1	36,4	0,5	37,1	1,5	60:0
K2T3V3B1	35,5	0,3	35,8	2,2	58:2
<i>Tempertemperatur</i>					
K3T2V2B1	37,1	0,2	39,7	3,7	60:0
K3T2V2B2	40,3	0,9	36,5	1,2	53:7
K3T3V2B1	35,7	0,2	39,1	1,8	60:0
K3T3V2B2	41,0	0,3	34,9	1,7	38:22

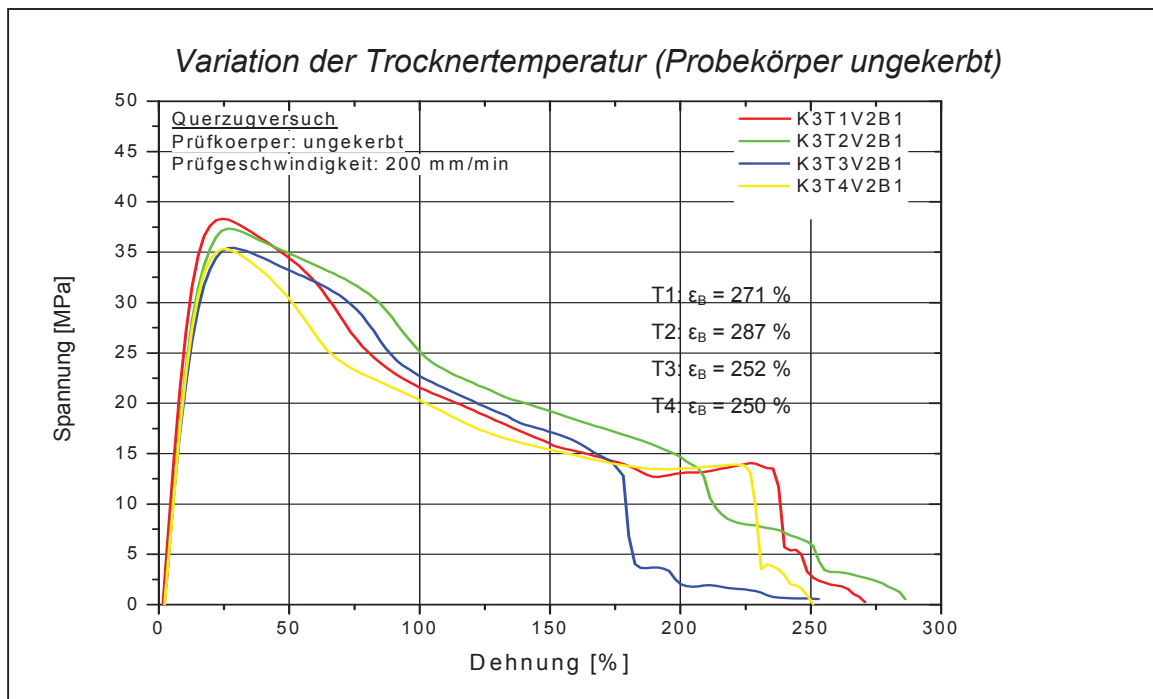
Bei allen durchgeführten Messungen liegt die Standardabweichung bei der Prüfung von gekerbten Proben im Querkzugversuch in einem höheren Bereich als bei der Prüfung von ungekerbten Proben. Diese stärkere Streuung der Werte ist auf die erschwerten Prüfbedingungen bei und durch die doppelseitige

Rissinitiierung zurückzuführen. Die Vergleiche mit den Werten der Spleißprüfung ergibt jedoch ein eindeutiges Bild. Je höher die zuerst angeführten Werte - also die Anzahl der nichtgespleißten Zwickversuche im Vergleich zu den gespleißten - desto besser ist die Beständigkeit gegenüber Spleiß, desto niedriger ist die Maximalspannung  $\sigma_M$  bei den ungekerbten Proben und auch bei den meisten Messungen mit gekerbten Probekörpern.

In den Abbildungen 4.20 bis 4.23 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme nach Querzugversuchen der ungekerbten bzw. in den Abbildungen 4.24 bis 4.27 der gekerbten Proben in Abhängigkeit der vier beeinflussenden Parameter dargestellt. Aus den Messreihen von zumindest 5 Einzelmessungen je Versuch sind für eine bessere Übersicht jeweils repräsentative Spannungs-Dehnungskurven angegeben. Weiters sind die Werte für die Bruchdehnungen den entsprechenden Diagrammen beigelegt.

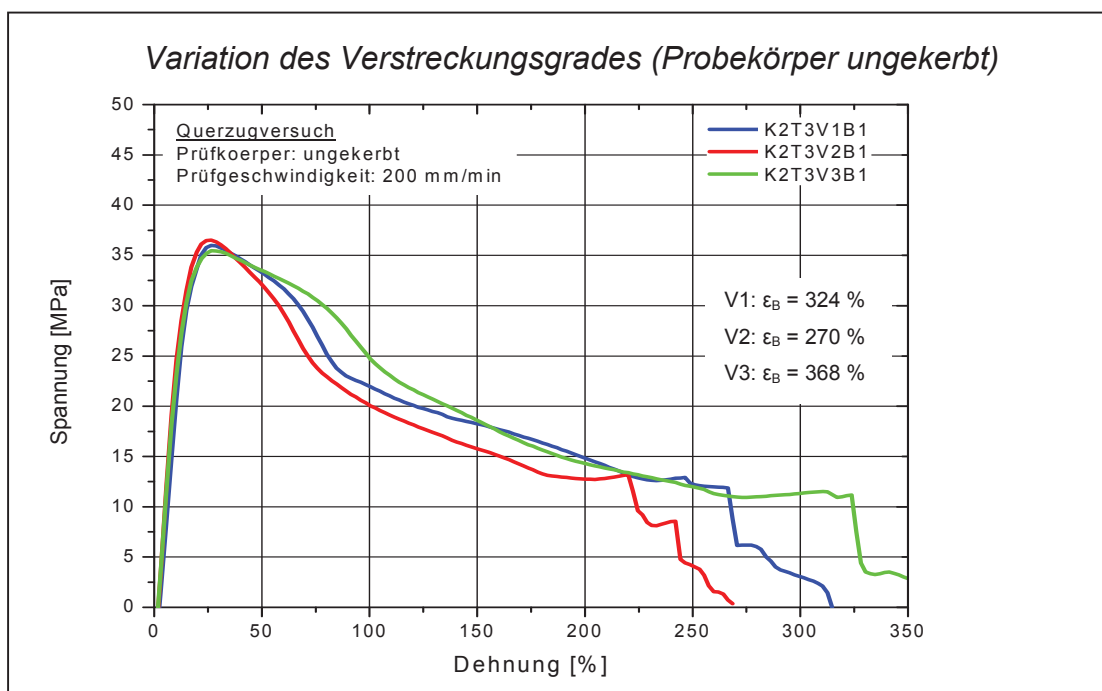


**Abb. 4.20:** Querzugeigenschaften für ungekerbte Probekörper in Abhängigkeit von der Kristallisatortemperatur

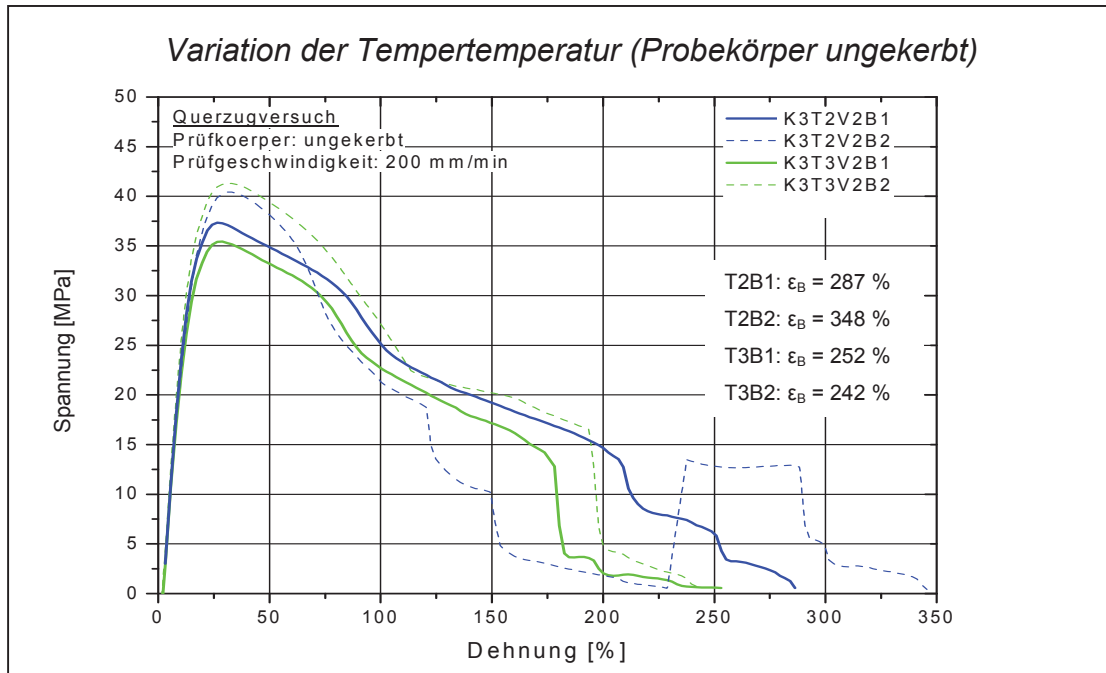


**Abb. 4.21:** Querzugeigenschaften für ungekerbte Prüfkörper in Abhängigkeit von der Trocknertemperatur

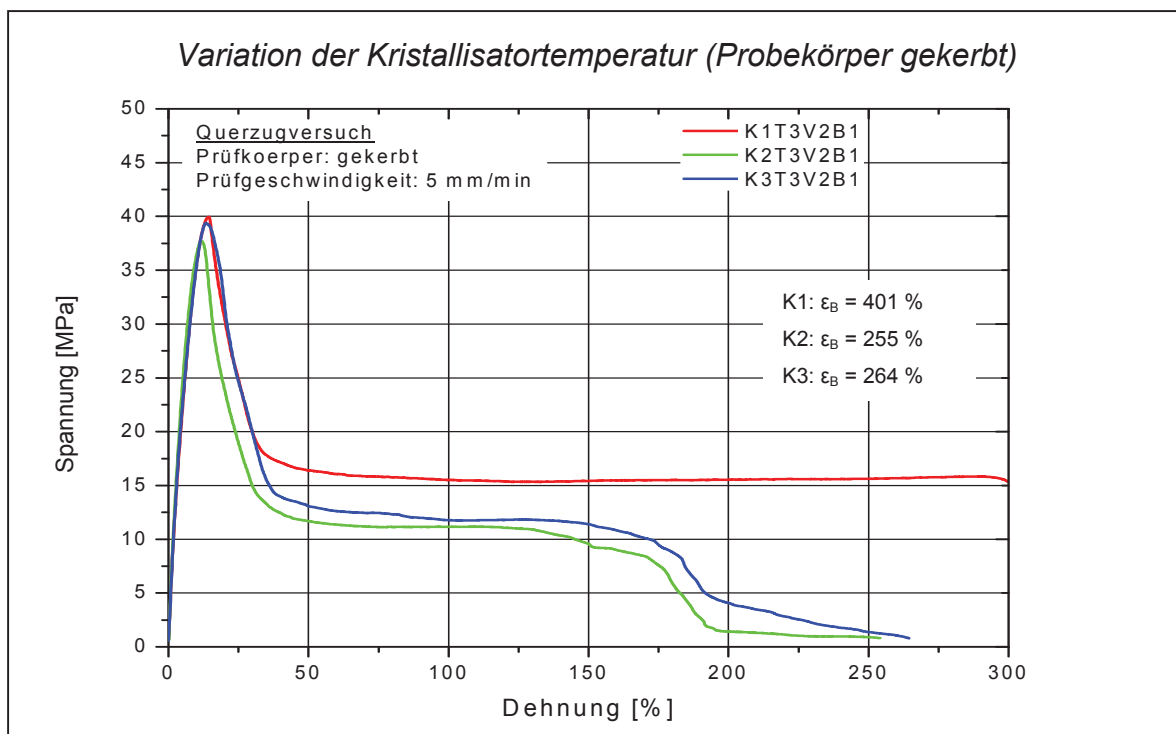
Die Variation der Kristallisor- und Trocknertemperatur hat nur geringen Einfluss auf die Zugfestigkeit beim Querzugversuch von ungekerbten und gekerbten Proben. In beiden Fällen sinkt die Maximal- bzw. Bruchspannung leicht um bis zu 3 MPa mit der Erhöhung der Temperatur ab.



