



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik

**Verfahrenstechnische Analyse und Optimierung
des molekularen Orientierungswinkels
von biaxial verstreckten Poly(ethylen-terephthalat)-Folienbahnen**

Alois Körber

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. U. K. Kulozik

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H.-C. Langowski
2. Univ.-Prof. Dr. H. Briesen
3. Hon.-Prof. Dr. H.-P. Fink, Universität Kassel
(nur schriftliche Beurteilung)

Die Dissertation wurde am 17.7.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 21.11.2013 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom April 2008 bis Juli 2013 während meiner Tätigkeit als Doktorand bei der Firma Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik am Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München.

Ganz besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Horst-Christian Langowski für die Betreuung der Dissertation. Herrn Prof. Dr.-Ing. Heiko Briesen danke ich für sein Interesse an dem Thema und die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie Herrn Dr. rer. nat. Hans-Peter Fink für die Übernahme des Drittgutachtens.

Seitens der Firma Brückner gilt mein besonderer Dank dem Leiter der Abteilung *Zentrale Entwicklung*, Herrn Roland Lund, für die Betreuung der Arbeit und die stetige Förderung. Ohne die zahlreichen Diskussionen zum Thema, seinen Anregungen und seiner stets konstruktiven Kritik wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ebenso gebührt mein Dank dem Leiter des Bereichs *New Technologies*, Herrn Dr. Jürgen Breil, der mir die Durchführung dieser Arbeit überhaupt erst ermöglicht hat.

Meinen Eltern, die immer für mich da sind und mir alle Möglichkeiten im Leben gegeben haben, möchte ich an der Stelle von Herzen danken.

Stephanie, dir danke ich für deine ununterbrochene Unterstützung – und dafür, dass du meinen Einsatz für diese Arbeit so geduldig ertragen hast.

Reit im Winkl, im Juli 2013

Alois Körber

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	8
3	Grundlagen	9
3.1	Molekulare Orientierung, Kristallisation und Relaxierung von PET	9
3.2	Herstellungsprozess und Morphologie biaxial verstreckter PET- Folienbahnen ...	15
3.2.1	Sequentiell biaxiale Verstreckung	15
3.2.2	Simultan biaxiale Verstreckung	17
3.3	Geometrisches Bowing und molekularer Orientierungswinkel in biaxial verstreckten Folienbahnen	18
3.4	Beziehungen zwischen Molekülorientierung und makroskopischen Eigenschaften von PET-Folien	19
3.5	Überblick über die Messverfahren zur Charakterisierung von Orientierung und Morphologie verstreckter PET-Folien	22
3.5.1	Polarimetrie	22
3.5.2	Brechungsindexmessung	28
3.5.3	Röntgenbeugungsmessung	28
3.5.4	Polarisierte Infrarot-Absorptionsspektroskopie	30
3.5.5	Polarisierte Fluoreszenzmessung	31
3.6	Verfahren zur Bestimmung des Kristallinitätsanteils teilkristalliner Polymere	32
4	Versuchsanlage und eingesetzte Messmethoden	35
4.1	Reckanlage und Material	35
4.2	Offline-Messung des molekularen Orientierungswinkels	37
4.3	Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels	40
4.4	Geometrisches Bowing	43
4.5	Richtungsabhängige Brechungsindizes	44
4.6	Schrumpfmessung	44
4.7	Zugprüfung	46
4.8	Dichtebestimmung	46
5	Ergebnisse	47
5.1	Thermische Dimensionsstabilität, Dichte, mechanische Eigenschaften und Hauptorientierungsrichtung uniaxial verstreckter Folien	47
5.2	Der molekulare Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite biaxial verstreckter Folienbahnen	51
5.2.1	Generelle Charakteristik	51
5.2.2	Sonderfälle für den Verlauf des molekularen Orientierungswinkels	53
5.2.2.1	Asymmetrie und Nichtlinearität entlang der Arbeitsbreite bei rascher Abkühlung nach der Verstreckung	53

5.2.2.2	Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite bei echt simultan biaxialer Verstreckung	54
5.2.2.3	Molekularer Orientierungswinkel in Kluppennähe.....	55
5.2.3	Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels.....	58
5.3	Auswirkung wesentlicher Prozessparameter auf den molekularen Orientierungswinkel, das geometrische Bowing und den Schrumpf.....	60
5.3.1	Einfluss der Prozessparameter bei sequentiell biaxialer Verstreckung	60
5.3.1.1	Längsreckverhältnis	60
5.3.1.2	Querreckverhältnis	61
5.3.1.3	Querrecktemperatur	63
5.3.1.4	Tempertemperatur im Querreckofen.....	65
5.3.1.5	Variation der Position der Querrelaxierung in den Temperzonen	68
5.3.2	Simultan biaxial verstreckte Folienbahnen.....	72
5.3.2.1	Einfluss des maximalen Längsreckverhältnisses und des Längsrelaxierungsverhältnisses....	72
5.3.2.2	Position der Längsrelaxierung	74
5.3.2.3	Position der Querrelaxierung.....	76
5.3.2.4	Position der gleichzeitigen Längs- und Querrelaxierung	77
5.3.2.5	Reckprofil der Längs- und Querverstreckung	80
5.3.2.6	Einfluss der Tempertemperatur	82
5.4	Anisotropie mechanischer Eigenschaften simultan und sequentiell verstreckter Folienbahnen	83
5.4.1	Echt simultan biaxiale Verstreckung	83
5.4.2	Sequentiell biaxiale Verstreckung	86
5.5	Anisotropie von Brechungsindex und Elastizitätsmodul sequentiell biaxial verstreckter Folienbahnen in Abhängigkeit der Tempertemperatur.....	87
5.6	Schrumpfanisotropie entlang der Arbeitsbreite bei unterschiedlichen Schrumpftemperaturen.....	89
6	Diskussion	92
6.1	Uniaxiale Verstreckung als Vorstufe der sequentiell biaxialen Verstreckung.....	92
6.2	Einfluss der molekularen Struktur biaxial verstreckter Folienbahnen auf den molekularen Orientierungswinkel	93
6.3	Möglichkeiten zur prozesstechnischen Beeinflussung und Optimierung des molekularen Orientierungswinkels.....	94
6.4	Beziehung zwischen makroskopischen Eigenschaften und dem molekularen Orientierungswinkel.....	96
6.5	Möglichkeiten und Grenzen der messtechnischen Erfassung des molekularen Orientierungswinkels in biaxial verstreckten Folienbahnen	99
7	Zusammenfassung	100
8	Literaturverzeichnis	102
9	Anhang.....	106

Abkürzungsverzeichnis

A-PET	amorphes Polyethylterephthalat
BEF	Brightness Enhancement Film
C-PET	kristallines Polyethylterephthalat
DBEF	Dual Brightness Enhancement Film
G-PET	Glykolmodifiziertes Polyethylterephthalat
PETP	Polyethylterephthalat-Polymer
PET	Polyethyleneterephthalat

Verzeichnis der Formelzeichen und Symbole

A_S	Amplitude des Schrumpfs im Polardiagramm
A_q^T	Analysatorvektor
A	Amplitude
B	geometrisches Bowing
C	makroskopische Tensoreigenschaft
$D(x_Q)$	geometrisches Bowing an der Querposition x_Q
E	elektrisches Feld
I	Intensität
N_A	Avogadro-Konstante
N	Natürliche Zahl
K_G	Gewichtsbezogener Kristallinitätsanteil
M_m	molare Masse
M_S	Schrumpfmittelwert (ermittelt aus Schrumpf-Polardiagramm)
M	Müller-Matrix
R_Q	Querrelaxierungsverhältnis
R	Retardation
$S(R')$	Schrumpf in Richtung R'
S	Stokes-Vektor
V_C	volumetrischer Kristallinitätsanteil
T	Tensor
W	Energie
c	Lichtgeschwindigkeit
f_{or}	Orientierungsfunktion
h	Plancksches Wirkungsquantum
k	Wellenvektor
n	Brechungsindex
r	Reckverhältnis
t	Zeit
v	Umfangsgeschwindigkeit
w	Arbeitsbreite der Folienbahn
x_L	Position in Längsrichtung auf der Folienbahn
x_Q	Position in Querrichtung auf der Folienbahn
$\alpha_{\pm 300}$	mittlerer Orientierungswinkel
α	Elektronen-Polarisierbarkeit
β	Winkel zwischen geometrischer Bowinglinie und Querrichtung
γ	Winkel zwischen Referenzlinie und Richtung des maximalen Schrumpfs
δ	Phase (Lichtwelle)
ε_0	Permittivität im Vakuum
θ	Polarwinkel (Eulerwinkel)
ψ	Rotationswinkel (Eulerwinkel)
λ	Wellenlänge
μ	Zeitabhängiges Dipolmoment
ρ	Dichte
σ	Standardabweichung
τ	mikroskopische Tensoreigenschaft

φ_S	Phasenverschiebung des Maximums des Graphen im Schrumpf-Polardiagramm
φ	Azimutalwinkel (Eulerwinkel)
ω	Kreisfrequenz

1 Einleitung

Die großtechnische Herstellung von Polyester in Verbindung mit der Verarbeitung zu Fasern und Folien begann Anfang der fünfziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts. Während Polyesterfasern noch heute überwiegend in der Textilindustrie verarbeitet werden, sind Polyesterfolien außer im Verpackungssektor mittlerweile auch in zahlreichen technischen Anwendungen zu finden. Sie werden z.B. als Foto- und Röntgenfilme, Elektroisulationsfolien oder als Speichermedien in Form von Magnetbändern eingesetzt. Die Informationstechnologie eröffnete in den letzten Jahrzehnten weitere bedeutende Einsatzgebiete im technischen Bereich. Seit sich die Flüssigkristalltechnologie ausgehend von der Siebensegmentanzeige in kleinen Displays gegen Ende des 20. Jahrhunderts auch im Computer- und Fernsbereich durchgesetzt hat, wird Polyethylenterephthalat, kurz PET, vermehrt in Form optischer Folien eingesetzt. Hierzu zählen sowohl Substrate für die in Flüssigkristallbildschirmen eingesetzten Lichtaufheller (z.B. BEF® oder DBEF® der Firma 3M) als auch Trenn- oder Release-Folien. Letztere werden beidseitig auf Polarisationsfolien aufgeklebt, um bei der Weiterverarbeitung und Qualitätsprüfung Schutz vor mechanischen Oberflächeneinwirkungen zu bieten. Neuere Anwendungsfelder finden PET-Folien seit einigen Jahren auch als Substrate in der Solarzellentechnologie oder der bedruckten Elektronik.

Die Anforderungsprofile der Folien werden maßgeblich von deren Einsatzgebiet und den dabei zu erfüllenden Funktionen bestimmt. PET-Folien zeichnen sich allgemein durch gute mechanische Eigenschaften, thermische Dimensionsstabilität und eine gute Barrierewirkung gegen Sauerstoff, Wasserdampf und Aromastoffe aus. Für den Einsatz als optische Folien sind PET-Folien auf Grund ihrer sehr guten optischen Eigenschaften wie der hohen Transparenz und Klarheit und der geringen Trübung besonders geeignet.

Bei Releasefolien für Polarisatoren spielt darüber hinaus die Richtung der molekularen Bruttoorientierung in der Folienebene eine wesentliche Rolle. Die Polarisationsfolien werden in gekreuzter Lage ihrer Transmissionsachsen einer visuellen Qualitätsprüfung unterzogen. Wird dabei eine Lichtleckage beobachtet, ist diese auf Fehlstellen in den Polarisationsfolien zurückzuführen. Um ausschließen zu können, dass die Lichtleckagen von den aufgeklebten Releasefolien verursacht werden, müssen diese frei von jeglichen Defekten sein. Außerdem ist es aus polarisationsoptischen Gründen notwendig, die Releasefolien auf den Polarisationsfolien so anzubringen, dass die Richtung der molekularen Bruttoorientierung über die gesamte Fläche annähernd parallel oder senkrecht zu den Transmissionsachsen der Polarisationsfolien orientiert liegt. Dazu muss die Richtung der molekularen Bruttoorientierung in den verstreckten PET-Folienbahnen, aus denen die Releasefolien entnommen werden, entlang der Arbeitsbreite konstant in einer definierten Richtung liegen. Zusätzlich müssen sich weitere Eigenschaften wie der maximal zulässige Schrumpf unter erhöhter Temperatur oder die mechanischen Eigenschaften innerhalb vorgegebener Toleranzgrenzen befinden.

Das Verhalten der Folien unter mechanischer oder thermischer Beanspruchung kann durch Verstrecken und Tempern der Folien in weiten Bereichen variiert und optimiert werden. Soll zudem eine definierte Richtung der molekularen Bruttoorientierung in den verstreckten Folienebahnen erzielt werden, stellt die Homogenität dieser Eigenschaft entlang der Arbeitsbreite mit die größte Herausforderung dar. Vor allem Richtungsabweichungen an den Rändern der Folienebahnen führen dazu, dass diese Bereiche nur für qualitativ weniger anspruchsvolle Anwendungen eingesetzt werden können.

Die makroskopischen Eigenschaften, wie z.B. die mechanischen oder thermischen Eigenschaften der Folie, werden ausschließlich von der molekularen Struktur und vom molekularen Orientierungszustand der Folie

bestimmt. Die Kenntnis über die Beschaffenheit des molekularen Orientierungszustands kann deshalb auch Aufschluss über das Verhalten der Folie unter mechanischer oder thermischer Beanspruchung geben.

Mit steigenden Anforderungen an die Folieneigenschaften gewinnt auch die Inline-Messtechnik im Folienreckprozess zunehmend an Bedeutung. Der Einsatz einer Inline-Prozessüberwachung kann die zur verfahrenstechnischen Anpassung der Prozessparameter notwendige Zeitdauer verringern und damit auch die Menge an produziertem Ausschuss reduzieren. Darüber hinaus kann durch Inline-Messverfahren das Maximum des qualitativ hochwertigen Anteils der Folienbahn identifiziert und optimal ausgeschöpft werden. Im zunehmend vom Kostendruck geprägten Foliensektor sind diese Aspekte vor allem bei der Produktion preislich hochwertiger Folientypen von wesentlicher Bedeutung.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist eine detaillierte Darstellung der Beziehungen zwischen Prozessparametern der Folienver Streckung und der Bruttoorientierungsrichtung biaxial ver streckter Folienbahnen. Die Analyse der Einflussfaktoren auf die Bruttoorientierungsrichtung soll Aufschluss über die wesentlichen Stellgrößen zur Beeinflussung der Morphologie und der Struktur der Folie auf molekularer Ebene geben.

Das Ziel der Arbeit ist die Optimierung des Eigenschaftsprofils der Folienbahnen für den Einsatz als Polarisatorschutzfolien. Dazu ist es notwendig, den Winkel zwischen der Bruttoorientierungsrichtung und einer festgelegten Richtung in der Folienbahn, im Folgenden als molekularer Orientierungswinkel bezeichnet, entlang der Arbeitsbreite zu minimieren und zeitgleich die Anforderungen an weitere makroskopische Eigenschaften zu erfüllen.