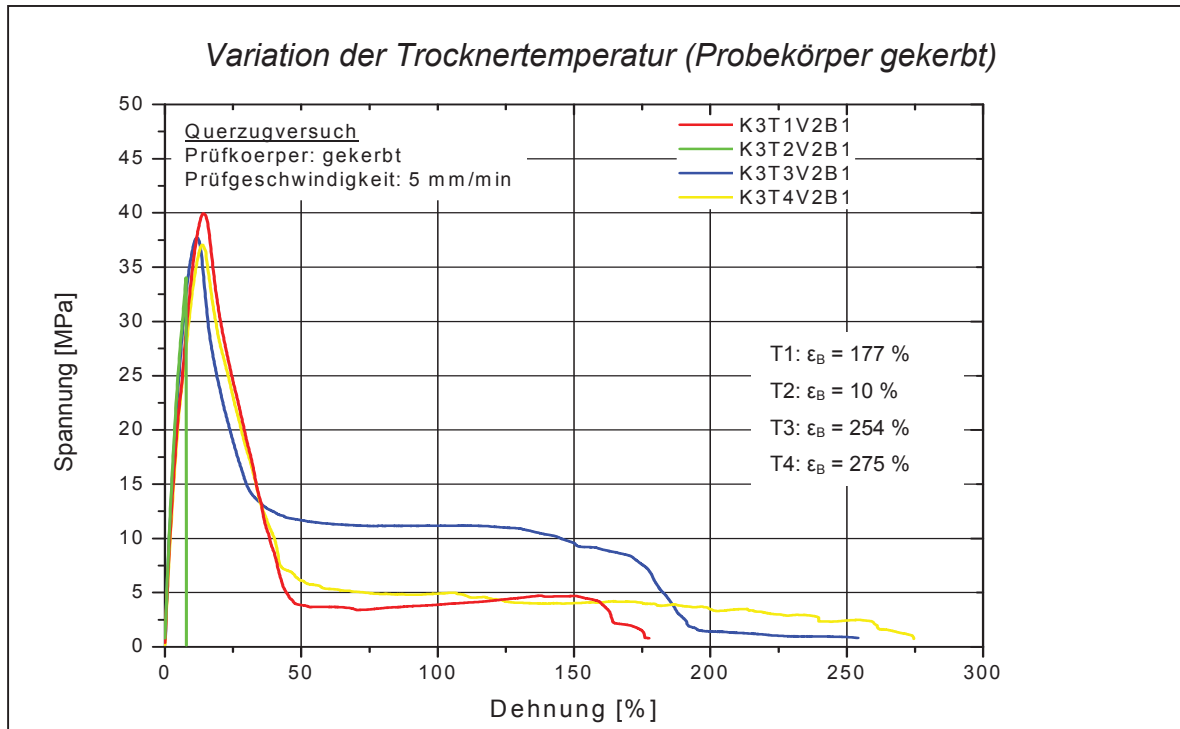
**Abb. 4.22:** Querzugeigenschaften für ungekerbte Prüfkörper in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad



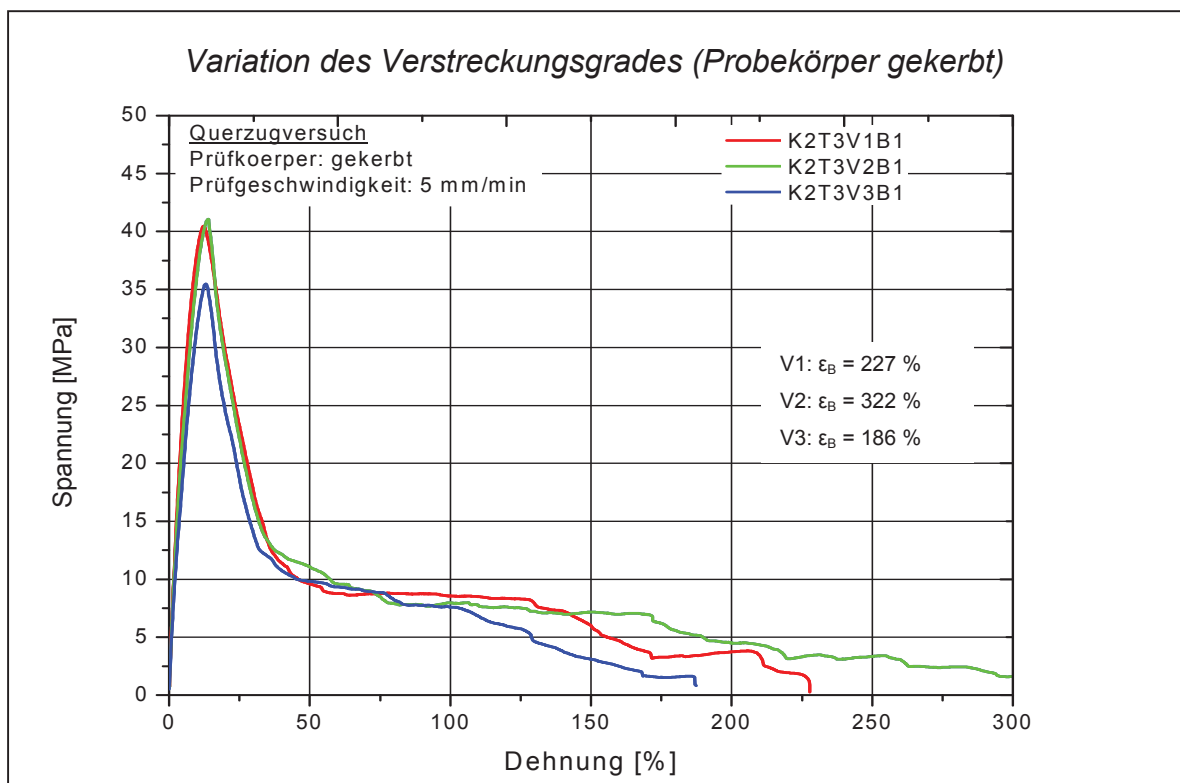
**Abb. 4.23:** Querzugeigenschaften für ungekerbte Prüfkörper in Abhängigkeit von der Tempertemperatur



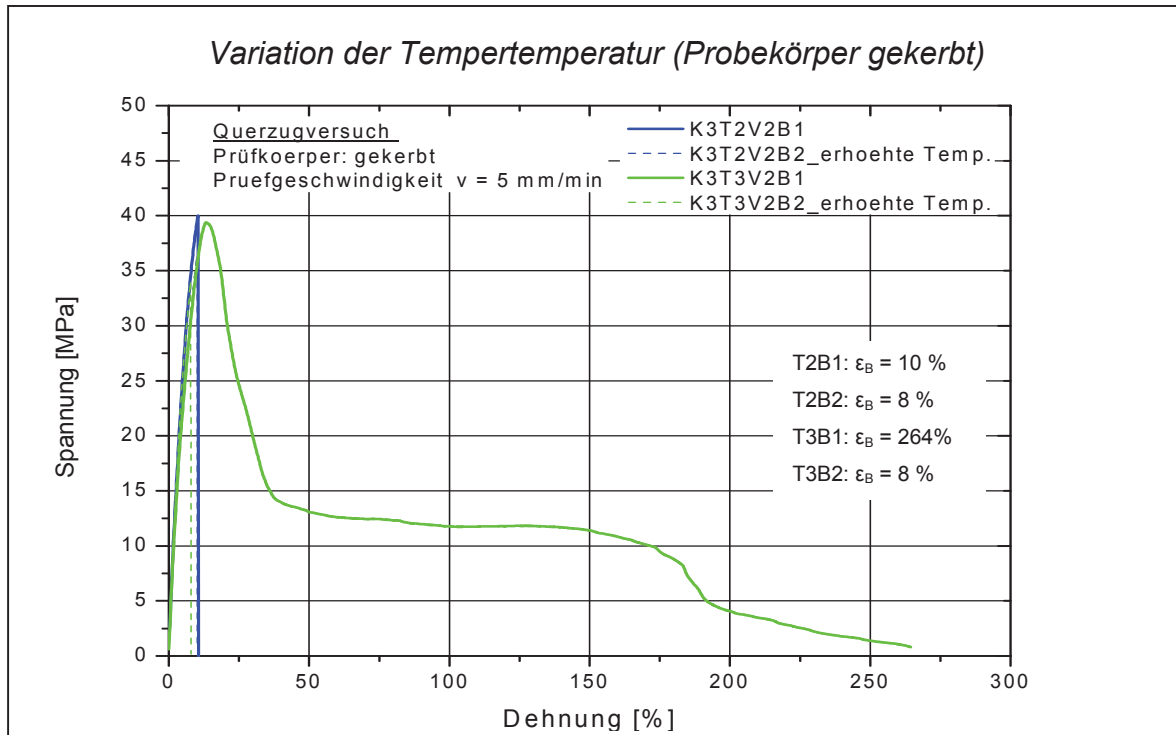
**Abb. 4.24:** Querzugeigenschaften für gekerbte Prüfkörper in Abhängigkeit von der Kristallisortemperatur