Die Darstellung der Zusammenhänge zwischen der Bruttoorientierungsrichtung und dem anisotropen Verhalten der Folien unter mechanischer oder thermischer Beanspruchung ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Insbesondere sollen die Möglichkeiten zur Beeinflussung des anisotropen Verhaltens der Folien entlang der Arbeitsbreite auf Grund der Änderung der Bruttoorientierungsrichtung herausgearbeitet werden.

In Zusammenarbeit mit einem Lieferanten soll ein berührungsloses polarisationsoptisches Messverfahren entwickelt werden, das die Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels an schnell laufenden Folienbahnen ermöglicht.

3 Grundlagen

3.1 Molekulare Orientierung, Kristallisation und Relaxierung von PET

Allgemeines

Derzeit werden etwa 90 Prozent der weltweit produzierten PET-Polymere durch eine Polykondensationsreaktion von Terephthalsäure und Ethylenglykol unter Abspaltung von Wasser hergestellt. Lediglich zehn Prozent der PET-Polymerherstellung basiert noch auf der Verwendung von Dimethylterephthalat [1]. Der molekulare Aufbau der PET-Monomereinheit ist in Abbildung 1 zu sehen. Generell unterscheidet man anhand der Grenzviskositätszahlen, dem Kristallisationsverhalten und den Einsatz- bzw. Verarbeitungsgebieten zwischen A-PET, C-PET, G-PET und PETP.

A-PET („A“ für engl. „Amorphous“) mit Grenzviskositätszahlen zwischen 0,75 und 0,85 dl/g wird zu unverstreckten Vorfolien extrudiert und anschließend in Tiefziehprozessen zu formstabilen Verpackungen, wie z.B. Menüschildern, Faltschachteln oder Verpackungen für Fertiggerichte verarbeitet. Um Kristallisationserscheinungen beim Tiefziehen zu minimieren wird der Kunststoff in der Regel mit kleinen Mengen an Isophthalsäure und / oder Diethylenglykol modifiziert. C-PET („C“ für engl. „Crystalline“) stellt mit Grenzviskositätszahlen von etwa 1,0 dl/g einen speziell modifizierten Polyestertyp dar, der auf Grund der Zugabe von Kristallisationsbeschleunigern besonders für ofenfeste Fertiggerichtverpackungen geeignet ist. Der glykolmodifizierte Polyesterwerkstoff G-PET („G“ für engl. „Glycole“) mit Grenzviskositätszahlen zwischen 0,7 und 0,8 dl/g hingegen ist sowohl vor als auch nach der Verstreckung vollkommen amorph. G-PET wird beim Spritz- und Extrusionsblasformen sowie als Schrumpffolie eingesetzt [2].

Der zur Herstellung von biaxial verstreckten PET-Folien eingesetzte Werkstoff PETP, meist nur als PET bezeichnet, besitzt üblicherweise Grenzviskositätszahlen zwischen 0,55 und 0,65 dl/g. Bei der Abkühlung der Schmelze kann die Kristallisation je nach Abkühlgeschwindigkeit und Foliendicke mehr oder weniger gut unterdrückt werden. Bei der uni- oder biaxialen Verstreckung der Vorfolie aber kommt es zu spannungsinduzierter Kristallisation, dessen Anteil durch anschließendes Tempern noch erhöht wird (siehe auch Kapitel 3.2). Nach dem Verstrecken und Tempern der Folien liegt ein teilkristalliner Kunststoff vor.

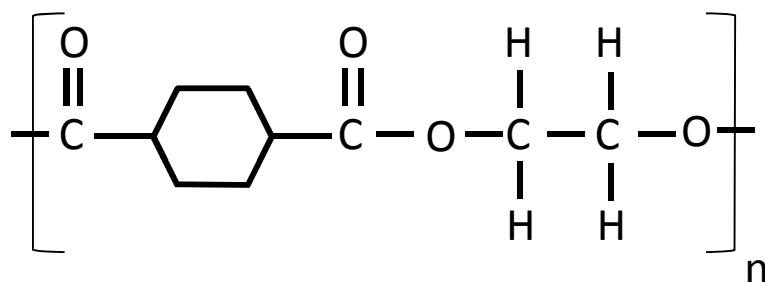


Abbildung 1: PET-Molekül.

Netzwerkmodelle

Das Verhalten von Polymeren bei kleinen Deformationsgraden im linear-viskoelastischen Bereich kann mit theoretischen Ersatzmodellen aus hookeschen Federn und newtonschen Dämpfern beschrieben werden [3]. Zwei Beispiele dieser Modelle stellen das Voigt-Kelvin-Modell und das Maxwell-Modell dar [4]. Übersteigen die Deformationsgrade den linear-viskoelastischen Bereich, dann ist die Verformung zunächst noch verzögert reversibel. Erst bei Dehnungen des Polymers über den Streckpunkt hinaus wird die Verformung auf Grund eines Fließanteils teilweise irreversibel. [5].

Einen frühen Ansatz zur Modellierung und Berechnung der Dehnungsdoppelbrechung von orientierten Polymeren lieferte das affine Deformationsmodell der Kautschuk-Elastizität von Kuhn und Grün [6]. Crawford und Kolsky [7] formulierten ein Netzwerkmodell zur theoretischen Vorhersage der Spannungsdoppelbrechung von Polyethylen-Folien. Dabei werden die Moleküle als rotationssymmetrische, stäbchenförmige Netzwerkeinheiten betrachtet, deren Orientierung durch zwei Winkel beschrieben wird. Da sich dieses Modell vom affinen Netzwerkmodell von Kuhn und Grün darin unterscheidet, dass es Längenänderungen einzelner Netzwerkabschnitte bei der makroskopischen Deformation einer Probe unberücksichtigt lässt, wird es auch als pseudo-affines Netzwerkmodell bezeichnet. [8]

Bei höheren Verstreckgraden liefert weder das affine noch das pseudo-affine Netzwerkmodell eine zufriedenstellende Übereinstimmung der theoretischen Orientierungsberechnung mit den empirisch ermittelten Orientierungszuständen. Grund dafür ist, dass bei diesen einfachen Netzwerkmodellen keine Konformationsänderungen oder Kristallisationserscheinungen während der Orientierung berücksichtigt werden. Auch das Abgleiten von Ketten sowie die Orientierungsrelaxation können mit diesen Modellen nicht abgebildet werden [9].

Konformationsisomere

Stepto et al. entwickelten zur Vorhersage des Spannungs-Dehnungsverhaltens von PET einen Monte Carlo Ansatz unter Verwendung rotatorischer Konformationsisomere von Netzwerkketten [10]. Struktur- und orientierungssensitive Absorptionsbänder im infraroten Wellenlängenbereich wurden schon vor mehr als 50 Jahren verschiedenen Konformeren auf Grund unterschiedlicher Valenzwinkel zwischen Glykol- und Ethylen-Abschnitt der PET-Monomereinheit zugeordnet [11]. Die relaxierte Form der Molekülkette wird als gauche-Konformation, die orientierte Kettenform als trans-Konformation bezeichnet (Abbildung 2). Schmidt [12] lieferte durch polarisierte Infrarot-Absorptionsmessungen bereits 1963 den Beweis, dass trans-Konformere auch in den amorphen Bereichen orientierter PET-Folien vorhanden sein müssen. Der amorphe, nichtkristalline Bereich einer orientierten PET-Folie oder PET-Faser besteht demnach einerseits aus relaxierten Molekülketten in gauche-Konformation und andererseits aus orientierten Molekülketten in trans-Konformation. In kristallinen Bereichen kommen ausnahmslos trans-Konformere vor [13].

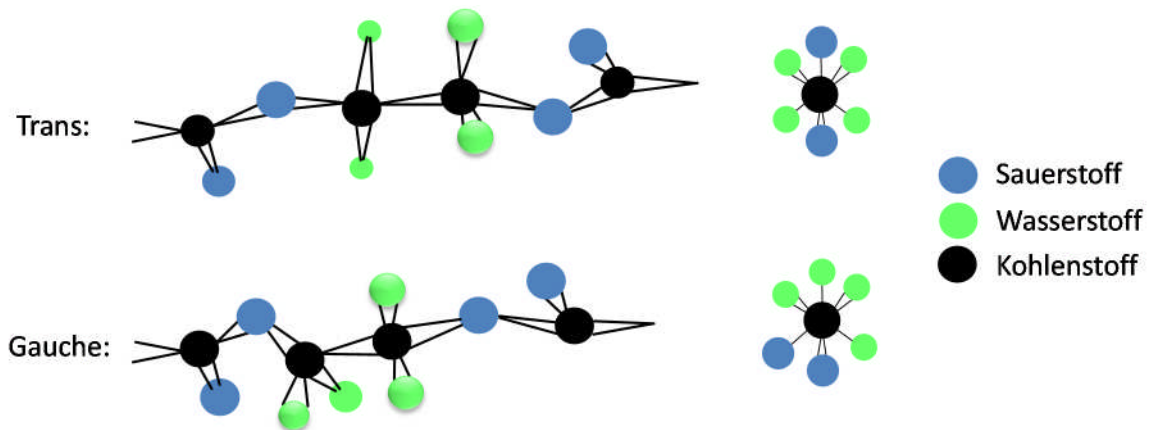


Abbildung 2: Trans- und gauche-Konformation des PET-Moleküls nach Schmidt (ohne Benzolring). [12]

Der molekulare Orientierungsprozess

Chandran [14] [15] definierte für den realen Orientierungsprozess von PET drei konkurrierende und in Wechselwirkung stehende Deformationen:

- (1) Elastische Verformung auf Grund von Valenzwinkel-Änderungen (vollständig reversibel)
- (2) Viskoses Fließen auf Grund des Abgleitens von Ketten (irreversibel)
- (3) Verformung auf Grund der Abwicklung von Ketten (langsam reversibel)

Nach Jabarin [16] finden im langsam reversiblen Teil der Deformation (3) zusätzlich translatorische und rotatorische Bewegungen der Kettensegmente statt.

Im idealen Orientierungsprozess kommt es fast ausschließlich zur Abwicklung und Orientierung von Molekülketten. Der viskose Deformationsanteil, der zum Abgleiten von Molekülketten führt, tritt dagegen nur in geringem Maße auf. Nach Jabarin [17] ist die durch eine Deformation erreichte molekulare Orientierung von PET mindestens von den vier Parametern Reckverhältnis, Molekulargewicht, Recktemperatur und Reckgeschwindigkeit abhängig.

Heffelfinger und Burton [18] definierten anhand der Lage der Ebenen und der Achsen der kristallinen Bereiche von PET einige grundlegende Orientierungstypen. Für den biaxialen Reckprozess sind dabei vor allem der regellose Texturtyp in der Vorfolie, der uniplanar-axiale und der uniplanare Orientierungstyp (Abbildung 3) von Bedeutung. Der uniplanar-axiale Texturtyp entspricht dem Zustand in der uniaxial verstreckten Folie. Hier liegen die Benzolringebenen der Molekülketten der kristallinen Bereiche planparallel zueinander orientiert und die c-Achsen der Kristallite weisen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Vorzugsorientierung auf. Der uniplanare Orientierungstyp kommt dagegen nur in echt simultan verstreckten Folien vor. Auch hier sind die Benzolringebenen der kristallinen Bereiche überwiegend planparallel zueinander orientiert, die c-Achsen aber sind zufällig in der Folienebene verteilt.

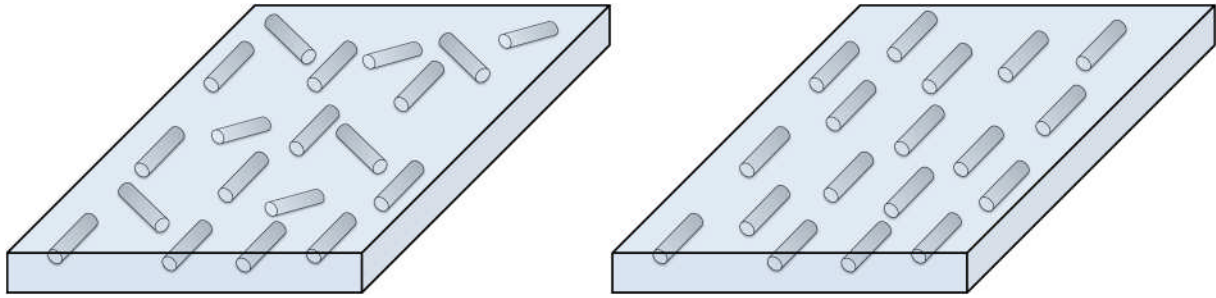


Abbildung 3: Skizzierung der Lage der Kristallit-Hauptachsen bei uniplanarem (links) und uniplanar-axialem (rechts) Texturtyp.

Beschreibung von Orientierungszuständen

Die Orientierung einer strukturellen Einheit kann durch die Beschreibung der Lage des Probenkoordinatensystems bezüglich eines Laborkoordinatensystems mit Hilfe der Eulerschen Winkel θ , φ und ψ erfolgen [19]. Hierbei beschreibt θ den Polarwinkel und φ den Azimutalwinkel der strukturellen Einheit zum Laborkoordinatensystem. ψ beschreibt die Rotation der strukturellen Einheit um diese Achse.

Die Orientierungszustände der kristallinen Polymerphasen von orientierten Polymeren können vollständig durch röntgenografische Untersuchungsmethoden bestimmt werden [20] (Details hierzu siehe Kapitel 3.5.3). Die Beschreibung der Orientierung amorpher oder teilkristalliner Kunststoffe kann mit Hilfe von physikalischen Eigenschaften erfolgen, die durch Tensoren gerader Ordnung darstellbar sind. Besondere Bedeutung besitzen dabei Eigenschaften, die sich durch Tensoren zweiter Ordnung beschreiben lassen und damit zwei Vektoren einander zuordnen [21]. Einer der beiden einander zugeordneten Vektoren kann als Feldvektor (Ursache), der andere Vektor als Materialvektor (Wirkung) verstanden werden. Am Beispiel der Dielektrizitätszahl ϵ stellt der elektrische Feldvektor \vec{E} den Feldvektor und die dielektrische Verschiebung \vec{D} den Materialvektor dar. Weitere wichtige Beispiele für Tensoren zweiter Ordnung sind der Spannungstensor, der Dehnungstensor sowie die optische Polarisierbarkeit.

Eine Tensoreigenschaft der Molekülkette, wie z.B. die optische Polarisierbarkeit, besitzt in Längsrichtung den Wert τ_1 und in jede senkrechte Richtung dazu den Wert τ_2 , der Tensor T einer betrachteten Eigenschaft C eines einzelnen Kettenbündels hat die Form:

$$T = \begin{pmatrix} \tau_2 & 0 & 0 \\ 0 & \tau_2 & 0 \\ 0 & 0 & \tau_1 \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 1}$$

Durch Transformationen und Aufsummierung der Komponenten unter Berücksichtigung der Orientierungsverteilungsfunktion der Tensoreigenschaft (z.B. die optische Polarisierbarkeit) des Kettenbündels erhält man die Komponenten C_x , C_y , C_z der Tensoreigenschaft C im x-, y-, z-Koordinatensystem der makroskopischen Probe. Für die gängigsten Orientierungszustände orientierter Polymere ist die Formulierung der Komponenten der Tensoreigenschaft bei Retting [22] zu finden.

Aus den Quotienten der Differenzen der makroskopischen Tensoreigenschaften C_x , C_y , C_z und den Differenzen der Tensoreigenschaften des Kettenbündels c_1 und c_2 können die drei Orientierungsfunktionen zur vollständigen Beschreibung des Orientierungszustandes einer Polymerprobe berechnet werden:

$$f_{or}^{xy} = \frac{c_x - c_y}{c_1 - c_2} \quad \text{Gl. 2}$$

$$f_{or}^{yz} = \frac{c_y - c_z}{c_1 - c_2} \quad \text{Gl. 3}$$

$$f_{or}^{xz} = \frac{c_x - c_z}{c_1 - c_2} \quad \text{Gl. 4}$$

Die Summe der Orientierungsfunktionen muss definitionsgemäß null sein. Für teilkristalline Polymere setzt sich die Orientierungsverteilungsfunktion aus der Summe der Orientierungsverteilungsfunktionen der amorphen und kristallinen Bereiche zusammen:

$$f_{or} = f_{or}^{am} + f_{or}^{kr} \quad \text{Gl. 5}$$

Kristallisation durch Verstreckung oder Tempern

Obwohl das Ausgangsmaterial von verstreckten PET-Fasern und -Folien nahezu vollständig amorph vorliegt, kann es im verstreckten Zustand einen wesentlichen kristallinen Anteil aufweisen [23]. Kristalline Bereiche liegen vor, wenn eine bestimmte Anzahl benachbarter Einheitszellen eine dreidimensionale Ordnungsstruktur einnehmen [24]. Eine der Kristallisation von PET ist die Kristallisation unter Spannung: Abgewickelte orientierte Kettenabschnitte ordnen sich mit benachbarten abgewickelten Kettensegmenten in einer energetisch günstigen, dreidimensionalen Kristallitstruktur an. Eine weitere Möglichkeit der Kristallisation ist die thermische Kristallisation, bei der die Bewegungsfreiheit der Ketten auf Grund der hohen Wärmeenergie die Faltung der Makromolekülketten in Lamellen ermöglicht. Die trikline Gitterstruktur samt Gitterparameter der kristallinen Bereiche von PET wurde bereits 1954 von Daubeny et al. [25] aus Röntgenbeugungsmustern abgeleitet.

Spannungsinduzierte Kristallisation wurde bei der monoaxialen Verstreckung von PET ab Längsreckverhältnissen von 2,3 beobachtet [26], bei streng simultan biaxialer Verstreckung bereits ab einem Reckverhältnis in Längs- und Querrichtung von 2,0 [27]. Salem [28] zeigte, dass die kritische Spannung, ab der die spannungsinduzierte Kristallisation einsetzt, von der Dehngeschwindigkeit abhängt und identifizierte zwei unterschiedliche Bereiche der Kristallisation durch Orientierung unter Spannung. Im ersten Kristallisationsbereich steigt der Kristallisationsanteil rasch bei niedrigen Spannungswerten. Ab etwa 15 % volumetrischem Kristallinitätsanteil wird der zweite Kristallisationsbereich erreicht – zur weiteren Verstreckung der Folienprobe wird nun eine höhere Spannung benötigt, während der Kristallisationsanteil nur noch langsam ansteigt. Spannungsinduzierte Kristallite besitzen eine länglich-fibrillare oder auch mizellare Struktur [29] [30].

Thermische Kristallisation setzt ab der Kaltkristallisationstemperatur von etwa 100°C ein [31] und führt beim Tempern von nichtorientierten Folien zur Lamellenfaltung, der Bildung von Sphärolithen und weiterer kristalliner Bereiche [32]. Durch Streuung elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich an den Sphärolithen erscheinen unverstreckte, getemperte Folien dem Betrachter als trüb.

Die kristallinen Bereiche monoaxial verstreckter PET-Fasern behalten beim anschließenden Tempern bis etwa 150°C ihren mizellaren Charakter bei. Beim Tempern sowohl von simultan [30] als auch von sequentiell [33] biaxial verstreckten PET-Folien wurde beobachtet, dass die fibrillaren Kristallite bei Temperaturen über 180°C durch Verschmelzung und Rekristallisationsprozesse in lamellare Kristallitstrukturen übergehen, wodurch der mizellare Charakter der Kristallite verloren geht.

Ähnliche Beobachtungen beim Tempern von freien bzw. eingespannten Fasern im Bereich zwischen 100 und 255°C wurden von Ramesh et al. beschrieben [34]. Im Temperaturbereich zwischen 100 und 180°C bildeten sich auf Grund der geringen Kettenmobilität lediglich kleine Kristallite auf Kosten der Molekülketten der nichtkristallinen Bereiche. Zwischen 180 und 230°C steigt der Grad der strukturellen Umwandlung und der Umorientierung auf molekularer Ebene. Die bestehenden Kristallite wachsen sowohl in Richtung der c- als auch in Richtung der a-Achsen.

Trotzdem sind die Abmessungen der feinen, in der amorphen Matrix eingebetteten kristallinen Bereiche noch so gering, dass Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich daran nicht gestreut wird. Biaxial verstreckte PET-Folien erscheinen deshalb trotz des teilkristallinen Charakters in der Regel als klar und besitzen einen hohen Transmissionsgrad.

Kettenrelaxierung und Schrumpf

PET-Molekülketten besitzen in der gauche-Konformation die maximal mögliche Entropie. Das Bestreben orientierter trans-Molekülketten, in den Zustand der höchsten Entropie zu wechseln, führt in verstreckten Fasern und Folien bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur zu Rückstellkräften [35]. Um eine signifikante molekulare Orientierung im Polymer zu erzeugen, muss die Dehngeschwindigkeit verglichen mit der charakteristischen Relaxationszeit des Materials hoch genug sein, um eine Relaxierung der Molekülketten während der Verstreckung zu vermeiden. Der ideale Temperaturbereich für die Verstreckung amorpher Polymere liegt unmittelbar über der Glasübergangstemperatur. Um die molekulare Orientierung im amorphen Polymer auch nach Wegnahme der äußeren Kraft noch beizubehalten, muss unmittelbar nach der Verstreckung eine schnelle Abkühlung des Polymers auf Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur erfolgen [36]. Ohne die Einwirkung äußerer Haltekräfte resultiert das Relaxierungsbestreben bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperaturen in Schrumpf. Pakhomov et al. [37] identifizierte als Ursache für den Schrumpfmechanismus verstreckter PET-Fasern Konformationsänderungen, bei denen die Rotationsisomere von der trans- in die gauche-Konformation wechseln. Die Relaxierung der orientierten Molekülketten nach Abschluss des Deformationsprozesses kann zu einer wesentlichen Verringerung der Orientierung führen [26]. An anderer Stelle [38] [39] wurden in den amorphen Bereichen orientierter PET-Fasern zwei verschiedene Domänen identifiziert, die auf unterschiedliche Weise zum Gesamtschrumpf beitragen. Eine der beiden Domänen repräsentiert den Teil der amorphen Molekülketten, die benachbarte Kristallite innerhalb der Mikrofasern trennen. Diese ist auch für die Kontraktion der Mikrofasern bei niedrigen Kontraktionsgraden zuständig. Die andere Domäne trennt die Mikrofasern selbst und verursacht den Schrumpf bei hohen Kontraktionsgraden.

Da die Relaxierung orientierter Molekülketten nicht nur ein temperatur-, sondern auch ein zeitabhängiger Vorgang ist, hängt die bei der Deformation erreichte Orientierung von der Temperatur und der Geschwindigkeit der Deformation ab [14]. Niedrige Recktemperaturen und hohe Reckgeschwindigkeiten verringern die molekulare Relaxierung während der Verstreckung – je höher dagegen die Recktemperatur und je niedriger die Reckgeschwindigkeit, desto stärker tritt die Relaxierung auf und verringert den während der Verstreckung erreichbaren Orientierungsgrad [26].

Der geringe thermische Schrumpf von orientierten Fasern und Folien aus PET ist vorrangig ihrem teilkristallinen Charakter zuzuschreiben. Die Kristallite verankern die amorphen Bereiche an ihrer Position, reduzieren die

Bewegungsfreiheit des molekularen Netzwerkes und verringern so das Relaxierungsbestreben der Molekülketten mit trans-Konformation in den amorphen Bereichen [26][35][40].

3.2 Herstellungsprozess und Morphologie biaxial verstreckter PET-Folienbahnen

Die Verstreckung von Folien im Flachfolienverfahren kann monoaxial, uniaxial, simultan biaxial oder sequentiell biaxial erfolgen. Bei der monoaxialen und der uniaxialen Verstreckung handelt es sich um die Verstreckung in nur eine Richtung. Der Unterschied zwischen den beiden Reckmodi besteht darin, dass bei der monoaxialen Verstreckung die Ränder frei sind und damit vergleichbar zur Verstreckung von Polymerfäden die freie Einschnürung der Folienränder zugelassen wird, während die seitliche Fixierung der Folienränder bei der uniaxialen Verstreckung die Einschnürung verhindert. Bei der Verstreckung über Reckwalzen mit unterschiedlichen Umfangsgeschwindigkeiten erreicht man auf Grund der Reibkraft zwischen der Walzenoberfläche und der Folienoberfläche eine annähernd uniaxiale Orientierung bei nur geringer seitlicher Einschnürung der Folie. Bei der sequentiell biaxialen und simultan biaxialen Verstreckung handelt es sich um die Verstreckung einer Folie in zwei Richtungen, die nacheinander (sequentiell) oder gleichzeitig (simultan) erfolgen kann. Auf die sequentiell bzw. die simultan biaxiale Verstreckung wird in den folgenden beiden Kapiteln näher eingegangen.

3.2.1 Sequentiell biaxiale Verstreckung

Eine im Extruder homogenisierte PET-Polymerschmelze wird über eine Breitschlitzdüse auf eine Kühlwalze extrudiert und zur Unterdrückung der Kristallisation abgeschreckt. Auf diese Weise kann der kristalline Anteil in der Vorfolie je nach Foliendicke auf weniger als 2,5 Prozent [23] reduziert und die Bildung von Sphärolithen unterdrückt werden. Nach der Kühlwalze wird der annähernd amorphe Vorfilm über temperierte Walzen geführt und erneut auf Recktemperatur erwärmt. Die Recktemperatur wird so gewählt, dass sie wenige Grad Celsius oberhalb der Glasübergangstemperatur von etwa 75°C liegt.

Die Verstreckung in Längsrichtung erfolgt zwischen zwei mit unterschiedlichen Umfangsgeschwindigkeiten laufenden Reckwalzen. In neueren, schnelllaufenden Reckanlagen wird die Längsreckung der Vorfolie in zwei Stufen durchgeführt. Im ersten Reckspalt überwiegt auf Grund der hohen Recktemperatur und des langen Reckspalts der viskose Deformationsanteil. Die Längung der Folie führt dort zu keiner wesentlichen molekularen Orientierung, wodurch kaum spannungsinduzierte Kristallisation stattfindet. Erst im unmittelbar darauffolgenden zweiten Reckspalt erfolgt die eigentliche Orientierung der Folie unter Bildung spannungsinduzierter Kristallite. Die Zweispalt-Verstreckung ermöglicht deutlich höhere Längsreckverhältnisse (bis 4,5) und damit auch deutlich höhere Endfoliengeschwindigkeiten im Vergleich zum Einspalt-Reckprozess. Mit der Einspalt-Reckmethode haben Längsreckverhältnisse über 3,5 einen zu hohen kristallinen Anteil in der uniaxial verstreckten Folie und dadurch bedingte Folienabriss bei der Querverstreckung zur Folge. Sowohl im Einspalt- als auch im Zweispalt-Reckprozess werden der Orientierungszustand und die Morphologie der längs verstreckten Folie wesentlich vom Reckverhältnis, der Temperatur der Folie im Reckspalt und der Dehngeschwindigkeit bestimmt. Die Dehngeschwindigkeit ergibt sich aus dem Reckverhältnis, der Länge des Reckspalts und der Foliengeschwindigkeit. Abhängig von Recktemperatur und Reckgeschwindigkeit setzt im

Einspalt-Reckverfahren ab einem Reckverhältnis von etwa 2,3 spannungsinduzierte Kristallisation ein. In der längs verreckten Folie kann der Volumenanteil der spannungsinduzierten Kristallite, deren vorrangige c-Achsenorientierung parallel zur Folienaufrichtung liegt [40], bis zu 20 Prozent betragen. Ab Reckverhältnissen von etwa 3,5 richten sich die Benzolringebenen zunehmend parallel zur Folienebene aus [13][33] und es ergibt sich die von Heffelfinger [18] beschriebene uniplanar-axiale Orientierung. Im sequentiellen Reckprozess erfolgt anschließend an die Längsreckung in einer beheizten Kammer die Verreckung senkrecht zur Folienaufrichtung. Die beheizte Kammer wird im Folgenden entsprechend dem technischen Sprachgebrauch als „Querreckofen“ bezeichnet. Die fibrillaren Kristallite werden dort teilweise umorientiert [13][40], zum Teil aber auch aufgebrochen, woraus dann neue Kristallite mit c-Achsenorientierung senkrecht zur Folienaufrichtung entstehen [33]. Zum Ende der Querreckung ist der Kristallinitätsanteil um weitere fünf Prozent angestiegen und die Vorzugsorientierungen der kristallinen und nichtkristallinen Bereiche liegen vorrangig parallel zur zweiten Reckrichtung. Trotzdem sind noch kristalline Bereiche mit c-Achsenorientierung in Folienaufrichtung vorhanden, wodurch sich in der Folie eine biaxiale Orientierung einstellt. Zum Abbau eingefrorener Spannungen und zur thermischen Stabilisierung wird die Folie anschließend thermofixiert. Dabei ist die Folie weiterhin in den seitlich laufenden Kluppen eingespannt und wird in einer oder mehreren Temperzonen des Querreckofens auf Temperaturen über 200°C erhitzt. Knapp unter der Schmelztemperatur verschmelzen und wachsen fibrillare Kristallite zu lamellaren Strukturen, zusätzlich relaxieren in diesem Prozessabschnitt unter Spannung stehende trans-Molekülketten in nichtkristallinen Bereichen und ordnen sich an bestehende kristalline Bereiche an [33]. Der volumetrische Kristallinitätsanteil in der Folie steigt während des Temperns um weitere 20 bis 25 Prozent und beträgt in der biaxial verreckten und getemperten Endfolie etwa 45 bis 50 Prozent. Dadurch erfolgt eine substantielle Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der thermischen Dimensionsstabilität [40]. Zum weiteren Abbau von Spannungen in der Folie kann in den Temperzonen des Querreckofens eine Relaxierung in Querrichtung durch seitliches Zusammenfahren der Kluppenbahnen durchgeführt werden. Dabei können in Querrichtung orientierte amorphe trans-Molekülketten relaxieren, wodurch der Schrumpf der Folie weiter abgebaut wird. Der Längsschrumpf kann ausschließlich durch die Thermofixierung in der Temperzone des Querreckofens verringert werden, da eine Relaxierung der Folienbahn in Längsrichtung im sequentiellen Reckprozess nicht möglich ist.