**Abb. 4.25:** Querzugeigenschaften für gekerbte Prüfkörper in Abhängigkeit von der Trocknertemperatur



**Abb. 4.26:** Querzugeigenschaften für gekerbte Prüfkörper in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad

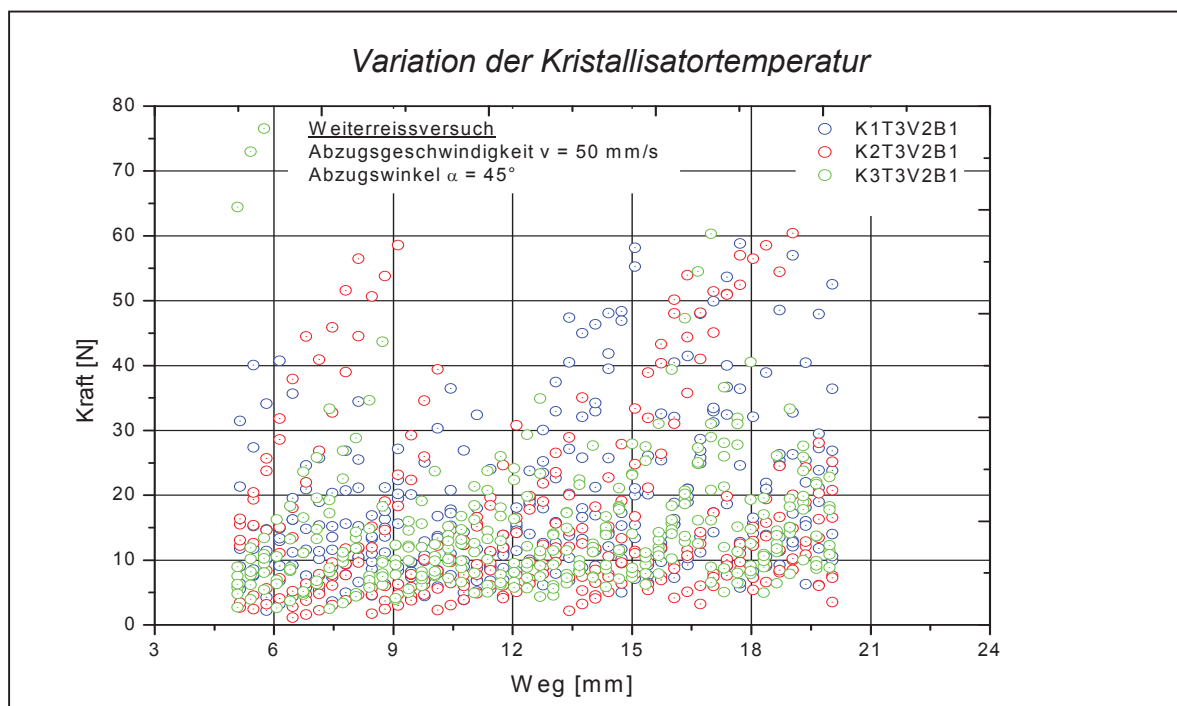


**Abb. 4.27:** Querzugeigenschaften für gekerbte Prüfkörper in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

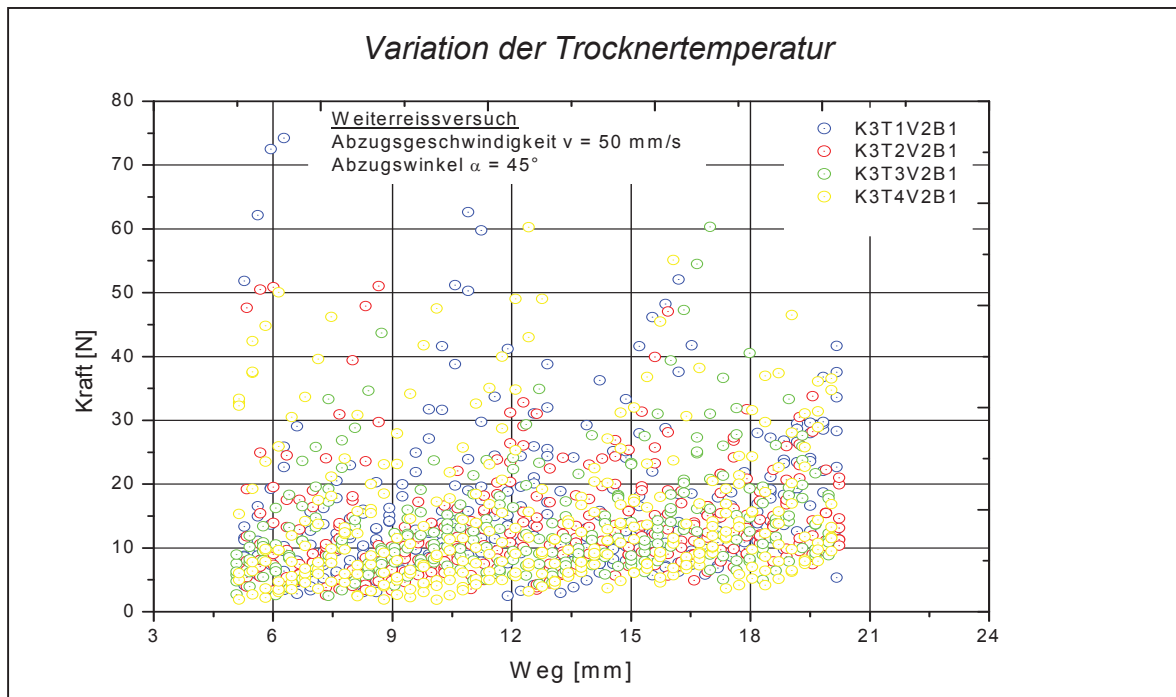
Während man bei ungekerbten Proben im Querzugversuch keinen Einfluss des Verstreckungsgrades feststellen kann, sinkt die Zugfestigkeit  $\sigma_M$  mit der Erhöhung des Verstreckungsgrades bei gekerbten Proben um 5 MPa von der niedrigsten bis zur höchsten Verstreckung. Wie schon bei vorangegangenen Prüfungen hat auch hier die Tempertemperatur einen stärker ersichtlichen Einfluss auf das Verhalten im Querzugversuch. Die zunehmende Temperaturerhöhung führt bei ungekerbten Proben zu einer Erhöhung der Maximalspannung  $\sigma_M$  im Extremfall von 35 auf 40 MPa, bei gekerbten Proben jedoch zu einer Erniedrigung von  $\sigma_M$  von 39 auf 35 MPa bei höheren Temperaturen. Allgemein ist zu sagen, dass eine Steigerung der Zugfestigkeit in Längsrichtung immer zu einer deutlichen Verminderung der Querfestigkeit führt, die sich auch durch die verstärkte Neigung zum Spleißen äußert. Um das Spleißverhalten der Verpackungsbänder mittels Querzugversuch besser abschätzen zu können, benötigt man auch die ermittelten Bruchdehnungen. Die Berücksichtigung einiger Ausnahmen, die vor allem dadurch bedingt sind, dass die Prüfbedingungen hinsichtlich der Risseinbringung im Falle weiterer Versuche noch optimiert werden kann, lässt folgende Annahme - sowohl für ungekerbte als auch für gekerbte Proben - zu. Hohe Bruchdehnungswerte

weisen in beiden Fällen auf eine geringere Neigung zum Spleißen hin (s. auch Abschnitt 4.4).

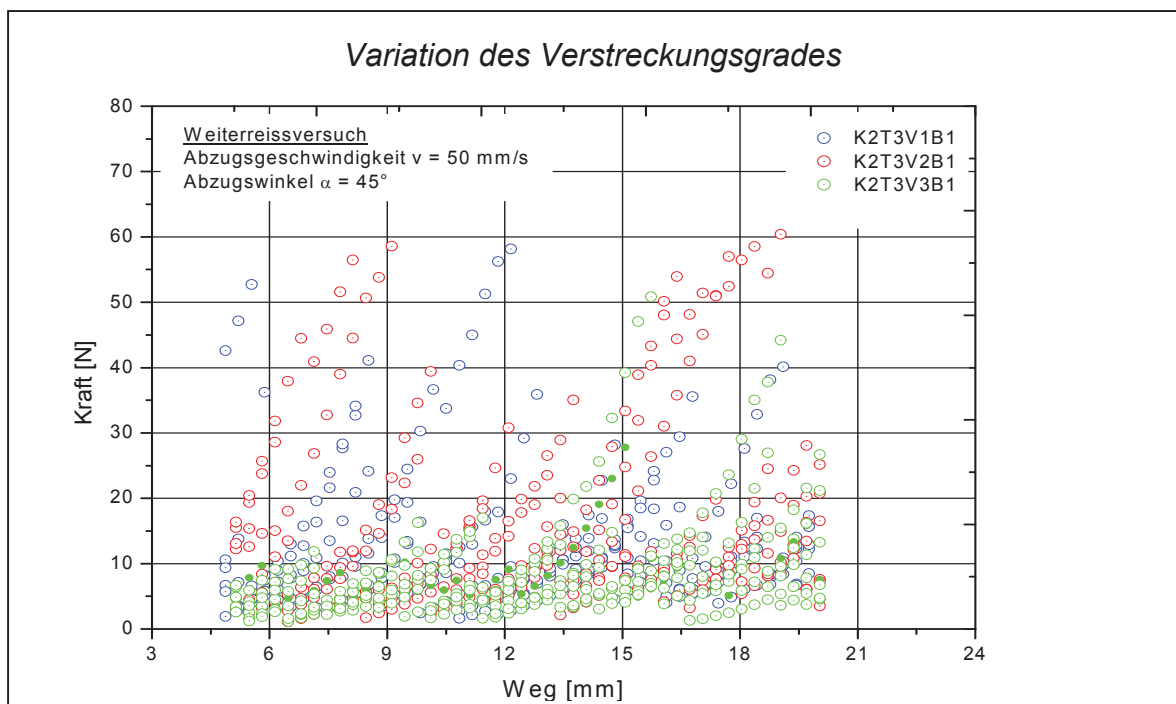
Eine weitere Möglichkeit zur verbesserten Spleißbestimmung sollte ein speziell abgestimmter Weiterreißversuch - in Anlehnung an den sogenannten „Trousers Test“ - bieten. Die in den Abbildungen 4.28 bis 4.31 dargestellte Auswertung des Weiterreißversuches wurde wiederum in die vier Variationsparameter Kristallisator- und Trocknungstemperatur, Verstreckungsgrad und Tempertemperatur unterteilt. Als Darstellungsform wurde die Variante eines Punktehaufens im Kraft-Weg-Diagramm gewählt, da hierbei das - für die Interpretation der Ergebnisse wichtige - veränderliche Kraftniveau am besten ersichtlich ist. Für die Erstellung dieser Diagramme wurden für die jeweiligen Bandzustände repräsentative Einzelmessungen in einem Auswertebereich zwischen 5 und 20 mm Traversenbewegung definiert und alle gemessenen Kraftwerte der Messungen in die Darstellung übernommen. Für die Bestimmung aussagekräftiger Kennwerte für das Weiterreißverhalten wurden einerseits mittlere Kraftwerte  $F_m$  in einem definierten Auswertebereich errechnet (wie in der entsprechenden Prüfnorm vorgeschlagen), andererseits jeweils die Maximalkräfte  $F_{max}$  bestimmt.