Die Höhe der mechanischen Eigenschaften in Längsrichtung der sequentiell biaxial verreckten Folienbahnen ist wesentlich vom Orientierungsgrad der längs verreckten Folie abhängig: bei zu geringem Orientierungsgrad in der längs verreckten Folie werden auch in der sequentiell biaxial verreckten Folienbahn keine ausreichenden mechanischen Eigenschaften in Längsrichtung erreicht.

Von Chang et al. [33] wurde die Morphologie sequentiell biaxial verreckter Folien analysiert. Die Untersuchungen zeigten, dass unmittelbar nach der zweiten Verreckung zwei Kristallitpopulationen vorliegen, deren c-Achsen in Richtung der ersten bzw. zweiten Verreckrichtung orientiert sind. Bei Querreckverhältnissen gleich oder größer dem Längsreckverhältnis sind in der verreckten Folie sowohl die kristallinen als auch die amorphen Bereiche – und damit auch die Bruttoorientierung als vektorielle Summe der amorphen und kristallinen Orientierung – vorrangig in Richtung der zweiten Verreckung orientiert. Obwohl die längs orientierte Kristallitpopulation mit steigendem Querreckverhältnis wieder abnimmt, ist sie in der biaxial verreckten Folie im Vergleich zur Vorfolie deutlich angestiegen. Die nach der zweiten Verreckung in Längs- und Querrichtung vorliegenden fibrillaren Kristallitstrukturen wirken bei der thermischen Kristallisation während des Temperns als Kristallisationskeime. Ab Tempertemperaturen über 180°C findet eine Umwandlung

der Kristallitfibrillen in lamellare Strukturen statt, bestehende Kristallite verschmelzen und wachsen vor allem senkrecht zur bestehenden c-Achsenorientierung und in Dickenrichtung.

Gohil [41] beschreibt anhand sequentiell biaxial verstreckter Folien die Abfolge der Umorientierung der amorphen und kristallinen Bereiche während der Querverstreckung. Mit steigender Querverstreckung von 3,5-fach längs verstreckten PET-Folien werden zunächst die kristallinen Bereiche umorientiert und beim Querreckverhältnis von 2,3 eine isotrope kristalline Orientierung in der Folienebene erreicht. Bei der weiteren Erhöhung des Querreckverhältnisses auf 2,75 stellt sich eine isotrope Bruttoorientierung in der Folienebene ein, bevor beim Querreckverhältnis von 3,0 auch die amorphen Bereiche einen isotropen Orientierungszustand zeigen. Noch vor dem Erreichen ausgeglichener Längs- und Querreckverhältnisse liegen die kristallinen und amorphen Bereiche in der Folienebene überwiegend in Richtung der zweiten Verstreckung orientiert.

Kim et al. [45] untersuchten die Veränderung der Hauptorientierungsrichtungen der kristallinen und der amorphen Bereiche entlang der Arbeitsbreite einer sequentiell biaxial verstreckten Folienbahn. Sie zeigten, dass sich zwischen der amorphen Hauptorientierungsrichtung und der Querrichtung der Folienbahn ein größerer Winkel einstellte als zwischen der kristallinen Hauptorientierungsrichtung und der Querrichtung. Diese Beobachtung wurde damit begründet, dass im sequentiellen Reckprozess die kristallinen Bereiche während der Querverstreckung leichter und schneller die Richtung der zweiten Verstreckung annehmen als die amorphen Bereiche.

3.2.2 Simultan biaxiale Verstreckung

Beim simultan biaxialen Reckverfahren wird der extrudierte, abgekühlte Vorfilm im unverstreckten Zustand in den Reckofen geführt und anschließend verstreckt. Möglich wird dies z.B. durch die LISIM®-Technologie, bei der die Kluppen mit Permanentmagneten bestückt sind und auf Linearmotoren in Folienufrichtung beschleunigt werden. Der Ofen, in dem die simultane Verstreckung durchgeführt wird, wird in der Folge als LISIM®-Ofen bezeichnet (im Unterschied zum „Querreckofen“ bei der sequentiell biaxialen Verstreckung).

Eine „echt simultane“ Verstreckung liegt nur dann vor, wenn die Verstreckung in Längs- und Querrichtung gleichzeitig, mit gleicher Dehngeschwindigkeit und gleichem Reckverhältnis erfolgt. Theoretisch kann nur durch echt simultane Verstreckung eine in allen Folieneigenschaften isotrope Folie hergestellt werden. Erfolgt die Verstreckung nur zum Teil gleichzeitig oder zu unterschiedlichen Reckverhältnissen in Längs- und Querrichtung, spricht man von einer pseudo simultanen Verstreckung. Mit der pseudo simultan biaxialen oder sequentiell biaxialen Verstreckung kann keine in allen Eigenschaften isotrope Folie hergestellt werden. [41]

Die morphologischen und strukturellen Veränderungen beim Tempern simultan verstreckter Folien sind vergleichbar zur Thermofixierung sequentiell verstreckter Folienbahnen. Die mechanischen Eigenschaften werden durch das Tempern verbessert und der Schrumpfung minimiert.

Wie auch beim sequentiellen Reckprozess kann beim simultanen Reckprozess in den Temperzonen des LISIM-Ofens die Folienbahn durch seitliches Zusammenfahren der Kluppenbahnen eine Relaxierung in Querrichtung durchgeführt werden. Ein wesentlicher Unterschied zur sequentiellen Verstreckung besteht aber darin, dass beim Simultan-Reckverfahren zusätzlich eine Relaxierung der Folienbahn in Folienufrichtung durchgeführt werden kann. Die auf Linearmotoren geführten Kluppen verringern dazu in der Temperzone ihre Geschwindigkeit, wodurch sich eine Verringerung des Längsreckverhältnisses ergibt und ein Teil der unter Spannung stehenden längs orientierten trans-Molekülketten relaxieren kann. Damit besteht beim Simultan-Reckverfahren neben der Erhöhung der Tempertemperatur eine zweite Möglichkeit zur Reduzierung des Schrumpfs in Längsrichtung.

3.3 Geometrisches Bowing und molekularer Orientierungswinkel in biaxial verstreckten Folienbahnen

Zusätzlich zu dem in den vorigen Kapiteln beschriebenen molekularen Orientierungsprozess treten bei der Verstreckung kontinuierlicher Folienbahnen Abweichungen entlang der Arbeitsbreite auf. Eine dieser Abweichungen wird als *geometrisches Bowing* bezeichnet (Abbildung 4 links). Darunter versteht man die Auslenkung einer vor dem Querreckofen (im sequentiellen Reckprozess) bzw. vor dem LISIM-Ofen (im simultanen Reckprozess) parallel zur Querrichtung auf die Folie aufgetragenen Linie. Wie auch in der schematischen Darstellung in Abbildung 4 angedeutet wird, entsteht das geometrische Bowing vorrangig in den heißeren Temperzonen (Zone 5 bis Zone 9 in Abbildung 4) auf Grund von parallel zur Folienlaufrichtung relaxierenden Molekülketten in den nichtkristallinen Bereichen. [42][43][44]

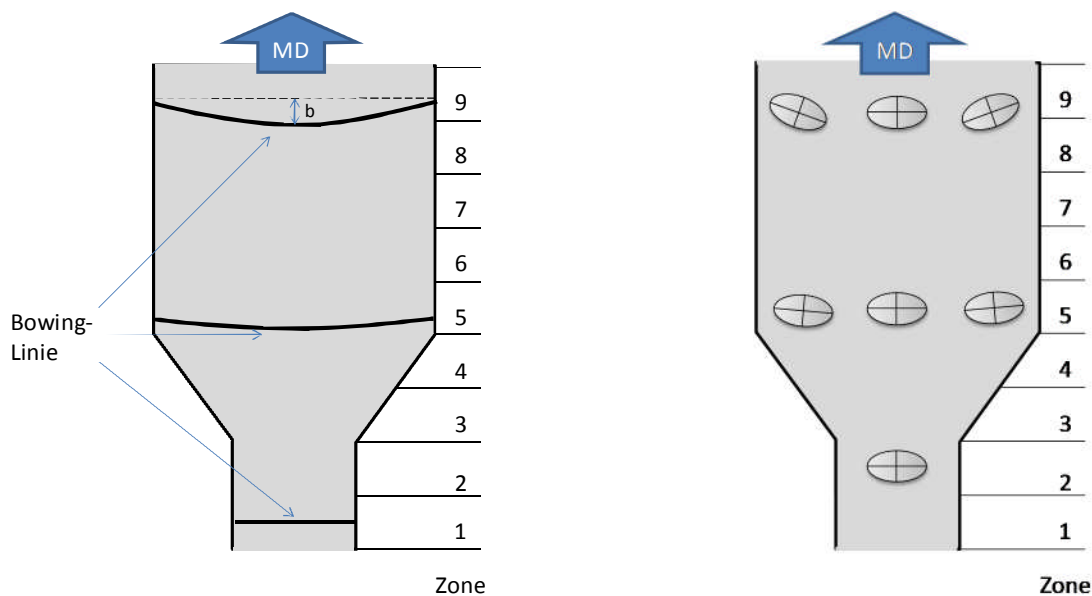


Abbildung 4: Schematische Darstellung des geometrischen Bowings (links) und des Verlaufs der Bruttoorientierungsrichtung entlang der Arbeitsbreite (rechts).

Von Folienbahnen mit hohem geometrischem Bowing kann für Anwendungen, bei denen die Isotropie bestimmter Folieneigenschaften (z.B. Elastizitätsmodul oder Zugfestigkeit) in der Folienebene gefordert wird, oft nur ein Ausschnitt um die Mittenposition der Folienbahn verwendet werden. Die Folieneigenschaften zeigen auf Grund der geometrischen Auslenkung eine systematische Inhomogenität entlang der Arbeitsbreite und in den Randbereichen eine verstärkte Anisotropie, wodurch die Randbereiche nur noch für qualitativ weniger anspruchsvolle Einsatzgebiete verwendet werden können. Die Optimierung der Verfahrensparameter und eine damit einhergehende Verringerung des geometrischen Bowings können dazu führen, dass der Anteil des qualitativ minderwertigen Randbereichs reduziert wird.

Dabei kann die Verringerung des geometrischen Bowings zwar als Indikator für die Verbesserung der Qualität der Endfolie herangezogen werden, trotzdem lässt das geometrische Bowing keine Aussage über Absolutwerte der Folieneigenschaften oder deren Anisotropie zu. Ein weiterer Nachteil der Verwendung des geometrischen Bowings zur Beurteilung der Qualität der Folienbahnen ist, dass die Messung des geometrischen Bowings stets

nur am Ende einer Folienrolle durchgeführt werden kann. Veränderungen, die während der Herstellung der Folienrolle auftreten, bleiben dadurch unerkannt.

Eine weitere Abweichung bzw. Inhomogenität entlang der Arbeitsbreite zeigt der Verlauf der Bruttoorientierungsrichtung biaxial ver Streckter Folienbahnen. Yamada bezeichnet den Effekt der veränderlichen Bruttoorientierungsrichtung entlang der Arbeitsbreite als *charakteristisches Bowing* [42][43][44]. Die *Bruttoorientierungsrichtung* (auch: „*Hauptorientierungsrichtung*“) beschreibt die Richtung der statistisch wahrscheinlichsten Orientierung der Gesamtheit der Molekülketten in der Folienebene. Parallel zur Bruttoorientierungsrichtung ist auch der maximale Brechungsindex in der Folienebene zu finden (siehe auch Kap. 3.4). Eine anschauliche Vorstellung von der Lage des größten und kleinsten Brechungsindex in der Folienebene bekommt man durch die Darstellung der Indexellipse. Die lange Halbachse der Indexellipse liegt parallel zum größten, die kurze Halbachse parallel zum kleinsten Brechungsindex in der Folienebene (Abbildung 4 rechts und Abbildung 5). Messtechnisch kann man diese Richtung mit einem Polarimeter als Winkel zwischen der Richtung des größten Brechungsindex und der Querrichtung der Folienbahn in der Folienebene erfassen. Dieser Winkel wird in der vorliegenden Arbeit als molekularer Orientierungswinkel bezeichnet, das zugehörige Koordinatensystem ist in Abbildung 9 auf S.38 zu sehen.

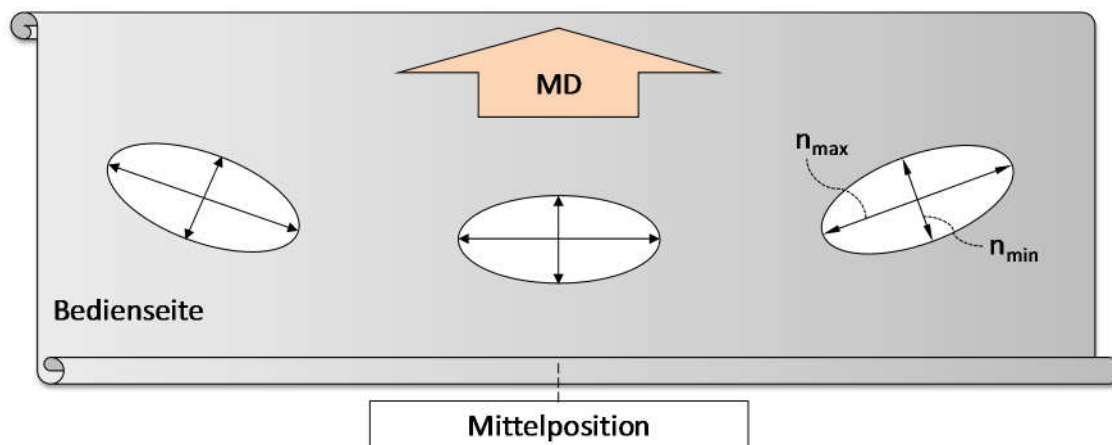


Abbildung 5: Qualitative Lage der Indexellipse entlang der Arbeitsbreite der Folien aus Abbildung 20.

3.4 Beziehungen zwischen Molekülorientierung und makroskopischen Eigenschaften von PET-Folien

Die Zusammenhänge zwischen dem Orientierungszustand von Polymeren und den Herstellungsbedingungen einerseits sowie den daraus resultierenden Eigenschaften andererseits wurden auf Grund der technischen Bedeutung der Orientierung von Kunststoffen bereits zahlreichen wissenschaftlichen Untersuchungen unterzogen. Verglichen mit amorphen Kunststoffen ist der Zusammenhang zwischen dem Orientierungszustand und den makroskopischen Eigenschaften in teilkristallinen Kunststoffen weitaus komplexer, da hier die kristalline und nichtkristalline Phase teilweise unabhängig voneinander orientiert sind und einen unterschiedlichen Beitrag zur resultierenden Eigenschaft beitragen können [46][47].

Möglichkeiten zur Beeinflussung der Höhe und Richtung des Orientierungsgrades von PET-Folien durch die Parameter des Reckprozesses wurden bereits im Kapitel 3.1 erläutert. Im folgenden Abschnitt wird näher auf den

Zusammenhang zwischen dem Orientierungszustand und den physikalischen Eigenschaften in orientierten Polymeren eingegangen.

Da man in Polymeren stets von einer zumindest geringen Anisotropie des Brechungsindex ausgehen kann, verhält sich die Doppelbrechung proportional zur Differenz der entsprechenden Polarisierbarkeiten, so dass auch die Doppelbrechung als Tensorgröße zur Berechnung der Orientierungsverteilungsfunktionen und damit zur Beschreibung des Orientierungszustandes herangezogen werden kann [48]. Die Polarisierbarkeit $\vec{\alpha}$ verknüpft das Dipolmoment $\vec{\mu}$ mit dem elektrischen Feld \vec{E} :

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\alpha}\vec{E}(t) . \quad \text{Gl. 6}$$

Wird der Polarisierbarkeitstensor auf die Hauptachsen der Probe transformiert, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} . \quad \text{Gl. 7}$$

Die Polarisierbarkeit ist über die Clausius-Mossotti-Gleichung mit dem Brechungsindex verknüpft [49]:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M_m}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3 \epsilon_0} . \quad \text{Gl. 8}$$

Dabei stellt n den Realteil des Brechungsindex, M_m die molare Masse, ρ die Dichte, N_A die Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), α die Elektronen-Polarisierbarkeit und ϵ_0 die Permittivität im Vakuum ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$) dar. Der anisotrope Brechungsindex einer Polymerprobe ist also unmittelbar mit der Orientierung der Molekülketten verknüpft. In Polymeren mit biaxialer Textur, wie sie z.B. in biaxial verstreckten Folien vorliegen, ist der Zusammenhang zwischen den Brechungsindizes und dem Polarisierbarkeitstensor komplexer [19]. Ein Grund hierfür ist, dass die Hauptrichtungen des Polarisierbarkeitstensors nicht mit dem gewählten Probenkoordinatensystem übereinstimmen müssen. Die Herleitung der makroskopischen Polarisierbarkeit aus den Polarisierbarkeiten der Kettenelemente von PET ist bei Jungnickel [50] nachzulesen.

Bei teilkristallinen Materialien resultiert der Brechungsindex aus der Bruttoorientierung der Molekülketten in den amorphen und kristallinen Bereichen. Molekülketten in orientierten kristallinen Bereichen wirken sich im Vergleich zu orientierten Molekülketten in nichtkristallinen Bereichen lediglich durch ihre höhere Packungsdichte der polarisierbaren Einheiten stärker auf den Brechungsindex aus [49].

Die mechanischen Eigenschaften von orientierten Polymeren werden von deren letztendlichen Orientierungszustand bestimmt und nicht von den Verarbeitungsparametern, die zu diesem Zustand führten [21]. Gohil [41] [51] zeigte, dass die Orientierungsanisotropie der amorphen Bereiche biaxial verstreckter Folien mit einer isotropen Bruchdehnung und Zugfestigkeit einhergeht, während ein isotroper Elastizitätsmodul nur bei einer isotropen Bruttoorientierung der kristallinen und nichtkristallinen Bereiche zu erreichen ist.

Der unterschiedliche Verlauf der Graphen der Spannungs-Dehnungs-Diagramme von parallel bzw. senkrecht zur Richtung der Bruttoorientierung getesteter Folienproben wurde u.a. von Blumentritt [40] analysiert. Parallel zur Bruttoorientierungsrichtung getestete Proben zeigten maximale Werte für den Elastizitätsmodul und die Reißfestigkeit bzw. ein Minimum für die Bruchdehnung und den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Untersuchungen [36] zum Kriechverhalten von amorphen und teilkristallinen orientierten PET-Folien zeigten, dass das vom Elastizitätsmodul der Polymerproben geprägte Kurzzeitverhalten im Kriechversuch unabhängig vom Kristallinitätsgrad verläuft. Ebenso sind demnach die mechanischen Eigenschaften in teilkristallinen Materialien bei niedrigen Kristallinitätsanteilen fast ausschließlich vom Orientierungszustand der nichtkristallinen Bereiche abhängig. Slusallek und Zachmann [52] untersuchten das mechanische Verhalten von Proben mit unterschiedlicher thermischer Vorgeschichte beim anschließenden Verstrecken und Tempern. Sie stellten fest, dass der Einfluss thermischer Kristallisation auf den Elastizitätsmodul von unverstreckten Vorfolien gering ist, während der Einfluss der Verstreckung auf die mechanischen Eigenschaften wesentlich ist. Das mechanische Verhalten hochpolymerer Stoffe wie PET erklären sie anhand dreier unterschiedlicher Ursachen für auftretende Kräfte bei der Verformung unterhalb der Glasübergangstemperatur (siehe dazu auch Kapitel 3.1):

1. Änderung von Valenzabständen
2. Änderung von Valenzwinkeln
3. Änderung der zwischenmolekularen Abstände

Die zur Änderung der Valenzabstände benötigte Kraft beträgt etwa das Zehnfache der Kraft, die zur Änderung der Valenzwinkel nötig ist. Die zur Änderung von Valenzwinkeln benötigte Kraft ist wiederum etwa zehnmal höher als die Kraft, die zur Änderung der zwischenmolekularen Abstände benötigt wird.

Die Art und Perfektion der Kristallite, die Anzahl und Richtung der trans-gauche-Isomerisation in den amorphen Bereichen und der Kristallinitätsanteil wurden von Heffelfinger und Schmidt [13] als die wesentlichen Einflussfaktoren auf die resultierenden Eigenschaften orientierter Folien genannt.

Die Menge an trans-Strukturen in den amorphen Bereichen bei bekanntem Kristallinitätsgrad ist ein Maß dafür, unter welchem Zwang die amorphen Regionen des Polymers stehen. Nach Heffelfinger und Schmidt [13] steht der Anteil an trans-Strukturen in der Folie in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Elastizitätsmodul, der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung.

Auch der Schrumpf der biaxial verstreckten PET-Folien ist unmittelbar von der Struktur, der Morphologie und der Orientierung der einzelnen Phasen im teilkristallinen Polymerwerkstoff abhängig. Grundsätzlich bewirkt die Verstreckung von PET-Folien bei hohen Reckgeschwindigkeiten und Temperaturen knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur einen hohen elastischen und einen geringen plastischen Verformungsanteil. Die gestreckten, abgewickelten Ketten in trans-Konformation bewirken unmittelbar nach der Verstreckung Rückstellkräfte, die nur durch eine schnelle Abkühlung des Polymers nach der Verstreckung auf Temperaturen unterhalb des Glasübergangs eingefroren werden können. Bei einer erneuten Erwärmung des verstreckten und orientierten Polymers über die Glastemperatur werden die Rückstellkräfte frei und die Folie bzw. die Faser schrumpft. Im Fall der teilkristallinen Polymere wird der Schrumpf durch die in der amorphen Matrix eingebetteten Kristallite teilweise blockiert [35]. Die unter Spannung stehenden trans-Moleküle der amorphen Bereiche bestimmen den potentiell in der Folie vorhandenen Schrumpf. Der kristalline Anteil bestimmt dagegen, welcher Anteil an Schrumpf bei einer bestimmten Temperatur über dem Glasübergangsbereich tatsächlich frei werden kann. Hier spielt auch die Größe der Kristallite eine Rolle, da die Beweglichkeit der kristallinen Bereiche und des molekularen Netzwerks mit zunehmender Größe der eingebetteten Kristallite abnimmt. Auf Grund der zunehmenden Mobilität der kristallinen Bereiche mit steigender Temperatur hängt der Schrumpf von teilkristallinen Polymeren stark von der Temperatur ab, bei der die Folie im Schrumpfversuch frei getempert wird. Der Schrumpf der Folie ist also nicht nur von der molekularen Orientierung, sondern auch von den auf die Moleküle ausgeübten Zwängen abhängig [41].

Auch der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient ist unmittelbar mit der Molekülorientierung verknüpft: Die senkrecht zur Kettenachse wirkenden Van-der-Waals-Bindungen führen zu einem etwa 100-fach größeren linearen Ausdehnungskoeffizienten als die parallel zur Kettenachse wirkenden Hauptvalenz-Bindungen [54]. Messungen zur Anisotropie des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in der Folienebene wurden u.a. von Blumentritt [40] durchgeführt und beschrieben.

3.5 Überblick über die Messverfahren zur Charakterisierung von Orientierung und Morphologie verstreckter PET-Folien

3.5.1 Polarimetrie

Polarisation elektromagnetischer Wellen

Der Realteil des elektrischen Feldes einer sich in Richtung z ausbreitenden monochromatischen Lichtwelle besitzt entlang der x - und y -Achse folgende Komponenten:

$$E_x = A_x \cos(\omega t - kz + \delta_x) \quad \text{Gl. 9}$$

$$E_y = A_y \cos(\omega t - kz + \delta_y) \quad \text{Gl. 10}$$

A_x und A_y entsprechen den Amplituden, δ_x und δ_y den Phasen und $\delta = (\delta_x - \delta_y)$ der Phasendifferenz der Teilwellen. Für die Phasen und die Phasendifferenz gilt $-\pi < \delta, \delta_x, \delta_y \leq \pi$. Zur Beschreibung des Polarisationszustands sind zwei Parameter, z.B. das Amplitudenverhältnis A_x/A_y und die Phasendifferenz δ ausreichend.

Lineare Polarisation liegt vor, wenn $\delta = 0$ oder $\delta = \pi$ ist. Die Spitze des elektrischen Feldvektors schwingt in diesem Fall in der gedachten x - y -Ebene auf einer Geraden. Der Winkel Φ , unter dem der elektrische Feldvektor in der x - y -Ebene schwingt, ist durch das Amplitudenverhältnis $\tan\Phi = A_x/A_y$ für $\delta = 0$ und $\tan\Phi = -A_y/A_x$ für $\delta = \pi$ gegeben.

Bei zirkularer Polarisation beträgt die Phasendifferenz $\delta = \pm\pi/2$, für die Amplituden gilt dann $A_x = A_y = A$. Die Spitze des elektrischen Feldvektors bewegt sich in der gedachten x - y -Ebene auf einem Kreis.

Die lineare und zirkulare Polarisation stellen lediglich Sonderfälle des allgemeinen Falles, der elliptischen Polarisation, dar. In den meisten Fällen ist die Amplitude A_x von der Amplitude A_y verschieden und die Phasendifferenz beträgt weder 0 noch $\pm\pi$. Für $\delta_x = 0$ lautet die allgemeine Form der Wellengleichungen für E_x und E_y :

$$E_x = A_x \cos(\omega t - kz) \quad \text{Gl. 11}$$

$$E_y = A_y \cos(\omega t - kz + \delta) \quad \text{Gl. 12}$$

Die Polarisationsellipse kann auch in der Form einer Ellipsengleichung in Abhängigkeit der Phasendifferenz δ dargestellt werden:

$$\left(\frac{E_x}{A_x}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{A_y}\right)^2 - 2\left(\frac{E_x}{A_x}\right)\left(\frac{E_y}{A_y}\right)\cos\delta = \sin^2\delta \quad \text{Gl. 13}$$

Optische Anisotropie, Hauptbrechungsindizes, Eigenmodes

Der Realteil der richtungsabhängigen Brechungsindizes eines optisch anisotropen, transparenten und nicht absorbierenden Probenkörpers kann als Indexellipsoid (Abbildung 6) veranschaulicht werden. Das Indexellipsoid ist definiert durch die Gleichung

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1$$

Gl. 14

Dabei sind n_x , n_y und n_z die Brechungsindizes in die Richtungen x , y und z , die wiederum ein orthogonales Probenkoordinatensystem aufspannen.

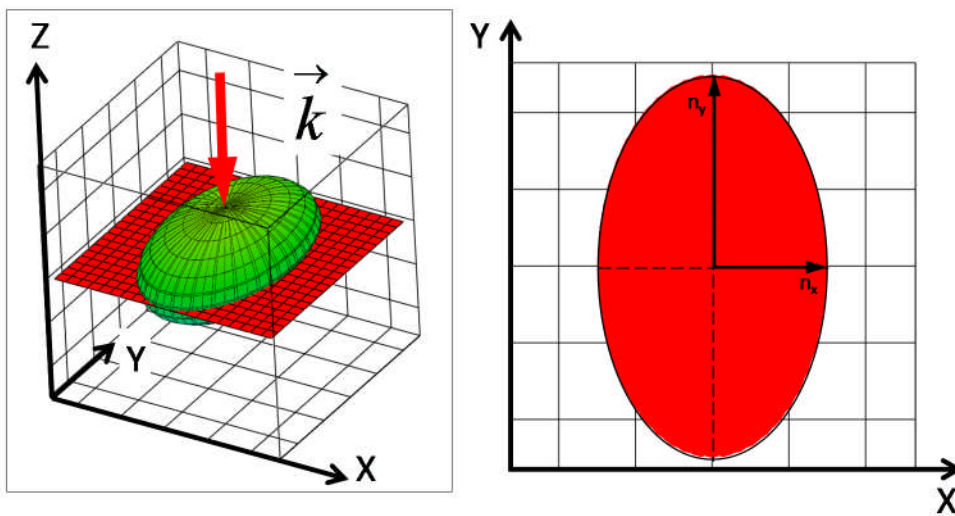


Abbildung 6: Links: Indexellipsoid mit Hauptbrechungsindizes in Richtung x , y und z und Normalenebene eines sich in z -Richtung ausbreitenden Lichtstrahls \vec{k} ; Rechts: Schnittellipse aus Indexellipsoid und Normalenebene mit den Brechungsindizes n_x und n_y in der x - y -Ebene.

Optisch anisotrope Probenkörper, die nur die Phase der Teilwellen, nicht aber deren Amplitude beeinflussen, werden auch als Verzögerungs- oder Retardationsplättchen bezeichnet. Im Gegensatz dazu werden optisch anisotrope Medien, die ausschließlich die Amplituden der Teilwellen, nicht aber deren Phase verändern, als Polarisatoren bezeichnet.

Die Brechungsindizes n_x , n_y und n_z beschreiben im Beispiel von Abbildung 6 die Hauptbrechungsindizes des Probenkörpers:

- n_y größter Brechungsindex des Indexellipsoids
- n_z kleinster Brechungsindex des Indexellipsoids
- n_x Brechungsindex in Normalenrichtung zur Ebene des kleinsten und größten Brechungsindex

Die Richtungen der Hauptbrechungsindizes im anisotropen Probenkörper werden als Eigenmodi bezeichnet. Linear polarisierte Lichtwellen, deren elektrischer Feldvektor parallel zu den Eigenmodi oszilliert, erfahren keine Änderung ihres Polarisationszustandes.