**Abb. 4.28:** Weiterreißigenschaften in Abhängigkeit von der Kristallisatortemperatur



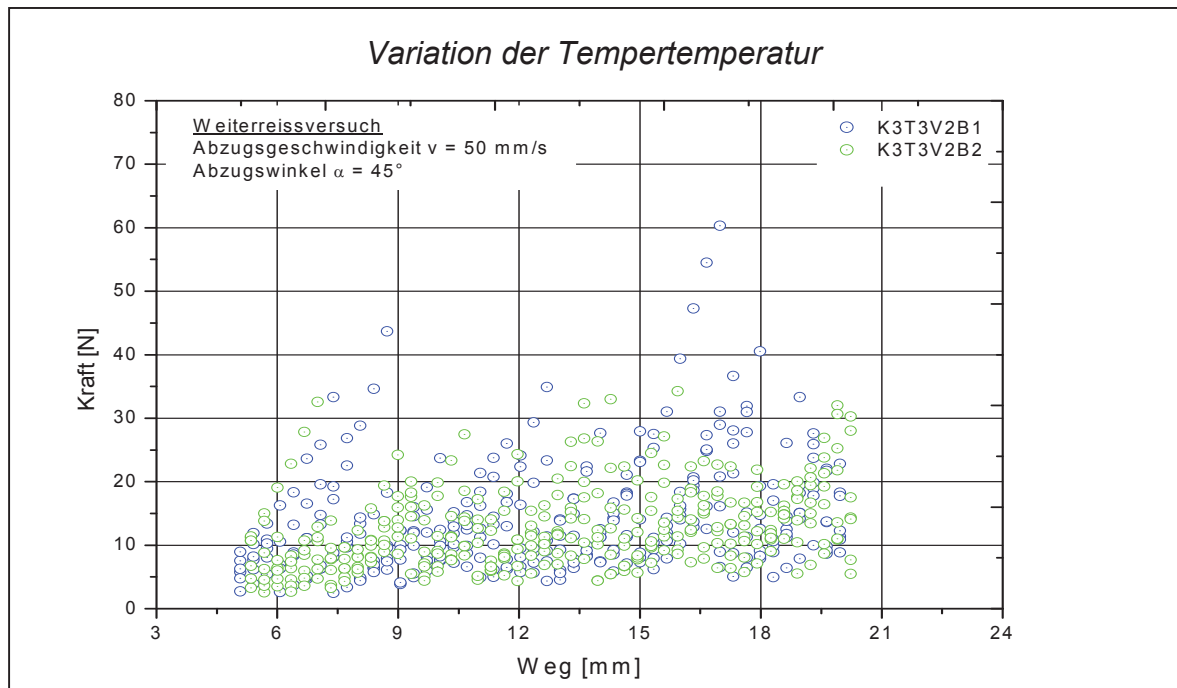
**Abb. 29:** Weiterreißigenschaften in Abhängigkeit von der Trocknertemperatur



**Abb. 4.30:** Weiterreißigenschaften in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad

Tabelle 4.7 stellt die berechneten mittleren Kraftwerte  $F_m$  und die jeweiligen Maximalkräfte  $F_{max}$  mit den Standardabweichungen gegenüber.





**Abb. 4.31:** Weiterreißigenschaften in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

**Tabelle 4.7:** Ergebnisse aus dem Weiterreißversuch

Bandbezeichnung	Mittlere Kraftwerte $F_m$		Maximalkraftwerte $F_{max}$	
	$F_m$ [N]	Stabw. [N]	$F_{max}$ [N]	Stabw. [N]
<i>Kristallisortemperatur</i>				
K1T3V2B1	18,1	3,2	32,3	12,0
K2T3V2B1	18,3	4,4	42,0	22,2
K3T3V2B1	14,9	3,7	25,6	9,8
<i>Trocknertemperatur</i>				
K3T1V2B1	16,2	3,7	30,0	14,2
K3T2V2B1	13,7	3,8	24,1	9,2
K3T3V2B1	14,9	3,7	25,6	9,8
K3T4V2B1	15,0	4,2	32,8	16,7
<i>Verstreckungsgrad</i>				
K2T3V1B1	12,6	4,6	25,3	12,8
K2T3V2B1	18,3	4,4	42,0	22,2
K2T3V3B1	8,4	2,5	14,4	9,6
<i>Tempertemperatur</i>				
K3T2V2B1	13,7	3,8	24,1	9,2
K3T2V2B2	16,6	1,8	18,3	5,0
K3T3V2B1	14,9	3,7	25,6	9,8
K3T3V2B2	13,6	2,1	20,8	5,7

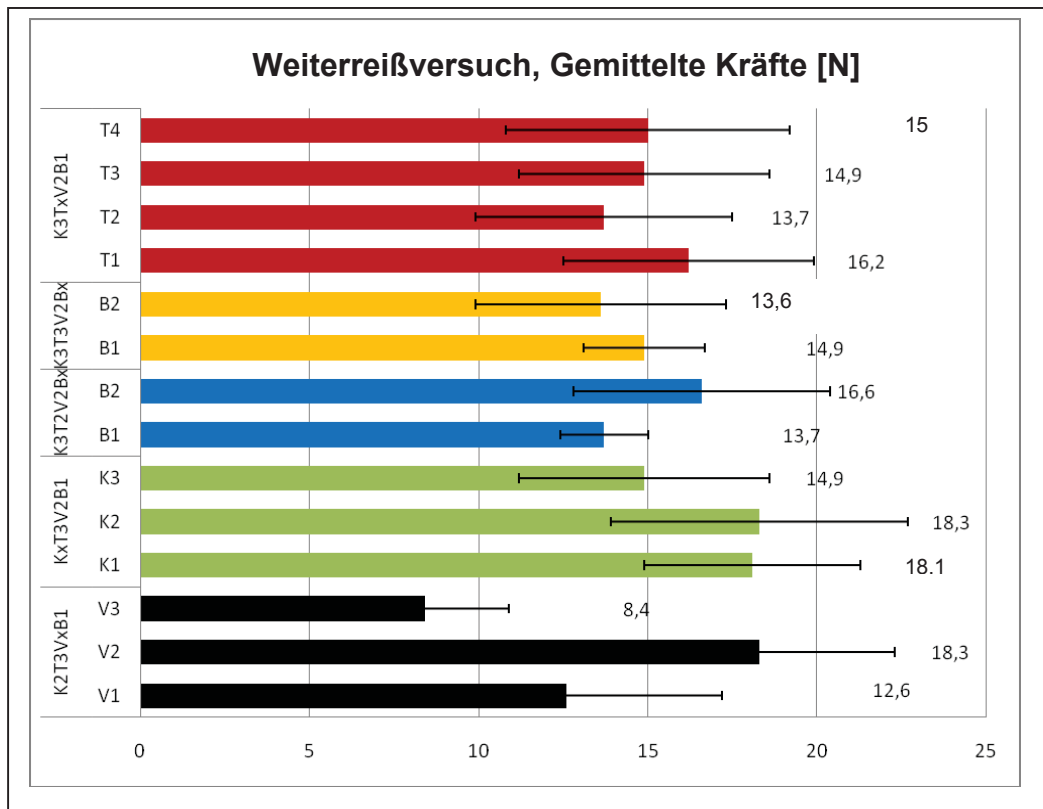


Abb. 4.32: Auswertung des Weiterreißversuches nach den gemittelten Kräften

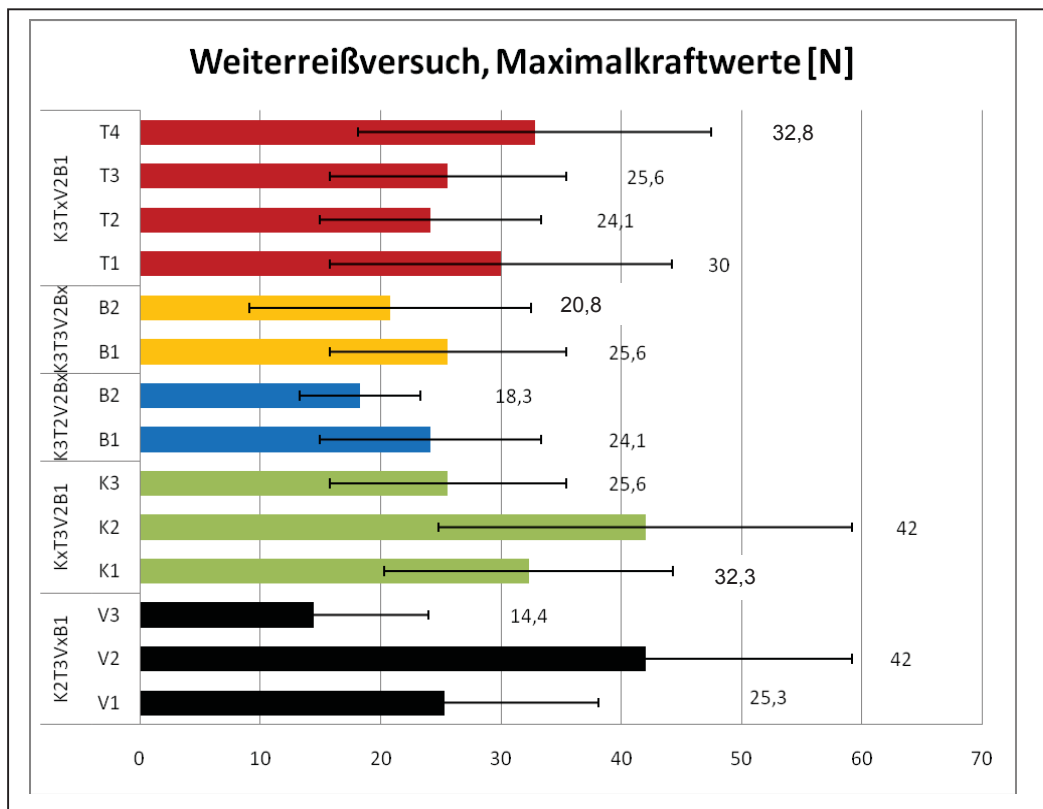


Abb. 4.33: Auswertung des Weiterreißversuches nach den gemittelten Maximalkräften

Die beiden verwendeten Möglichkeiten zur Auswertung des Weiterreißversuches zeigen bei drei von vier Variationsparametern ähnliche Ergebnisse.

Die Variation der Kristallisortemperatur zeigt keinen eindeutigen Einfluss auf das Weiterreißverhalten. Auffällig ist jedoch, dass nach beiden Methoden der Auswertung die Kraftwerte für die mittlere, also die gegenüber der Standardeinstellung verminderte, Temperatur am höchsten sind. Somit zeigt sich eine leichte Tendenz, dass die Weiterreißigenschaften in diesem Temperaturbereich besser sind. Die Variation der Trocknertemperatur hat keinen Einfluss auf das Weiterreißverhalten bzw. in weiterer Folge auf die Spleißneigung der Bänder. Für das Spleißverhalten gilt, dass die standardmäßig verwendete Einstellung des Verstreckungsgrades die Spleißneigung am besten minimiert. Sowohl die gemittelte Kraft, als auch die gemittelte Maximalkraft ist deutlich höher, als beim höchsten Verstreckungsgrad. Eine deutliche Aussage über das Spleißverhalten der Bänder lässt sich durch die Variation der Temper- bzw. Bandtemperatur treffen. Nach beiden Auswertungsmethoden nehmen die Kraftwerte bei erhöhter Tempertemperatur deutlich ab. Die, der Norm entsprechend ausgewerteten, gemittelten Kraftwerte sinken von 14,9 bzw. 13,7 N auf 12,6 bzw. 11,1 N ab. Die gemittelten Kraftwerte zeigen den gleichen Trend mit einer Kraftabnahme von 5 bzw. 6 N. Ebenso sinkt proportional dazu die - ohnehin hohe - Standardabweichung. Ein deutlich höheres Kraftniveau im Weiterreißversuch bedeutet, dass erheblich mehr Kraft aufgewendet werden muss, um das Band in der Mitte der Länge zum Weiterreißen zu bringen. Somit muss auch jene Kraft ansteigen, die Spleiß im Band verursacht. Somit ergaben die Weiterreißversuche, dass höhere Weiterreißkräfte auf ein besseres Verhalten gegenüber Spleißbruch schließen lassen.