Die optische Achse eines anisotropen Mediums ist definiert als diejenige Richtung im Probenkörper, in der sich eine Lichtwelle unabhängig von dessen Polarisationszustand ausbreiten kann, ohne eine Polarisationsänderung zu erfahren. Für diese Ausbreitungsrichtung beschreibt die Schnittfläche aus der Normalenebene des Wellenvektors und dem Indexellipsoid einen Kreis – der Brechungsindex in der Schnittebene ist isotrop. Für optisch anisotrope Medien mit $n_x = n_y \neq n_z$ oder $n_x \neq n_y = n_z$ oder $n_x = n_z \neq n_y$ existiert im Medium eine optische Achse, deren Richtung parallel zur Flächennormalen der von den beiden gleich großen Brechungsindizes aufgespannten Ebene. Sie werden auch als uniaxiale Medien bezeichnet. Biaxiale Medien mit $n_y \neq n_x \neq n_z$ besitzen zwei optische Achsen. Gilt für die Brechungsindizes z.B. $n_y > n_x > n_z$, dann berechnet sich der Winkel der optischen Achsen wie folgt:

$$\tan \nu = \frac{n_y}{n_z} \left(\frac{n_x^2 - n_z^2}{n_y^2 - n_x^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 15}$$

Die beiden optischen Achsen liegen in diesem Fall in der y-z Ebene, der Winkel ν wird von den optischen Achsen und der Richtung des maximalen Brechungsindex n_y eingeschlossen.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v der Lichtwelle \vec{E} bzw. dessen Teilwellen E_x und E_y in Richtung z ist über $n_i = c / v_i$ (mit $i = x, y$) mit den richtungsabhängigen Brechungsindizes verknüpft. Dabei entspricht n dem Brechungsindex, c der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und v der Lichtgeschwindigkeit im Probenkörper. Die Richtung des größten Brechungsindex der Schnittellipse in der Normalenebene zur Ausbreitungsrichtung der Lichtwelle wird deshalb auch als langsame Achse, die Orthogonale dazu in der Normalenebene wird als schnelle Achse bezeichnet. In Abbildung 6 entspricht die Richtung von n_y der langsamen und die Richtung von n_x der schnellen Achse.

Die unterschiedliche Phasengeschwindigkeit v_i der beiden Teilwellen \vec{E}_x und \vec{E}_y im Probenkörper führt im anisotropen Medium zur Phasenverschiebung δ :

$$\delta \frac{2\pi}{\lambda} = (n_y - n_x)d \quad \text{Gl. 16}$$

λ entspricht der Wellenlänge des monochromatischen Lichtstrahls und d der zurückgelegten Strecke der Teilwellen im Medium.

Der Term $\left(\delta \frac{2\pi}{\lambda} \right)$ wird auch als Retardation R bezeichnet, $(n_y - n_x)$ beschreibt eine der drei Hauptdoppelbrechungen des Probenkörpers. Die beiden weiteren Hauptdoppelbrechungen sind:

$$n_x - n_z \quad \text{und} \quad \text{Gl. 17}$$

$$n_y - n_z \quad \text{Gl. 18}$$

Wird z.B. mit dem Verfahren nach de Sénarmont [55] die Retardation eines senkrecht und eines schräg in eine Probe einfallenden Lichtstrahls gemessen, dann können daraus die drei Hauptbrechungsindizes des Probenkörpers berechnet werden. Voraussetzung hierfür ist, dass der mittlere Brechungsindex

$$\bar{n} = \frac{1}{3}(n_x + n_y + n_z) \quad \text{Gl. 19}$$

des Probenkörpers bekannt ist und die Verkippung des zweiten Messstrahls in der Ebene der Hauptachsen des Probenkoordinatensystems vorgenommen wird.

Die drei Orientierungsfunktionen einer anisotropen Probe können aus den Hauptdoppelbrechungen $(n_x - n_y)$, $(n_y - n_z)$ und $(n_x - n_z)$ unter Kenntnis der Doppelbrechung Δn_{max} einer theoretisch vollständig orientierten Probe wie folgt berechnet werden:

$$f_{or}^{xy} = \frac{n_x - n_y}{\Delta n_{max}} \quad \text{Gl. 20}$$

$$f_{or}^{yz} = \frac{n_y - n_z}{\Delta n_{max}} \quad \text{Gl. 21}$$

$$f_{or}^{xz} = \frac{n_x - n_z}{\Delta n_{max}} \quad \text{Gl. 22}$$

Die Doppelbrechung Δn für teilkristalline Polymere wie PET setzt sich aus der Summe der Doppelbrechung des amorphen und des kristallinen Bereichs Δn_a und Δn_k sowie der Formdoppelbrechung Δn_f zusammen:

$$\Delta n = (1 - V_C) f_{or}^{am} \Delta n_a + V_C f_{or}^{kr} \Delta n_k + \Delta n_f \quad \text{Gl. 23}$$

V_C entspricht dem volumetrischen Kristallinitätsanteil der Probe, die Formdoppelbrechung Δn_f entsteht durch die Störung des elektrischen Feldes an den Phasengrenzen [47]. Die obige Mischungsregel kann zur Berechnung der Orientierungsfunktionen für den amorphen und den kristallinen Bereich teilkristalliner Polymere nur dann herangezogen werden, wenn die Formdoppelbrechung vernachlässigt werden darf. Dies ist aber in der Regel zulässig [56].

Polarimetrie, Stokes- und Müller-Formalismus

Die Wissenschaft der Polarisationsmessung elektromagnetischer Wellen wird als Polarimetrie bezeichnet. Ein Polarimeter eignet sich zur Bestimmung der Polarisations-eigenschaften von Lichtstrahlen oder Probekörpern. Polarimeter zur Messung der Polarisations-eigenschaften von Lichtstrahlen analysieren ausschließlich den einfallenden Lichtstrahl. Polarimeter zur Bestimmung der Polarisations-eigenschaften von Probekörpern ermitteln den Zusammenhang zwischen dem Polarisationszustand des einfallenden und des austretenden Lichtstrahls und erlauben Rückschlüsse auf die polarisations-ändernden Eigenschaften des Probekörpers. Man spricht von einem *vollständigen* Polarimeter, wenn der Stokes-Vektor, der den Polarisationszustand des Lichtstrahls vollständig beschreibt, aus den Messwerten hervorgeht. Andernfalls wird das Polarimeter als *unvollständig* bezeichnet [57]. Der Aufbau eines vollständigen Polarimeters mit zwei rotierenden Verzögerungsplättchen ist in Abbildung 7 zu sehen.

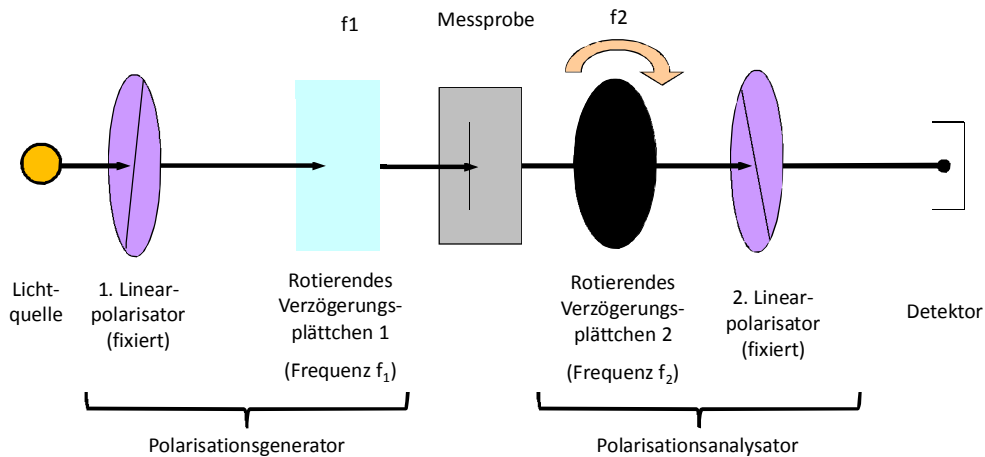


Abbildung 7: Aufbau eines vollständigen Polarimeters mit rotierenden Verzögerungsplättchen.

Unpolarisiertes Licht einer monochromatischen Lichtquelle wird im Polarisationsgenerator von einem Linearpolarisator linear polarisiert. Ein mit der Frequenz f_1 rotierendes Verzögerungsplättchen führt zu einem alternierenden Polarisationszustand des Lichtstrahls, der anschließend von der Messprobe transmittiert wird. Nach der Messprobe wird der Lichtstrahl im Polarisationsanalysator von einem mit der Frequenz f_2 rotierenden Verzögerungsplättchen transmittiert. Die Frequenz f_2 beträgt beispielsweise das 5-fache der Frequenz f_1 , die Phasenverschiebung der Verzögerungsplättchen beträgt $1/4$ oder $1/3$ der verwendeten Wellenlänge [57]. Anschließend wird der Lichtstrahl erneut von einem Linearpolarisator transmittiert bevor ein Sensor die Lichtintensität detektiert. Der Stokes-Vektor ist definiert durch

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_H + I_V \\ I_H - I_V \\ I_{45} - I_{135} \\ I_R - I_L \end{bmatrix} \quad \text{Gl. 24}$$

und ergibt sich aus der Messung der Strahlungsintensitäten, die folgende sechs ideale Polarisatoren transmittieren:

- I_H Intensität nach Linearpolarisator mit horizontaler Transmissionsrichtung (0°)
- I_V Intensität nach Linearpolarisator mit vertikaler Transmissionsrichtung (90°)
- I_{45} Intensität nach Linearpolarisator mit Transmissionsrichtung unter 45°
- I_{135} Intensität nach Linearpolarisator mit Transmissionsrichtung unter 135°
- I_R Intensität nach rechtsdrehendem Zirkularpolarisator
- I_L Intensität nach linksdrehendem Zirkularpolarisator

Die Müller-Matrix eines Probenkörpers ist definiert durch eine 4×4 Matrix, die den Stokes-Vektor S des einfallenden Lichtstrahls in den Stokes-Vektor S' des austretenden Lichtstrahls transformiert:

$$S' = \begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = MS = \begin{bmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \quad \text{Gl. 25}$$

Am Beispiel des vollständigen Polarimeters mit zwei rotierenden Verzögerungsplättchen entspricht die Dauer einer Messsequenz der Zeit, die das langsamer rotierende Verzögerungsplättchen für eine vollständige Umdrehung benötigt. Während dieser Messsequenz werden Q Messungen mit dem Index $q = 0, 1, \dots, Q-1$ durchgeführt, aus denen die Elemente $m_{00}, m_{01}, \dots, m_{33}$ der Müller-Matrix berechnet werden.

Für die q -te Messung wird im Polarisationsgenerator ein Lichtstrahl mit dem Stokes-Vektor S_q generiert. Nach dem Probenkörper besitzt der Lichtstrahl einen Polarisationszustand, der durch den Analysatorvektor

$$A_q^T = [a_{q,0} \ a_{q,1} \ a_{q,2} \ a_{q,3}]$$

Gl. 26

beschrieben wird. Die gemessene Lichtintensität P_q ergibt sich aus dem Produkt des transponierten Analysatorvektors A_q^T , der Müller-Matrix M und dem Stokes-Vektor S_q . Zur rechnerischen Ermittlung der 16 Elemente der Müller-Matrix wird für die q -te Messung der Vektor W_q mit $w_{q,jk} = a_{qj} s_{qk}$ eingeführt, zudem wird die Müller-Matrix als 16 x 1 Müller-Vektor $\vec{M}^T = [m_{00}, m_{01}, m_{02}, m_{03}, m_{10}, \dots, m_{33}]$ formuliert. Die folgende Gleichung verknüpft den Messvektor P mit dem Müller-Vektor:

$$P = W\vec{M} = \begin{bmatrix} P_0 \\ P_1 \\ \vdots \\ P_{Q-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w_{00} & w_{01} & \dots & w_{03} \\ w_{10} & w_{11} & \dots & w_{13} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ w_{30} & w_{31} & \dots & w_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_{00} \\ m_{01} \\ \vdots \\ m_{33} \end{bmatrix}$$

Gl. 27

Für $Q = 16$ können alle 16 Elemente der Müller-Matrix über die Gleichung

$$\vec{M} = W^{-1}P$$

Gl. 28

berechnet werden. Die Müller Matrix des Retarders M_R ist gegeben durch:

$$M_R = \begin{bmatrix} 1 & \vec{0}^T \\ \vec{0} & m_R \end{bmatrix}$$

Gl. 29

Die Retardation R berechnet man wie folgt:

$$R = \cos^{-1} \left[\frac{\text{Spur}(M_R)}{2} - 1 \right]$$

Gl. 30

Zur Berechnung der schnellen Achse der doppelbrechenden Probe benötigt man zunächst die Komponenten a_i des Stokes-Vektors:

$$a_i = \frac{1}{2 \sin R} \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} (m_R)_{jk}$$

Gl. 31

Das Levi-Civita Permutationssymbol ϵ_{ijk} hat den Wert 1, falls (i, j, k) entweder (1, 2, 3) oder eine gerade Permutation von (1, 2, 3) ist, den Wert -1, falls (i, j, k) eine ungerade Permutation von (1,2,3) ist und den Wert 0, falls mindestens zwei Indizes übereinstimmen.

Aus dem genormten Stokes-Vektor $(1, a_1, a_2, a_3)^T$ kann der Winkel zwischen der Horizontalen und der schnellen Achse berechnet werden:

$$\alpha = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{a_2}{a_1}\right)$$

Gl. 32

3.5.2 Brechungsindexmessung

Eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung der Hauptbrechungsindizes und der Hauptdoppelbrechungen anisotroper Folien bietet der Einsatz eines Abbe-Refraktometers [58].

Abbe-Refraktometer ermöglichen die unmittelbare Bestimmung des Brechungsindex aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion, die an den Grenzflächen eines Glasprismas und einer zu messenden Probe auftritt. Bei der Messung des Brechungsindex von Flüssigkeiten werden diese direkt auf die Messprismen aufgebracht. Bei der Untersuchung von Folienproben ist die Verwendung einer Immersions- oder Benetzungsflüssigkeit nötig, die ohne Lufteinschlüsse zwischen den Prismen (Mess- und Beleuchtungsprisma) des Refraktometers und der Messprobe aufgebracht wird. Der Brechungsindex der Immersionsflüssigkeit muss dabei größer sein als der Brechungsindex der zu messenden Probe.

Bei Folien mit anisotropen Brechungsindizes ist zusätzlich der Einsatz eines Linearpolarisators nötig. Dieser wird auf das Messokular aufgesetzt und mit der Durchlassrichtung parallel bzw. senkrecht zu einer der Hauptorientierungsrichtungen der Folienprobe positioniert. Die eingestellte Durchlassrichtung des Linearpolarisators bestimmt, ob einer der Hauptbrechungsindizes in der Folienebene oder der Brechungsindex in Dickenrichtung an der Skala angezeigt werden. Aus den drei Hauptbrechungsindizes ergibt sich mit Gl. 19 der Gesamtbrechungsindex.

Die Brechungsindizes stellen lediglich ein Maß für die Bruttoorientierung dar, die sich aus der Summe der Orientierung der kristallinen und der amorphen Bereiche zusammensetzt. Heffelfinger und Burton [18] zeigten, dass der Grad der Bruttoorientierung von uniaxial verstreckten PET-Folien nicht anhand der Doppelbrechung, sondern nur mit den Absolutwerten des Brechungsindex beschrieben werden kann. Dies gilt auch für biaxial verstreckte Proben.

Zur Unterscheidung der molekularen Orientierung der amorphen und der kristallinen Bereiche sind zusätzliche Analysemethoden nötig. Die Orientierung der kristallinen Bereiche kann mit Hilfe der Röntgenbeugung gemessen werden [18] [60]. Zur Bestimmung der Orientierung der amorphen Bereiche eignet sich z.B. polarisierte Fluoreszenz [59] oder polarisierte IR-Absorption [60].

3.5.3 Röntgenbeugungsmessung

Elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen 1 pm und 1 nm wird allgemein als Röntgenstrahlung bezeichnet. Röntgenstrahlung wird erzeugt, indem im Hochvakuum durch starke elektrische Gleichspannung beschleunigte Elektronenstrahlen auf eine metallische Anode auftreffen und abgebremst werden. Durch das Abbremsen der Elektronen verlieren diese einen Teil ihrer kinetischen Energie, der in Form elektromagnetischer Strahlung mit kontinuierlichem Spektrum – der Bremsstrahlung – abgegeben wird. Ein Teil der von der Kathode emittierten Elektronenstrahlung trifft dabei aber auch auf Elektronen in den inneren Schalen des Anodenmaterials. Die dadurch ionisierten inneren Elektronenschalen werden mit Elektronen aus den äußeren Schalen wieder aufgefüllt. Dabei wird die charakteristische Röntgenstrahlung des Anodenmaterials ausgesendet, deren Wellenlänge aus der Energiedifferenz der beiden Elektronenschalen hervorgeht. Springt z.B. von der L-

Schale ein Elektron in die K-Schale spricht man von der K_{α} -Strahlung, deren Wellenlänge $\lambda_{K_{\alpha}}$ nach der folgenden Gleichung berechnet wird:

$$\lambda_{K_{\alpha}} = \frac{h \cdot c_0}{\Delta W_{L-K}} \quad \text{Gl. 33}$$

Dabei entspricht h dem Planck'schen Wirkungsquantum ($6,6261 \cdot 10^{-34}$ Js), c_0 der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($2,9979 \cdot 10^8$ ms⁻¹) und ΔW_{L-K} der Energiedifferenz der L- und K- Schalen des Atoms. Elektronenübergänge von der M-Schale in die K-Schale werden als K_{β} -Strahlung bezeichnet.

Die Messung der Beugung von Röntgenstrahlung an Atomen kann zur Texturanalyse der kristallinen Bereiche teilkristalliner Polymere eingesetzt werden. Die Streuung monochromatischer Röntgenstrahlung an periodischen Gitterstrukturen, wie z.B. an den Kristalliten eines teilkristallinen Kunststoffes, führt zu Interferenzen, falls die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist:

$$2d \sin\theta = N\lambda \quad \text{Gl. 34}$$

d entspricht dabei dem Netzebenenabstand, N einer natürlichen Zahl, θ ist der halbe Winkel zwischen dem Primärstrahl und dem reflektierten Strahl und λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Die Beugung von Röntgenstrahlung an Atomen in den amorphen Bereichen führt ebenfalls zu Interferenzen in der reflektierten und detektierten Strahlung – jedoch ohne ausgeprägte Intensitätsmaxima. Die von der amorphen Matrix gebeugte und detektierte Intensität wird als amorphes Halo bezeichnet, das den unter den Bragg-Winkeln auftretenden Interferenzmaxima der kristallinen Bereiche überlagert ist.

Bei der Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlung kann zwischen der Weitwinkel- und der Kleinwinkelstreuung unterschieden werden [61].

Bei der Weitwinkelstreuung (engl.: Wide Angle X-Ray Scattering, kurz WAXS) werden Ablenkwinkel (2θ) über 16° untersucht, wodurch der atomare und molekulare Aufbau kristalliner Strukturen der Größe unter 1 nm abgebildet werden können. Die Kleinwinkelstreuung untersucht dagegen den Ablenkwinkelbereich unter 16° . Sie eignet sich zur Analyse von Strukturen bis 50 nm, wodurch z.B. die Anordnung der Kristallite oder der mittlere Abstand zweier Kristallitzentren in einem teilkristallinen Polymer bestimmt werden können [53].

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Röntgenbeugung ist die Bestimmung des Kristallinitätsanteils teilkristalliner Polymere, wie sie z.B. 1960 von Farrow und Preston [62] an PET-Fasern durchgeführt wurde (siehe hierzu auch Kapitel 3.6). Vorausgesetzt, dass jedes Atom – unabhängig davon ob es sich im kristallinen oder amorphen Bereich befindet – in gleicher Weise zur reflektierten Röntgenintensität beiträgt, kann aus dem Quotienten des Integrals der Fläche unter den kristallinen Peaks und der Gesamtfläche unter der Intensitätskurve der kristalline Gewichtsanteil der Probe ermittelt werden [63]. Um die Streuintensität der amorphen Bereiche zu ermitteln, muss das amorphe Halo an einer vollkommen amorphen Referenzprobe gemessen werden, der kristalline Anteil ergibt sich aus der Differenz des amorphen Halos und der Gesamtintensität. Eine ähnliche Methode zur Bestimmung des Kristallinitätsanteils mittels Röntgenbeugung wurde von Flores et al. [63] unter Verwendung der Streuintensitäten bei definierten Ablenkwinkeln eingesetzt.

Zur vollständigen Beschreibung der kristallinen Orientierung von PET-Folien oder Fasern mittels Röntgenbeugung ist es auf Grund der triklinen Gitterstruktur der kristallinen Bereiche im PET-Polymer nötig,

die Probe während der Messung um zwei unabhängige Achsen zu drehen [18]. Meist werden mit einzelnen, dünnen Folienschichten bei vertretbarer Beleuchtungszeit nur geringe Beugungsintensitäten detektiert. Deshalb werden i.d.R. mehrere Schichten desselben Musters übereinander geschichtet, wobei die Orientierungsrichtung der Folienschichten übereinstimmen muss. Dumbleton und Bowles [64] schlugen zur Analyse der c-Achsenorientierung der PET-Kristallite die ($\bar{1}05$)-Reflexionen vor [41] [65]. Champchesnel et al. [60] verwendeten zur Analyse der kristallinen Orientierung von sequentiell biaxial verstreckten Folien die ($\bar{1}05$)-Reflexion im Transmissionsmodus in Kombination mit der zur c-Achse und zur Benzolringebene parallelen (100)-Reflexion im Reflexionsmodus. Die Auswertung der Reflexe der ($\bar{1}05$)-Netzebenen zur Beschreibung der Orientierungsverteilung der c-Achsen in biaxial verstreckten Folienbahnen wird auch in [18] beschrieben. Auf die Bestimmung des Kristallinitätsanteils mittels Röntgenbeugung wird in Kapitel 3.6 näher eingegangen.

3.5.4 Polarisierte Infrarot-Absorptionsspektroskopie

Die Beschreibung der Theorie zur Infrarot-Absorptionsmessung und der Berechnung der molekularen Orientierung aus den Transmissions- und Absorptionsspektren erfolgte erstmals von Cunningham et al. [66] im Jahre 1974. Schwierigkeiten bei der Infrarot-Absorptionsmessung bereiten vor allem Reflexionseffekte an den Oberflächen der Folien, die im Falle eines nicht exakt senkrecht einfallenden Strahls noch verstärkt werden.

Die Intensität einer Absorptionsbande ist von der Dicke, der Dichte und der Lage des elektrischen Feldvektors relativ zum Absorptions-Dipolmoment (molekulare Orientierung) der durchstrahlten Probe abhängig.

Im spektralen Bereich zwischen 600 und 1100 cm^{-1} existieren für PET zwei Arten von Absorptionsbanden (Tabelle 1) [12]:

- (1) Banden, die zugleich von der Struktur und von der Orientierung abhängig sind und
- (2) Banden, die ausschließlich von der Orientierung der untersuchten Probe abhängig sind.

Tabelle 1: Absorptionsbande im Infrarotbereich von PET nach [12].

Struktur- und orientierungssensitive Absorptionsbande [cm^{-1}]		Orientierungssensitive Absorptionsbande [cm^{-1}]
gauche	trans	[-]
896	848	795
1042	973	875

Nach Pakhomov et al. [37] sind die trans-Konformere in Abhängigkeit ihrer Zugehörigkeit zu amorphen oder kristallinen Bereichen und die gauche-Isomere unterschiedlichen Absorptionsbanden der Vibrationen der CH₂-Gruppen des Glykolteils der Polymerkette zuzuordnen. Trans-Konformere in amorphen Bereichen absorbieren demnach bei 837 cm^{-1} , trans-Konformere in lamellenartigen kristallinen Bereichen absorbieren Infrarotstrahlung bei 853 cm^{-1} . Trans-Konformere, die in dicht gepackten Bereichen liegen und unterhalb der Glasübergangstemperatur keine azimutale Ordnungsstruktur aufweisen, jedoch bei Temperaturen oberhalb der

Glasübergangstemperatur durch einen zwischenmolekularen Mechanismus kristallisieren können, absorbieren nach Pakhomov bei 846 cm^{-1} . Molekülketten in gauche-Konformation absorbieren Infrarotstrahlung bei 898 cm^{-1} . Yoshii et al. [67] unterscheiden zusätzlich zur Konformation der PET-Monomereinheit zwischen Schwingungsmodi und den schwingenden Komponenten der Molekülkette (Tabelle 2).

Tabelle 2: Schwingungsmodi, Kettenkonformationen und Wellenzahlen nach Yoshii [67].

Schwingungsmode	Schwingende Komponente der Molekülkette	Konformation	Wellenzahl [cm^{-1}]
rocking	Methyleinheit	gauche	896
		trans	848
stretching	Ethereinheit	gauche	1042
		trans	973

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die polarisierte Infrarotabsorptionsmessung unter Verwendung eines Infrarot-Spektrometers an PET-Folien mit einer Dicken von $75\text{ }\mu\text{m}$ beispielhaft getestet. Die geringe, nicht veränderbare Intensität der Strahlungsquelle des Infrarot-Spektrometers führte allerdings dazu, dass die emittierte Strahlungsintensität unabhängig von der Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung auf Grund des hohen Absorptionsgrades der Folie vollständig absorbiert wurde. Eine Vorzugsrichtung der einzelnen Strukturanteile konnte dadurch nicht beobachtet werden.

3.5.5 Polarisierter Fluoreszenzmessung

Die polarisierte Fluoreszenzmessung bietet die Möglichkeit zur direkten Messung der Molekülorientierung in den amorphen Bereichen teilkristalliner Polymere. Fluoreszenz entsteht, wenn ein elektrisch angeregtes Molekül während eines Elektronenübergangs zwischen Zuständen gleicher Multiplizität ein Photon emittiert. Allgemein kann die Messung der polarisierten Fluoreszenz an Fasern und Folien durch Beimischung von fluoreszierenden Sondenmolekülen zur Polymerschmelze erfolgen. PET zeigt dagegen eine ketteneigene Fluoreszenz und wird deshalb auch als intrinsisch fluoreszent bezeichnet. [49]

Der im Wellenlängenbereich von 340 nm zur Fluoreszenz führende Dimer-Übergang findet aufgrund eines Austauschs von Elektronen zwischen zwei sich überlappenden Benzolringen statt. Dieser Übergang kann in den kristallinen Bereichen auf Grund der Geometrie der PET-Einzeitszelle nicht stattfinden und wird deshalb nur von benachbarten Terephthaleinheiten in den amorphen Bereichen verursacht. Die Wellenlänge der emittierten Fluoreszenzstrahlung liegt bei etwa 390 nm .

Für uniaxial verstreckte Folien und Fasern erfolgt die Anregung mit senkrecht einfallendem, parallel und senkrecht zur Orientierungsrichtung polarisiertem UV-Licht. [59]

Der Einsatz der polarisierten Fluoreszenzmessung bei biaxial verstreckten Folienbahnen wird durch die dort auftretende Doppelbrechung erschwert, vor allem dann, wenn die Hauptorientierungsrichtungen in der Folienebene während der Messung nicht bekannt sind. Liegen die Polarisationsrichtungen der Anregungsstrahlung nicht parallel und senkrecht zu den Hauptorientierungsrichtungen in der Folienebene, dann erfahren die linear polarisierten Strahlen in der doppelbrechenden Probe eine Phasenverschiebung der Teilwellen, wodurch nicht mehr die gesamte Strahlungsamplitude zur Anregung der Dimere parallel zur

ursprünglichen Polarisationsrichtung zur Verfügung steht. Das führt dazu, dass die nach der Probe detektierte Fluoreszenzintensität abnimmt, wenn die Anregung nicht parallel und senkrecht zu den Hauptorientierungsrichtungen erfolgt [51]. Die Folge daraus ist, dass auch für den Fall, dass die amorphen Bereiche nicht parallel zur Hauptorientierungsrichtung liegen, die maximale Fluoreszenzintensität in Richtung der Hauptorientierungsrichtung detektiert werden kann.

Ein weiterer Nachteil dieses Messverfahrens ist, dass die detektierte Fluoreszenzintensität durch den Tempervorgang der Folie erhöht wird. Der Effekt wurde in Versuchen beobachtet, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß müsste die Fluoreszenzintensität durch das Tempern jedoch verringert werden, da der Anteil der amorphen Bereiche auf Grund der thermisch induzierten Kristallisation geringer wird und dadurch auch weniger Dimere zur Fluoreszenz beitragen können. Zwischen den Kristalliten auftretende Streueffekte werden zwar als Grund für den Anstieg der Fluoreszenzintensität beim Temperprozess vermutet, der Effekt konnte bisher aber nicht vollständig erklärt werden [59].

3.6 Verfahren zur Bestimmung des Kristallinitätsanteils teilkristalliner Polymere

Die Bestimmung des Kristallinitätsanteils teilkristalliner Polymere kann je nach angewandeter Messmethode zu unterschiedlichen Werten führen [64]. Farrow und Ward [24] untersuchten den Kristallinitätsanteil verreckter PET-Fasern mit IR-Absorption, Röntgenbeugung und Dichtemessungen. Die verschiedenen Messverfahren führten zu unterschiedlichen Werten für den Kristallinitätsanteil der Fasern. Die Autoren folgern daraus, dass zur Angabe des Kristallinitätsanteils teilkristalliner Polymere immer auch die Angabe der angewendeten Messmethode notwendig ist.

Im Folgenden werden die gängigsten Methoden zur Bestimmung des Kristallinitätsanteils näher beschrieben.