#### **4.2.3 Relaxationsverhalten**

Um das mechanische Langzeit-Verhalten der PET-Bänder unter Berücksichtigung der verwendeten Variationsparameter untersuchen zu können, wurden Relaxationsversuche durchgeführt. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden die Bänder mit zwei verschiedenen hohen Kräften nach einem standardisierten Verfahren beaufschlagt und der Kraftabfall nach einer Haltezeit von 15 min bestimmt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 4.8 enthalten.

**Tabelle 4.8:** Auszug der ermittelten Kennwerte aus dem Relaxationsversuch (Kraftwerte nach einer Relaxationszeit von 15 Minuten)

Bandbezeichnung	Kraftmaximum $F_{\max}=1250\text{N}$		Kraftmaximum $F_{\max}=2000\text{N}$	
	Kraft nach Entlastung [N]	Kraftabfall [%]	Kraft nach Entlastung [N]	Kraftabfall [%]
<i>Kristallisatortemperatur</i>				
K1T3V2B1	909,9	27	1286,5	36
K2T3V2B1	917,9	27	1286,2	36
K3T3V2B1	924,2	26	1280,8	36
<i>Trocknertemperatur</i>				
K3T1V2B1	936	26	1265	37
K3T2V2B1	934	26	1280	36
K3T3V2B1	924	26	1281	36
K3T4V2B1	919	27	1275	36
<i>Verstreckungsgrad</i>				
K2T3V1B1	939	25	1291	36
K2T3V2B1	918	27	1286	36
K2T3V3B1	927	26	1311	35
K2T3V1B2	995	21	1434	28
K2T3V2B2	989	21	1405	30
K2T3V3B2	993	21	1455	27
<i>Tempertemperatur</i>				
K3T2V2B1	934	26	1280	36
K3T2V2B2	1010	20	1432	28
K3T3V2B1	924	26	1281	36
K3T3V2B2	1014	20	1464	27

Bei jenen Bändern, bei denen bei der Herstellung die Konditionierungsbedingungen des Ausgangsmaterials - Kristallisator- und Trocknungstemperatur - verändert wurden, konnte kein signifikanter Einfluss der unterschiedlichen Temperatureinstellungen auf das Relaxationsverhalten der Bänder festgestellt werden. Die unterschiedliche Wärmebehandlung der Bänder nach Extrusion und Verstreckung führte demgegenüber zu einer Beeinflussung des Relaxationsverhaltens. Bei Bändern, die mit der höheren Temperatur (B2) getempert wurden, wurden bei beiden Fällen wesentlich geringere Kraftabfallswerte festgestellt (s. Tabelle 4.4). Der Grund dafür liegt wiederum beim höheren Kristallinitätsgrad. Umso höher der Kristallinitätsgrad, desto besser sind die Kriech- bzw. Relaxationseigenschaften der Bänder. Bei der einzelnen Betrachtung des Relaxationsverhaltens deutet dies somit darauf hin, dass die

Bänder bei höheren Temperaturen behandelt werden sollten, um das Relaxationsverhalten gering zu halten.

#### 4.3 Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften mit den entsprechenden MVI-Werten

Die Bestimmung der MVI-Werte sowohl am Ausgangsmaterial in Form der PET-Bottle-Flakes als auch am Endprodukt der extrudierten Bänder sollte Aufschluss über verarbeitungsbedingte Einflussfaktoren auf möglichen chemischen Abbau des Werkstoffes geben. In diesem Zusammenhang wurden auch die Variationsparameter Kristallisatortemperatur, Trocknungstemperatur, Verstreckungsgrad und Tempertemperatur untersucht und entsprechende MVI-Werte für die extrudierten Bänder bestimmt (s. Tabelle 4.9).

**Tabelle 4.9:** Auszug der ermittelten MVI-Werte von Flakes und Bändern sowie die MVI-Erhöhung für den Bandzustand

Bandbezeichnung	MVI-Wert Bänder [cm <sup>3</sup> /min]	MVI-Wert Flakes [cm <sup>3</sup> /min]	Erhöhung der MVI-Werte [%]
<i>Kristallisatortemperatur</i>			
K1T3V2B1	11,8	8,2	43,9
K2T3V2B1	10,9	8,7	25,3
K3T3V2B1	11,9	9,0	32,2
<i>Trocknertemperatur</i>			
K3T1V2B1	12,3	7,9	55,7
K3T2V2B1	12,9	8,3	55,4
K3T3V2B1	11,9	9,0	32,2
K3T4V2B1	10,0	8,1	23,5
<i>Verstreckungsgrad</i>			
K2T3V1B1	10,6	8,7	21,8
K2T3V2B1	10,9		25,3
K2T3V3B1	11,3		29,9
K2T3V1B2	10,7		23,0
K2T3V2B2	11,0		26,4
K2T3V3B2	11,0		26,4
<i>Tempertemperatur</i>			
K3T2V2B1	12,9	8,3	55,4
K3T2V2B2	12,9		55,4
K3T3V2B1	11,9	9,0	32,2
K3T3V2B2	11,7		30,0

Die MVI-Werte der Bänder sind um 20 bis 60 % höher, als die der Flakes im Ausgangszustand. Da hohe MVI-Werte gleichzeitig auch niedrige IV-Werte bedeuten, hat das Material nach der Verarbeitung eine niedrigere mittlere molare Masse. Die erhöhten MVI-Werte nach der Verarbeitung deuten somit auf einen Kettenabbau bzw. thermische Schädigung des Materials während der Verarbeitung hin. Die unterschiedlich hohe Zunahme der MVI-Werte lässt auch Rückschlüsse auf die Verarbeitungsbedingungen zu. Stark erhöhte MVI-Werte (44 bis 56 %) weisen vor allem jene Bandzustände auf, die bei niedrigeren Temperaturen kristallisiert bzw. getrocknet wurden. Die verbliebene Restfeuchte im Material (Feuchtwert der Flakes liegt über den für die Produktion vorgegebenen 80 ppm) verursacht thermischen Abbau während der Verarbeitung des Rohmaterials und senkt damit deutlich die Molmasse herab bzw. schädigt das Material. Die, nach dem Produktionsprozess anschließende, Temperung der Bänder hat keinen Einfluss auf den MVI-Wert bzw. auf die mittlere Molmasse.

Mit der Gegenüberstellung der MVI-Werte mit den mechanischen Eigenschaften der Bänder (s. Tabellen 4.10 und 4.11) kann untersucht werden, inwieweit etwaige Unterschiede in der molekularen Zusammensetzung bedingt durch thermischen Abbau in der Verarbeitung die Endeigenschaften der Bänder bestimmt.

**Tabelle 4.10:** Gegenüberstellung von MVI-Werte und mechanischen Kennwerten

Bandbezeichnung	MVI-Wert Bänder [cm <sup>3</sup> /min]	Zugversuch		Querzugversuch	
		Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Bruchspannung (ungekerbt) [MPa]	Bruchspannung (gekerbt) [MPa]
<i>Kristallisatortemperatur</i>					
K1T3V2B1	11,8	366	21	37	40
K2T3V2B1	10,9	351	24	36	37
K3T3V2B1	11,8	352	22	36	39
<i>Trocknertemperatur</i>					
K3T1V2B1	12,3	370	22	38	40
K3T2V2B1	12,9	376	22	37	40
K3T3V2B1	11,8	352	22	36	39
K3T4V2B1	10,0	361	19	36	37

**Fortsetzung, Tab. 4.10:** Gegenüberstellung von MVI-Werte und mechanischen Kennwerten

<i>Verstreckungsgrad</i>					
K2T3V1B1	10,6	318	25	36	40
K2T3V2B1	10,9	351	24	36	37
K2T3V3B1	11,3	406	18	36	36
K2T3V1B2	10,7	321	25	-	-
K2T3V2B2	11,0	363	20	-	-
K2T3V3B2	11,0	416	20	-	-
<i>Tempertemperatur</i>					
K3T2V2B1	12,9	376	22	37	40
K3T2V2B2	12,9	389	23	40	37
K3T3V2B1	11,8	352	22	36	39
K3T3V2B2	11,7	386	22	41	35

Die Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften, die sich vor allem durch die Variation der Tempertemperatur und des Verstreckungsgrades zeigen, konnte man bei den entsprechenden MVI-Werten nicht eindeutig wiederfinden. Demnach sind diese Eigenschaftsunterschiede nicht primär auf molekulare, sondern vielmehr auf morphologische Unterschiede bedingt durch die thermomechanische Behandlung der Bänder nach dem Extrusionsprozess zurückzuführen. Tabelle 4.9 zeigt ergänzend dazu die MVI-Werte mit den mechanischen Kennwerten aus Weiterreiß- und Relaxationsversuch gegenübergestellt.

**Tabelle 4.11:** Gegenüberstellung von MVI-Werte und mechanischen Kennwerten aus dem Weiterreißversuch sowie aus dem Relaxationsversuch (Kraftabfall nach einer Relaxationszeit von 15 min bei einer Ausgangskraft von 1250 N bzw. 2000N)

Bandbezeichnung	MVI-Wert Bänder [cm <sup>3</sup> /min]	Weiterreißversuch		Relaxationsverhalten	
		F <sub>m</sub> [N]	F <sub>max</sub> [N]	Kraftabfall, 1250 N [%]	Kraftabfall, 2000 N [%]
<i>Kristallisatortemperatur</i>					
K1T3V2B1	11,8	18	32	27	36
K2T3V2B1	10,9	18	42	27	36
K3T3V2B1	11,8	15	26	26	36

**Fortsetzung, Tab. 4.11:** Gegenüberstellung von MVI-Werte und mechanischen Kennwerten aus dem Weiterreißversuch sowie aus dem Relaxationsversuch (Kraftabfall nach einer Relaxationszeit von 15 min bei einer Ausgangskraft von 1250 N bzw. 2000N)

<i>Trocknertemperatur</i>					
K3T1V2B1	12,3	16	30	26	37
K3T2V2B1	12,9	14	24	26	36
K3T3V2B1	11,8	15	26	26	36
K3T4V2B1	10,0	15	33	26	36
<i>Verstreckungsgrad</i>					
K2T3V1B1	10,6	13	25	25	36
K2T3V2B1	10,9	18	42	27	36
K2T3V3B1	11,3	8	15	26	35
K2T3V1B2	10,7	-	-	21	28
K2T3V2B2	11,0	-	-	21	30
K2T3V3B2	11,0	-	-	21	27
<i>Tempertemperatur</i>					
K3T2V2B1	12,9	14	24	26	36
K3T2V2B2	12,9	17	-	20	28
K3T3V2B1	11,8	15	26	26	36
K3T3V2B2	11,7	14	-	20	27

#### 4.4 Weiterführende Temperversuche

Aufgrund der Auswertung der bisherigen Ergebnisse wurde klar, dass sowohl die Kristallisator- als auch die Trocknungstemperatur nur sehr geringen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte der Verpackungsbänder nehmen. Als wichtiges Eigenschaftsmerkmal der Bänder gilt vor allem deren Schrumpf- und Spleißneigung durch die thermische Behandlung im letzten Abschnitt der Bandproduktion.

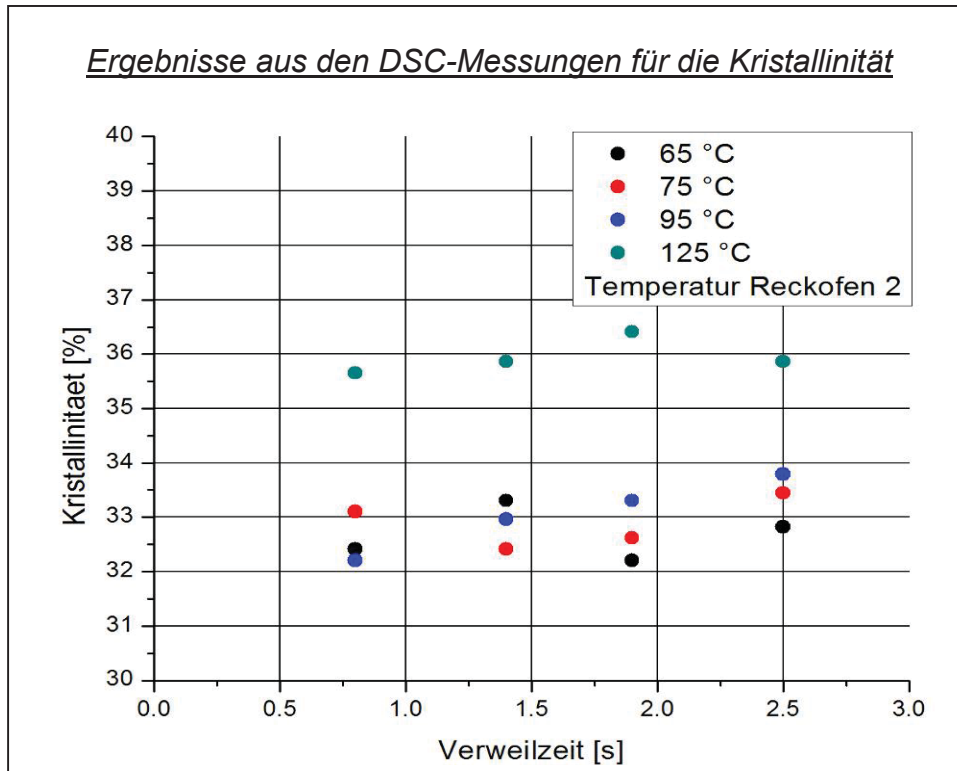
Für eine systematische Untersuchung der Wärmebehandlung nach dem Extrusionsprozess wurden einerseits bereits produzierte Bänder bei unterschiedlichen Bedingungen nachgetempert (Temperzeiten: 15 bis 300 s, Temperaturen: 75 und 95 °C). Andererseits wurden die Temperbedingungen bei der Bandproduktion variiert (Temperzeiten: 0,8 bis 2,5 s und Temperaturen: 65 bis 125 °C). Die auf die verschiedenen Arten getemperten Bänder wurden anschließend sowohl in der Dynamischen-Thermokalorimetrie (DSC) und der Thermomechanischen Analyse (TMA), als auch im Querzugversuch untersucht (s.



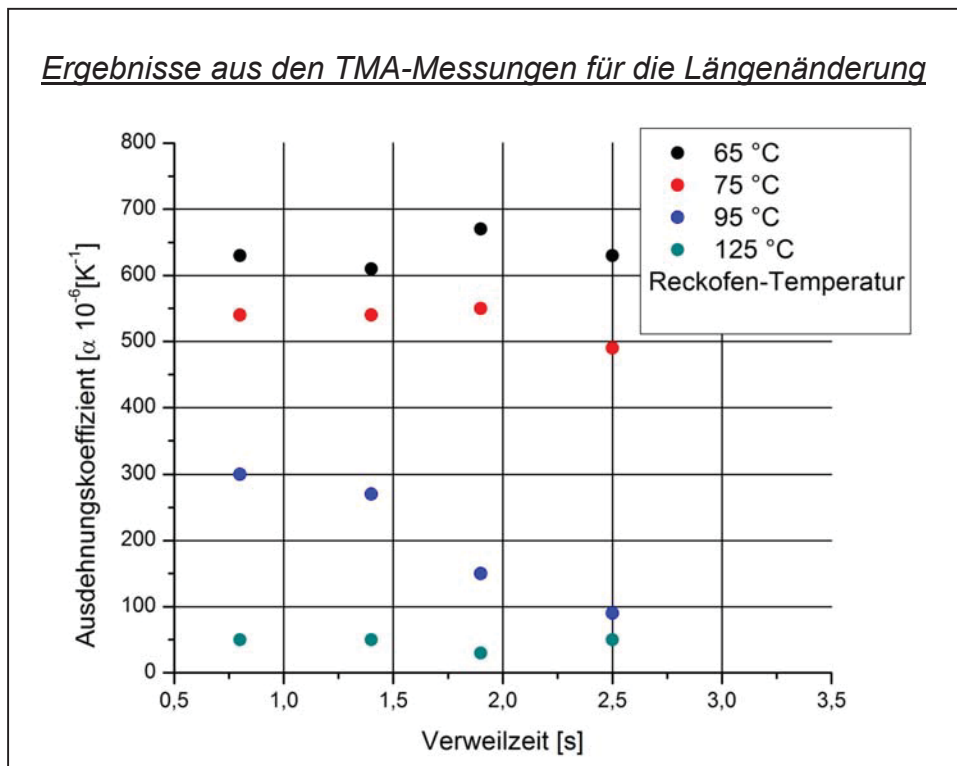
auch Bachelorarbeit Mayr (2009) „Einfluss der Temperbehandlung auf die Quersug- und Weiterreißigenschaften von PET-Verpackungsbändern).

Die DSC-Messungen für nachgetemperte Bänder ergaben wiederum, dass in einem Temperaturebereich von 60 bis 100 °C Nachkristallisationseffekte - eine sogenannte Kaltkristallisation, gekennzeichnet durch eine leicht exotherme Reaktion - zu sehen sind. Bänder im ungetemperten Werkstoffzustand weisen demnach die stärkste exotherme Wärmestromänderung mit einer Kristallisationsenthalpie von 8,7 J/g auf. Grundsätzlich kann man bezüglich der Schmelzenthalpie zwischen zwei charakteristischen Niveaus unterscheiden. Jenem für die Tempertemperaturen zwischen 65 und 95 °C und jenem bei 125°C, das deutlich höhere Kristallinitätswerte zeigt. Durch das nachträgliche Tempern verschiebt sich der Effekt der Kaltkristallisation in Richtung höherer Temperaturen bei gleichzeitiger Verminderung der Kristallisationsenthalpie  $\Delta H_K$  um bis zu 3 J/g. Ebenso konnte durch nachträgliches Tempern eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades um 4 bis 6 % erreicht werden (s. Abb. 4.34). Durch den erhöhten Kristallinitätsgrad ist eine Steigerung der Zugfestigkeit zu erwarten. Längere Temperzeiten verbessern die Neigung zu nachträglichem Schrumpf, begünstigen jedoch auch spröderes Materialverhalten der Bänder, was in weiterer Folge auch auf eine Verschlechterung des Spleißverhaltens schließen lässt.

Ähnliche Effekte konnten auch bei jenen Bändern festgestellt werden, bei denen Temperzeit und -temperatur bereits im Produktionsprozess variiert wurden. Die Variation der Verweilzeit im Temperofen bei konstanter Temperatur ließ zwar nur geringe Unterschiede bei Nachkristallisationseffekten erkennen, dennoch sieht man deutlich die Zunahme des Kristallinitätsgrades mit zunehmender Temperzeit und -temperatur. Untersuchungen in der Thermomechanischen Analyse ergaben zusätzlich, dass mit Zunahme der Verweilzeit und/oder der Verweilzeittemperaturen die thermische Längenänderung deutlich minimiert werden konnte (s. Abb. 4.35).



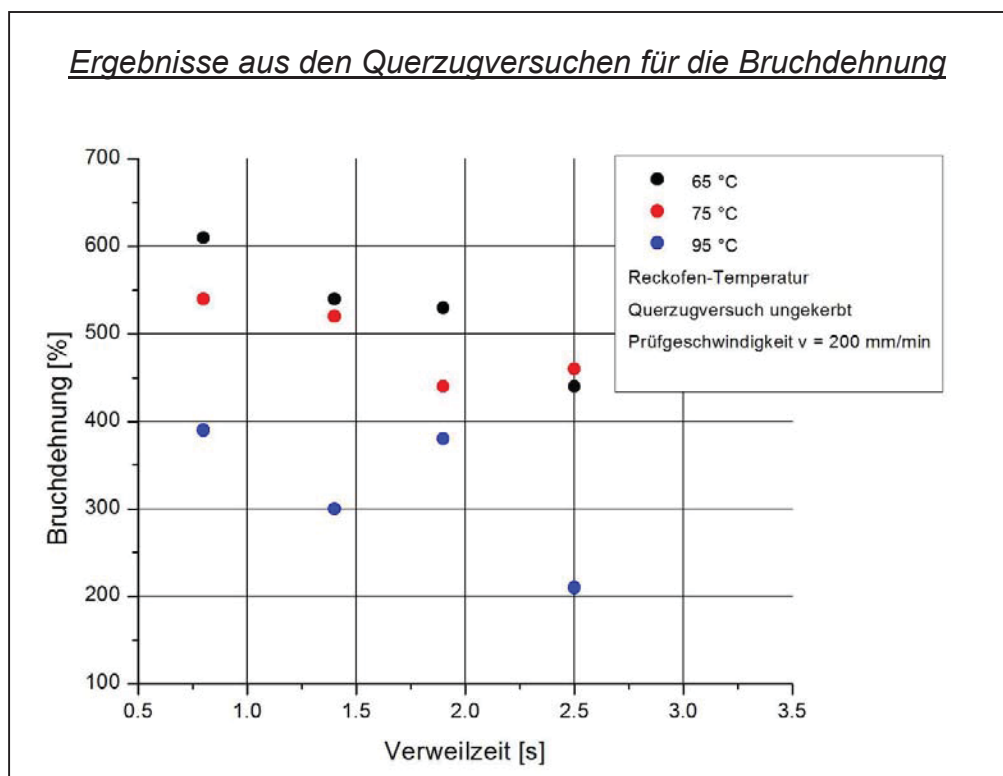
**Abb. 4.34:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus den DSC-Messungen hinsichtlich der Kristallinität



**Abb. 4.35:** Thermischer Ausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit von den Temperbedingungen im Produktionsprozess

Für die Charakterisierung des Spleißverhaltens wurden primär Querzugversuche an ungekerbten durchgeführt. Die Bruchdehnungswerte als Maß für die Spleißneigung sind in Abhängigkeit von den Temperbedingungen in Abb. 4.36 dargestellt.

Die Prüfung der Bänder im Querzugversuch nach unterschiedlicher Intensität der Temperbedingungen ergab eindeutige Tendenzen. Zur Einschätzung des Spleißverhaltens mittels Querzugversuch sind weniger die Festigkeitswerte, als viel mehr die Bruchdehnungswerte von entscheidender Bedeutung. Mit zunehmender Temperezeit stellt sich ein spröderes Verhalten durch eine Steigerung der Kristallinität auf 39 % ein, das durch einen Festigkeitsanstieg auf bis zu 47 MPa und einen gleichzeitigen Bruchdehnungsabfall  $\varepsilon_B$  von 445 % auf 155 % gekennzeichnet ist. Gleichzeitig steigen die Bruchdehnungswerte mit sinkender Tempertemperatur auf bis zu 610 % bei 65°C.



**Abb. 4.36:** Bruchdehnungswerte aus den Querzugversuchen in Abhängigkeit von den Temperbedingungen im Produktionsprozess

Es hat sich gezeigt, dass höhere Bruchdehnungen auch zu einer Verbesserung des Spleißverhaltens führen. Mit zunehmender Intensität der Temperbedingungen

(höhere Temperaturen, längere Verweilzeiten) nimmt die Bruchdehnung tendenziell ab und führt zu einer zunehmenden Spleißneigung.

Zusammengefasst bedeutet das, dass durch Nachbehandeln des Materials bei höheren Temperaturen die Spleißneigung deutlich erhöht, jedoch die vorhandene Schrumpfnegung minimiert werden kann. Das Temperatur-Zeit-Verhalten der Bänder spielt bei der richtigen Auswahl der Temperparameter eine wesentliche Rolle. Durch kurze Verweilzeiten bei höheren Temperaturen können sowohl die Schrumpfwerte als auch der Kristallinitätsgrad auf niedrigem Niveau gehalten werden, was ein zunehmend sprödes Werkstoffverhalten nicht zulässt und die Spleißneigung gering gehalten werden kann.

#### **4.5 Berücksichtigung von ökonomischen und ökologischen Aspekten bei der Bandproduktion**

Während der Herstellung der Bänder wurden zusätzlich die Daten über den Stromverbrauch aufgezeichnet. In Tabelle 4.10 sind die erhaltenen Daten über den Energieverbrauch jeweils über einen identen Zeitraum gemittelt aufgelistet, sortiert nach Variation der Trockner- bzw. Kristallisator-temperatur. Um die Bedingungen übersichtlich darzustellen, wurde Kristallisator mit „K“ und Trockner mit „T“ abgekürzt, die blau unterlegten Felder stellen den Energieverbrauch bei den derzeit eingestellten Standardbedingungen dar.

Berücksichtigt man alle Ergebnisse aus dieser Arbeit wird klar, dass weder die Kristallisator- noch die Trocknertemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die morphologischen und - zumeist auch- die mechanischen Eigenschaften hat. Wenn überhaupt Veränderungen der mechanischen Eigenschaften aufgrund der unterschiedlichen Konditionierungsbedingungen des Rezyklats feststellbar sind, so sind diese positiv z.B. in Bezug auf eine leichte Verbesserung des Spleißverhaltens mit Absenken der Kristallisator-temperatur. Aus diesem Grund spricht aus qualitativer Sicht einer Verringerung der Temperatur um 10°C bis 20°C im Kristallisator nichts entgegen.

Wie in Tabelle 4.12 ersichtlich, könnte damit eine Ersparnis des Energieverbrauchs um 4,16 % bei dieser Produktionsanlage auf der die

Versuchsbänder produziert wurden, erreicht werden. Ein Herabsenken der Konditionierungstemperaturen würde bei einer Umsetzung auf angenommenen fünf Produktionsanlagen ein Ersparnis von rund 62000 kWh pro Jahr bedeuten. Beim derzeitigen Preis von € 0,15 pro kWh wäre damit eine Minimierung der jährlichen Stromkosten um mindestens € 9500,- erzielbar.

**Tabelle 4.12:** Daten über den Energieverbrauch nach Variation der Konditionierungsbedingungen

Einstellung n	Kristallisator [kWh]	Trockner [kWh]	Gesamt [kWh]	Veränderung zum Standardzustand [%]
K=150 °C, T=140°C	54,8	69,0	124	- 4,1
K=150 °C, T=150°C	55,4	70,9	126	- 2,2
K=150 °C, T=160°C	55,3	73,8	129	
K=150 °C, T=170°C	55,7	77,3	133	+ 3,0
K=110 °C, T=160°C	41,9	74,4	116	- 9,9
K=130 °C, T=160°C	48,8	75,0	124	- 4,2
K=150 °C, T=160°C	55,3	73,9	129	

Auch aus ökologischer Sicht wäre ein Herabsenken der Temperaturen bei der Konditionierung der PET-Bottle-Flakes vorteilhaft, insbesondere dann, wenn diese Temperaturverringerung auf alle Produktionsanlagen umgesetzt wird. Neben einer erheblichen Senkung der Energiekosten, würde diese Maßnahme gleichzeitig auch eine Verminderung der CO<sub>2</sub>-Emissionen mit sich bringen, jenem Treibhausgas, das maßgeblich für die globale Erwärmung durch die Anreicherung in der Atmosphäre verantwortlich ist. Bei der Verbrennung von fossilen Stoffen entstehen folgende Mengen an CO<sub>2</sub> (Quelle: Energiebericht 1996 der österreichischen Bundesregierung):

- Erdgas: 0,19 kg/kWh
- Heizöl: 0,28 kg/kWh

- Kohle: 0,32 kg/kWh
- Strom (Winter): 0,35 kg/kWh
- Strom (Sommer): 0,18 kg/kWh

Eine Energieverminderung von rund 62000 kWh würde somit neben der Kostenersparnis, über das Jahr gemittelt, einen verminderten CO<sub>2</sub> – Ausstoß um 16430 kg bedeuten.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss wesentlicher Verarbeitungsparameter auf die Endprodukteigenschaften von PET-Verpackungsbändern untersucht. Zur Charakterisierung dieser Verpackungsbänder wurden primär morphologische Eigenschaften durch thermokalorimetrische und thermo-mechanische Untersuchungen (DSC und TMA) als auch die wichtigsten mechanischen Bänderigenschaften bestimmt (Zugversuch längs und quer zur Bandrichtung, Weiterreißversuche, Relaxationsversuche). Bei der Herstellung der Verpackungsbänder wurden folgende Produktionsparameter variiert, wobei die fettgedruckten Temperaturen und Verstreckungsgrad die Standardeinstellung kennzeichnet, bei der zur Zeit Bänder produziert werden.

- Kristallisortemperatur: 110°, 130°C, **150°C** (K1, K2, **K3**)
- Trocknertemperatur: 140°C, 150°C, **160°C**, 170°C (T1, T2, **T3**, T4)
- Verstreckungsgrad: 4,80; **5,05**; 5,25 (V1, **V2**, V3)
- Tempertemperatur: **75°C**, 95°C (**B1**, B2)

Zusätzlich wurde noch der schwankende Energieverbrauch bei der Herstellung der unterschiedlichen Bänder aufgezeichnet und ausgewertet.

Die verschieden hergestellten Verpackungsbänder wurden bei der Auswertung der Messungen unter anderem mit dem Standardband verglichen. Bei den DSC - Messungen bedeutet das, dass ausgehend von einem Kristallinitätsgrad  $\alpha$  von ca. 25 % (entsprechenden Nettoschmelzenthalpie 35,5 J/g) mit zunehmender Tempertemperatur eine Steigerung von  $\alpha$  um ca. 3 % bzw. um ca. 5 J/g resultiert.

Bei den DSC- bzw. auch bei den TMA-Ergebnissen konnte kein signifikanter Einfluss von Kristallisor- und Trocknungstemperatur festgestellt werden. Mit zunehmendem Verstreckungsgrad jedoch stieg die, in den TMA-Experimenten untersuchte Schrumpfung deutlich an, wobei durch Anheben der Tempertemperatur um 20 °C dies zum Teil wieder ausgeglichen werden konnte. Allgemein werden durch Tempern bei höheren Temperaturen und gleichzeitiger Verstreckung molekulare Orientierungen fixiert, sodass diese bei nachfolgender Erwärmung erst oberhalb der Tempertemperatur relaxieren.

Die mechanischen Untersuchungen im Zugversuch ergaben, ausgehend von einer mittleren Zugfestigkeiten  $\sigma_M$  des Standardbandes von 352 MPa, eine deutliche Steigerung von  $\sigma_M$  um ca. 100 MPa durch die Erhöhung des Verstreckungsgrades, aber auch durch die Zunahme der Tempertemperatur. Gleichzeitig kam es bei erhöhter Tempertemperatur im Vergleich zum Standardband mit  $\epsilon_B$  22 % zu einem Abfall der Bruchdehnungen um ca. 5 % und somit zu einer fortschreitenden Versprödung des Materials.

Auch die Ergebnisse der Querkzugversuche zeigen einen deutlichen Einfluss der Tempertemperatur auf das Querkzugverhalten. Während eine Temperaturerhöhung bei ungekerbten Proben zu einer Erhöhung der Maximalspannung führt, zeigt sich bei gekerbten Proben das umgekehrte Verhalten und die Maximalspannung nimmt bei Zunahme der Temperatur ab. Je stärker die Abnahme der Querkzugfestigkeit bzw. je geringer die Bruchdehnungswerte vorliegt, desto höher ist die Spleißneigung der Bänder einzuschätzen. Auch die Ergebnisse der Weiterreißversuche zeigen ein analoges Bild mit keinem eindeutigen Einfluss. Kristallisator- und Trocknungstemperatur haben keinen signifikanten Einfluss auf das Weiterreißverhalten der Bänder. Demgegenüber bewirkt ein zunehmender Verstreckungsgrad sowie die Erhöhung der Tempertemperatur einen deutliche Abfall der Weiterreißkraft und somit ein verstärktes Spleißverhalten. Ergänzenden Temperversuche haben gezeigt, dass die - durch das Anheben der Temperatur bedingte Spleißneigung - vor allem durch die Verkürzung der Verweilzeiten beim Tempern deutlich vermindert werden kann.

Durch geeignete Temperbedingungen kann somit einerseits das Schrumpfverhalten durch Anheben der Temperatur um bis zu 20 °C und andererseits die Spleißneigung durch Reduktion der Temperzeit im Sekundenbereich verbessert und optimiert werden. Aus übergeordneter ökonomischer Sicht kann durch Absenken der Kristallisator-temperatur um bis zu 20 °C ein Energieeinsparungspotential im Herstellungsprozess von rund 62.000 kWh ohne Qualitätseinbußen der Bänder erreicht werden.



## 6 LITERATURVERZEICHNIS

*Saechtling H.* (2001). „Kunststoff Taschenbuch“, 28. Auflage, Hanser Verlag, München, u.a

*Menges G., Haberstroh E., Michaeli W., Schmachtenberg E.* (2002). „Werkstoffkunde Kunststoffe“, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien

*Carlowitz, B.* (1980). „Thermoplastische Kunststoffe“, Zechner & Hüthig, Speyer am Rhein

*Haenle S., Harsch G. und Hellerich W.* (1992). „Werkstoffführer Kunststoffe – Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte“. Hanser Verlag, München u.a.

*Retting W., Laun H.* (1991). „Kunststoff-Physik“. Hanser Verlag, Wien, München

*Krebs C., Avondet M.* (1999). „Langzeitverhalten von Thermoplasten: Alterungsverhalten und Chemiekalienbeständigkeit“. Hanser Verlag, München, Wien

*Wolters L.* (1997). „Kunststoff – Recycling: Grundlagen, Verfahren, Praxisbeispiele“, Hanser Verlag, München u.a

*Bittner M., Michaeli W., Menges G.* (1995). „Wiederverwertung von Kunststoffen“. Hanser Verlag, München, Wien

*Michaeli, W.* (1992). „Einführung in die Kunststoffverarbeitung“. Hanser Verlag, München, Wien

*Hensen F., Knappe W., Potente H.* (1986). „Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik I Grundlagen“, Carl Hanser Verlag, München Wien

*Hensen F., Knappe W., Potente H.* (1986). „Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik II Extrusionsanlagen“, Carl Hanser Verlag, München Wien

*Ehrenstein W., Riedel G., Trawiel P.* (2003). „Praxis der Thermischen Analyse der Kunststoffe“, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München

*Schmiedel H.* (1992). „Handbuch der Kunststoffprüfung“. Hanser Verlag, München, Wien u.a.

Deutscher Verband für Schweißtechnik (1991). „Kunststoffe, Schweißen und Kleben“, Fachbuchreihe Schweißtechnik, Deutscher Verlag für Schweißtechnik DVS-Verlag GmbH, Düsseldorf

ISO-Norm 527-1 bis 2: Bestimmung der Zugeigenschaften

ISO-Norm 11357-1 bis 3: Differential-Thermokalorimetrie (DSC)

ISO-Norm 11359-2: Thermomechanische Analyse (TMA)

DIN 53329: „Weiterreißversuch-Prüfung von Leder und Vlieskunstleder

Awaja F., Pavel D. (2005). „Recycling of PET“ , European Polymer Journal 41

Gneuß S. (2004). „PET-Bottle Flakes – Lösungen für Verarbeitungsprobleme“ in: Internet <http://plasticer.de/news/printartikel.php?id=26>; Zugriff am 22.11.2007

Wöss C. (2009). „Zerreißprobe bestanden“ in: Internet Kunststoffe.de [http://www.kunststoffe.de/ku/o\\_archiv.asp?ps=KU110029&task=03&o\\_id=251115171124-79](http://www.kunststoffe.de/ku/o_archiv.asp?ps=KU110029&task=03&o_id=251115171124-79); Zugriff am 11.03.2009

CAMPUS

Kremser P. (2008). „Charakterisierung von PET-Rezyklat“, Bachelorarbeit, Montanuniversität Leoben, A.

Mayr L. (2009). „Einfluss der Temperbehandlung auf die Quersug- und Weiterreißigenschaften von PET-Verpackungsbändern“, Bachelorarbeit, Montanuniversität Leoben, A.

## 7 Anhang

## A Ergebnisse der DSC-Messungen

Bandbezeichnung	Kalkkristallisation [°C]	Schmelztemperatur [°C]	Kristallinitätsgrad [%]	Glasübergang [°C]
K3T1V1B1	79,0	252,5	21,97	80,7
K3T1V2B1	74,6	254,6	20,92	80,1
K3T1V3B1	81,0	252,9	22,50	81,6
K3T2V2B1	80,4	252,9	22,85	80,9
K3T2V1B2	95,6	255,0	22,57	81,0
K3T2V2B2	95,6	252,9	23,04	81,5
K3T2V3B2	96,9	253,8	21,88	80,6
K3T3V1B1	77,4	251,8	23,88	80,3
K3T3V2B1	81,0	254,2	22,51	80,4
K3T3V3B1	79,7	252,6	22,32	82,5
K3T3V1B2	100,1	253,6	22,60	81,4
K3T3V2B2	98,8	252,8	22,41	80,7
K3T3V3B2	94,2	253,7	22,45	81,4
K3T4V1B1	91,7	252,6	22,13	81,1
K3T4V2B1	79,0	254,4	22,74	80,3
K3T4V3B1	79,8	252,1	22,46	80,7
K3T4V1B2	98,1	252,1	22,65	80,7
K3T4V2B2	95,1	251,9	22,78	80,6
K3T4V3B2	95,5	252,3	22,82	80,5
K2T3V1B1	83,6	252,1	22,70	81,5
K2T3V2B1	83,5	252,6	21,04	81,3
K2T3V3B1	81,0	255,1	21,90	80,9
K2T3V1B2	93,2	252,8	22,50	80,6
K2T3V2B2	94,3	254,0	22,44	80,1
K2T3V3B2	88,5	254,0	22,15	80,9
K1T3V2B1	81,0	253,3	22,94	80,4
K1T3V1B2	90,3	252,4	19,17	81,5
K1T3V2B2	95,6	252,3	22,22	81,3
K1T3V3B2	92,8	252,0	23,27	80,9

**B Ergebnisse aus Zugversuch und Spleißversuch**

<b>Bandbezeichnung</b>	<b>Zugfestigkeit [MPa]</b>	<b>Bruchdehnung [%]</b>	<b>Spleißverhalten</b>
K3T1V1B1	312	21	60:00
K3T1V2B1	370	22	60:00
K3T1V3B1	409	19	60:00
K3T2V2B1	376	22	59:01
K3T2V1B2	328	25	50:10
K3T2V2B2	389	23	53:07
K3T2V3B2	433	19	48:12
K3T3V1B1	409	19	59:01
K3T3V2B1	352	22	59:01
K3T3V3B1	404	18	60:00
K3T3V1B2	338	25	50:10
K3T3V2B2	386	22	52:08
K3T3V3B2	444	20	57:03
K3T4V1B1	329	24	59:01
K3T4V2B1	361	19	59:01
K3T4V3B1	407	17	60:00
K3T4V1B2	330	23	55:05
K3T4V2B2	379	21	57:03
K3T4V3B2	429	18	57:03
K2T3V1B1	318	25	59:01
K2T3V2B1	351	24	60:00
K2T3V3B1	406	18	59:01
K2T3V1B2	321	25	59:01
K2T3V2B2	363	20	56:04
K2T3V3B2	416	20	59:01
K1T3V2B1	366	21	57:03
K1T3V1B2	320	28	56:04
K1T3V2B2	375	23	57:03
K1T3V3B2	420	18	58:02

## C Ergebnisse aus dem Relaxationsversuch

Bandbezeichnung	Kraftmaximum $F_{\max}=1250\text{N}$		Kraftmaximum $F_{\max}=1250\text{N}$	
	Kraft nach Entlastung [N]	Kraftabfall [%]	Kraft nach Entlastung [N]	Kraftabfall [%]
K3T1V1B1	945,20	24,68	1289,20	35,55
K3T1V2B1	935,65	25,55	1264,95	36,76
K3T1V3B1	947,10	24,73	1270,83	36,47
K3T2V2B1	934,07	25,66	1279,78	36,02
K3T2V1B2	1016,08	19,32	1460,43	27,00
K3T2V2B2	1009,84	19,79	1431,69	28,44
K3T2V3B2	1011,92	19,68	1479,09	26,06
K3T3V1B1	914,90	27,03	1295,66	35,23
K3T3V2B1	924,16	26,35	1280,77	35,97
K3T3V3B1	940,12	25,17	1284,47	35,79
K3T3V1B2	1007,80	19,82	1448,54	27,59
K3T3V2B2	1013,67	19,52	1464,01	26,82
K3T3V3B2	1012,59	19,51	1460,16	27,01
K3T4V1B1	933,13	25,67	1295,10	35,25
K3T4V2B1	918,71	26,84	1275,24	36,25
K3T4V3B1	934,98	25,62	1279,07	36,06
K3T4V1B2	1000,27	20,50	1425,57	28,74
K3T4V2B2	994,44	20,96	1398,27	30,11
K3T4V3B2	1005,09	20,12	1474,82	26,28
K2T3V1B1	938,85	25,22	1290,98	35,46
K2T3V2B1	917,91	26,80	1286,21	35,70
K2T3V3B1	926,48	26,15	1310,76	34,47
K2T3V1B2	994,92	20,93	1434,12	28,32
K2T3V2B2	988,21	21,28	1405,42	29,74
K2T3V3B2	993,25	21,00	1454,92	27,28
K1T3V2B1	909,90	27,36	1286,47	35,69
K1T3V1B2	990,30	21,17	1354,68	32,28
K1T3V2B2	998,78	21,40	1416,80	29,17
K1T3V3B2	987,62	21,43	1430,46	28,50

## D Ergebnisse aus den Messungen der Schmelzviskosität

Bandbezeichnung	MVI-Wert Bänder [cm <sup>3</sup> /min]	MVI-Wert Flakes [cm <sup>3</sup> /min]
K3T1V1B1	12,03	7,94
K3T1V2B1	12,28	
K3T1V3B1	12,09	
K3T2V2B1	12,92	8,28
K3T2V1B2	11,25	
K3T2V2B2	12,94	
K3T2V3B2	12,55	
K3T3V1B1	11,41	9,03
K3T3V2B1	11,80	
K3T3V3B1	12,35	
K3T3V1B2	11,12	
K3T3V2B2	11,73	
K3T3V3B2	11,21	
K3T4V1B1	10,34	8,05
K3T4V2B1	10,00	
K3T4V3B1	9,94	
K3T4V1B2	10,22	
K3T4V2B2	10,16	
K3T4V3B2	10,20	
K2T3V1B1	10,60	8,67
K2T3V2B1	10,92	
K2T3V3B1	11,25	
K2T3V1B2	10,65	
K2T3V2B2	11,03	
K2T3V3B2	11,03	
K1T3V2B1	11,80	8,15
K1T3V1B2	11,00	
K1T3V2B2	10,70	
K1T3V3B2	11,71	

**E Ergebnisse aus den Messungen der Schweißnahtfestigkeit**

<b>Bandbezeichnung</b>	<b>Schweißnahtfestigkeit nach Reibschweißen [dN]</b>	<b>Schweißnahtfestigkeit nach Schweißen mit Heizkeil [dN]</b>	<b>Höchstzugkraft [dN]</b>
K3T1V1B1	350,96	301,91	430,97
K3T1V2B1	315,24	344,50	499,66
K3T1V3B1	289,39	240,99	568,82
K3T2V2B1	313,34	322,34	497,61
K3T2V1B2	360,44	278,10	437,43
K3T2V2B2	326,74	331,10	514,14
K3T2V3B2	265,74	364,19	565,71
K3T3V1B1	321,30	237,26	416,84
K3T3V2B1	325,82	266,79	490,12
K3T3V3B1	273,75	291,31	555,13
K3T3V1B2	349,11	293,97	440,95
K3T3V2B2	352,50	354,64	500,39
K3T3V3B2	235,20	327,55	595,02
K3T4V1B1	349,03	292,50	426,08
K3T4V2B1	326,01	372,72	498,86
K3T4V3B1	279,87	234,46	575,21
K3T4V1B2	376,27	225,10	432,52
K3T4V2B2	364,97	333,41	500,02
K3T4V3B2	294,83	322,72	562,30
K2T3V1B1	344,31	238,84	423,99
K2T3V2B1	324,20	267,19	490,36
K2T3V3B1	290,01	295,54	555,01
K2T3V1B2	327,07	287,04	425,23
K2T3V2B2	359,61	264,23	492,05
K2T3V3B2	266,81	372,51	570,83
K1T3V2B1	302,18	366,77	495,01
K1T3V1B2	378,54	225,98	432,96
K1T3V2B2	346,20	396,00	505,10
K1T3V3B2	255,62	306,59	564,17