Röntgenbeugung

Die Vorgehensweise bei der Messung des Kristallinitätsanteils teilkristalliner Polymere mittels Röntgenbeugung wird am Beispiel von PET-Fasern in [62] erläutert. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist ein vollkommen isotroper Orientierungszustand der untersuchten Probe. Verreckte und orientierte Fasern oder Folien müssen deshalb durch geeignete Probenpräparation (Schneiden, Faltung, etc.) zu isotropen Messobjekten geformt werden. Bei senkrechter Durchstrahlung der Probe treten unter definierten Winkeln die gitterspezifischen Beugungsmaxima auf. Die in der Äquatorebene detektierte Röntgenintensität wird über den Streuwinkelbereich 2θ aufgetragen. Das Integral der Messkurve entspricht der kumulierten Beugungsintensität, welche von der Summe der amorphen und kristallinen Bereiche verursacht wird. Da die amorphen Bereiche im Prinzip mit einer stark gestörten Gitterstruktur vergleichbar sind, ist den kristallinen Beugungspeaks ein amorphes Halo überlagert. Die Höhe und Form des von den amorphen Bereichen stammenden Halos wird anhand einer unverreckten und nichtkristallinen Referenzprobe ermittelt. Die Differenz aus der Gesamtbeugungsintensität und dem amorphen Halo entspricht der Beugungsintensität der kristallinen Bereiche. Unter der Annahme, dass jedes Atom unabhängig von seiner Zugehörigkeit zu amorphen oder kristallinen Bereichen in gleicher Weise zur Gesamtbeugungsintensität beiträgt, kann aus der Differenz zwischen der kristallinen Beugungsintensität und der Gesamtbeugungsintensität der massebezogene Kristallinitätsanteil berechnet werden. Trotz der Notwendigkeit der Ermittlung des korrekten Verlaufs des amorphen Halos anhand einer Referenzprobe

führt diese Methode zu den genauesten und am besten reproduzierbaren Ergebnissen der gängigsten Methoden zur Kristallinitätsmessung.

Infrarot-Absorption

Bei der Kristallinitätsbestimmung mittels Infrarot-Absorption nach Miller und Willis [24] wird die Veränderung der Intensität der Absorptionsbande der Molekülketten in gauche-Konformation bei 898 cm^{-1} gemessen. Obwohl angenommen wird, dass neben den gauche-Molekülketten in den amorphen Bereichen auch trans-Molekülketten in den amorphen Bereichen vorhanden sind, soll trotzdem aus dem Anteil an Molekülketten mit gauche-Konformation eine Aussage über den Anteil an amorphen Bereichen im teilkristallinen Polymer getroffen und daraus der kristalline Anteil der Polymerprobe berechnet werden. Da aber vor allem bei verstreckten Folien und Fasern in den amorphen Bereichen ein wesentlicher Anteil an trans-Molekülketten vorhanden ist, liegt der aus der Infrarot-Absorptionsmessung abgeleitete Kristallinitätsanteil meist deutlich über dem realen Kristallinitätsanteil der Folien und Fasern. Chandran und Jabarin [68] verwendeten das Verhältnis der Absorptionsbande bei 848 und 793 cm^{-1} zur Angabe des kristallinen Anteils verstreckter PET-Folien. Sie wiesen aber auch darauf hin, dass diese Methode nur dann ausreichend genaue Ergebnisse liefert, falls das von der Kettenkonformation unabhängige Absorptionsband bei 793 cm^{-1} nicht von der Höhe der Verstreckung beeinflusst wird.

Die Herausforderung dieser Methode besteht in der Identifikation von Infrarot-Absorptionsbanden, die ausschließlich den trans-Molekülketten in den kristallinen Bereichen zuzuordnen sind.

Dichte-Gradienten-Säule

Bei der Bestimmung des Kristallinitätsanteils aus der Dichte eines teilkristallinen Polymers wird zunächst mit einer Dichte-Gradienten-Säule die Dichte der Messprobe bestimmt. Dabei wird angenommen, dass die teilkristalline Probe aus zwei diskreten Phasen – kristalline Bereiche eingebettet in einer amorphen Matrix – besteht, deren theoretische Dichte als bekannt und konstant vorausgesetzt wird. Für eine theoretisch vollkommen amorphe Probe und somit auch für den amorphen Bereich der Polymerprobe werden theoretische Dichtewerte von $1,333$ bis $1,335\text{ g/cm}^3$ angenommen, die Dichte einer vollkommen kristallinen Probe wird mit $1,455\text{ g/cm}^3$ beziffert. Aus der gemessenen Dichte der Probe und den theoretischen Dichtewerten der amorphen bzw. der kristallinen Bereiche wird nach Gl. 46 der gewichtsbezogene Kristallinitätsanteil berechnet.

Die Hauptschwäche dieser Methode zur Bestimmung des Kristallinitätsanteils besteht in der Annahme der Unveränderlichkeit der Dichte der amorphen Bereiche [35]. Die Molekülketten in den amorphen Bereichen werden bei paralleler Ausrichtung der Ketten und ansteigendem Anteil an Molekülketten mit trans-Konformation zunehmend dichter gepackt, wodurch sich die Dichte der amorphen Bereiche der Dichte der kristallinen Bereiche annähert [36] [69]. Aber auch die Dichte der kristallinen Bereiche kann in Abhängigkeit der Tempertemperatur variieren [34] und so zu weiteren Fehlern bei der Berechnung des Kristallinitätsanteils beitragen.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (kurz: DSC für engl. Differential Scanning Calorimetry) wird eine Messprobe definierter Größe in einem Schmelztiegel mit einer konstanten Aufheizrate erhitzt und die an den Schmelztiegel abgegebene Wärmeenergie der Probe mit einem Temperatursensor überwacht und aufgezeichnet.

Die knapp unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers zur Aufschmelzung der kristallinen Bereiche benötigte Energie verhält sich proportional zum Kristallinitätsanteil der Probe. Ein klarer Nachteil bei der Bestimmung des Kristallinitätsanteils mit dieser Methode liegt darin, dass die Probe während der Aufheizung ab ca. 100°C weiter kristallisiert. Zum Zeitpunkt des Aufschmelzens der Kristallite bei der DSC-Messung ist deshalb nicht nur der im Herstellungsprozess entstandene kristalline Anteil vorhanden, sondern auch ein zusätzlicher, undefinierter Kristallinitätsanteil auf Grund der weiteren Kristallisation der Probe während der Aufheizung im Schmelztiegel.

Vermutlich aus diesem Grund wurde in eigenen Messreihen in unverstreckter Vorfolie mit der DSC-Messung ein kristalliner Anteil von etwa 30 % ermittelt, während die Methode mit der Dichte-Gradientensäule Kristallinitätswerte zwischen 2 und 5 % ergab.

Dieses Verfahren ist daher von den genannten Verfahren am wenigsten zur Bestimmung des Kristallinitätsanteils von teilkristallinen Kunststoffen geeignet. Nur in dem Fall, dass die Polymerprobe bereits annähernd den maximal möglichen Anteil an kristallinen Bereichen besitzt und davon auszugehen ist, dass während der Aufheizung auf Kristallitschmelztemperatur keine oder nur noch eine geringfügige weitere thermische Kristallisation stattfindet, liefert die DSC-Messung annähernd realistische Messergebnisse.

4 Versuchsanlage und eingesetzte Messmethoden

4.1 Reckanlage und Material

PET-Folienbahnen wurden auf der Technikumsanlage der Fa. Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG in Siegsdorf mittels Doppelschneckenextruder und einer dreilagigen Breitschlitzdüse auf eine Kühlwalze im „ABA“-Aufbau extrudiert. In der Kernschicht („B“) wurde ausschließlich PET-Rohmaterial von Invista (Typ 4027, Gewichtsmittelwert der Molmasse $M_w = 45000 \text{ g/mol}$) verwendet, die Randschichten („A“) wurden über einen Coextruder der Breitschlitzdüse zugeführt. Sie bestanden zu 90 Gew.-% aus PET-Rohmaterial vom Typ 4027 und zu 10 Gew.-% aus einem Antiblockmasterbatch (Typ 388c mit ca. 1 Gew.-% SiO_2 , Hersteller ebenfalls Invista). Nach dem Extrudieren und Abkühlen der Schmelze auf einer Kühlwalze wurden die Folien, wie im Folgenden beschrieben, uniaxial bzw. biaxial verstreckt und anschließend aufgewickelt.

Uniaxiale Verstreckung

Uniaxial verstreckte Folien wurden im Längsreckwerk mit der Einspalt-Reckmethode verstreckt. Dazu wurde die auf der Kühlwalze abgeschreckte Vorfolie über Vorheizwalzen geführt und erneut erwärmt. Die Verstreckung erfolgte danach zwischen zwei mit unterschiedlichen Umfangsgeschwindigkeiten laufenden Reckwalzen. Das Längsreckverhältnis r_L ergibt sich aus dem Quotienten der Umfangsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 der beiden Reckwalzen:

$$r_L = \frac{v_2}{v_1} \quad \text{Gl. 35}$$

Die Solltemperatur der ersten, langsameren Reckwalze (Umfangsgeschwindigkeit v_1) betrug 84°C . Zur zusätzlichen Aufheizung auf die nötige Recktemperatur wurde die Folie im Reckspalt mit einem Infrarotstrahler nochmals um ca. 5°C erwärmt.

Unmittelbar nach der Längsverstreckung wurde die Folie auf der zweiten, schnelleren Reckwalze wieder auf Temperaturen unterhalb des Glasübergangs abgekühlt. Die Solltemperatur der zweiten Reckwalze (Umfangsgeschwindigkeit v_2) betrug 26°C . Durch die rasche Abkühlung der Folie unmittelbar nach der Längsverstreckung soll die weitere Kristallisation der Folie unterdrückt werden. Die Sollwerte der Strahlungsleistung des Infrarotstrahlers sowie die Solltemperaturen der Kühlwalze und aller Walzen im Längsreckwerk waren für alle uniaxialen und sequentiell biaxial verstreckten Folienrollen konstant.

Sequentiell biaxiale Verstreckung

Der erste Reckschritt der sequentiell biaxialen Verstreckung ist identisch mit der Längsverstreckung im Längsreckwerk. Der zweite Reckschritt, die Querverstreckung, erfolgte in den Reckzonen des Querreckofens nach der erneuten Aufheizung der Folie in zwei Vorheizzonen. Das Querreckverhältnis r_Q errechnet sich aus dem Quotienten aus der Arbeitsbreite nach und vor dem Querreckofen:

$$r_Q = \frac{w_2}{w_1} \quad \text{Gl. 36}$$

mit:

w_2	Arbeitsbreite der Folienbahn nach dem Querreckofen
w_1	Arbeitsbreite der Folienbahn vor dem Querreckofen

Die Anzahl der Reckzonen (maximal drei Zonen, minimal eine Zone) wurde im Verlauf der einzelnen Versuchsreihen ebenso variiert wie deren Temperatur. Nach der Querreckung wurden die Folienbahnen in den Temperzonen des Querreckofens bei Temperaturen zwischen 70 und 240°C getempert. Da die Gesamtzahl der Zonen des Querreckofens mit neun Zonen unveränderlich ist, ist die Anzahl der Temperzonen durch die Anzahl der verwendeten Querreckzonen festgelegt (minimal 4, maximal 6 Temperzonen). Auch das Temperaturprofil in den Temperzonen wurde variiert. In einigen Fällen erfolgte eine zusätzliche Querreckung oder Querrelaxierung in den Temperzonen. Für den Fall, dass in den Temperzonen des Querreckofens eine Querrelaxierung durchgeführt wird, existiert zusätzlich zum Querreckverhältnis r_Q der Folienbahn beim Verlassen des Querreckofens ein maximales Querreckverhältnis $r_{Q,max}$, welches die Folienbahn vor der Querrelaxierung in den Temperzonen erreicht. Bei einer durchgeführten Nachverstreckung in den Temperzonen sind das Querreckverhältnis r_Q und das maximale Querreckverhältnis $r_{Q,max}$ identisch. Das Querrelaxierungsverhältnis R_Q ergibt sich aus:

$$R_Q = \frac{r_{Q,max} - r_Q}{r_{Q,max}} \quad \text{Gl. 37}$$

Nach dem Verlassen des Querreckofens erfolgten der Randbeschnitt und das Aufwickeln der Folie auf dem Wickler.

Simultan biaxiale Verstreckung

Die simultan biaxial verstreckten Folienbahnen wurden im LISIM-Reckofen längs und quer verstreckt. Obwohl es sich beim simultanen Reckprozess um den gleichen Ofen wie bei der Querreckung in der sequentiellen Verstreckung handelt, wird der Reckofen bei der simultan biaxialen Verstreckung zur besseren Unterscheidung nicht als *Querreckofen* sondern als *LISIM-Ofen* bezeichnet. Die Aufheizung der unverstreckten Vorfolie auf Recktemperatur erfolgte in den Vorheizzonen des LISIM-Ofens, die simultane Verstreckung in Längs- und Querrichtung in den anschließenden Reckzonen. Das Längsreckverhältnis ergibt sich analog zur Längsverstreckung im uniaxialen Reckprozess aus den Foliengeschwindigkeiten vor und nach der Verstreckung. Das Querreckverhältnis errechnet sich beim simultanen Reckprozess vergleichbar zum Querreckverhältnis im sequentiellen Reckprozess aus der Arbeitsbreite der Folienbahn vor und nach dem LISIM-Ofen.

Die Anzahl der Reckzonen im LISIM-Ofen variierte sowohl für die Längs- als auch für die Querreckung. Nach den Reckzonen erfolgte das Tempern der Folienbahnen in den Temperzonen des LISIM-Ofens. In den Temperzonen wurde in einigen Versuchsreihen eine zusätzliche Verstreckung oder Relaxierung in Längs- und / oder Querrichtung durchgeführt. Für den Fall, dass in den Temperzonen des LISIM-Ofens eine Relaxierung der Folienbahn in Längsrichtung erfolgte, existiert zusätzlich zum Längsreckverhältnis r_L ein maximales Längsreckverhältnis $r_{L,max}$, welches die Folienbahn nach der Längsreckung, jedoch noch vor der Längsrelaxierung besitzt. Das Längsrelaxierungsverhältnis R_L wird wie folgt berechnet:

$$R_L = \frac{r_{L,max} - r_L}{r_{L,max}}$$

Gl. 38

Der Vorgang der Querrelaxierung im simultanen Reckprozess entspricht der Querrelaxierung im sequentiellen Reckprozess.

Die Temperaturen in den Reck- und Temperzonen wurden in den einzelnen Versuchsreihen variiert.

Nach dem Verlassen des LISIM-Ofens erfolgte der Randabschnitt und das Aufwickeln der Folienbahn auf den Wickler.

4.2 Offline-Messung des molekularen Orientierungswinkels

Der molekulare Orientierungswinkel wird von der Richtung der langsamen Achse und der Querrichtung in der Folienebene eingeschlossen [45] (Abbildung 8).

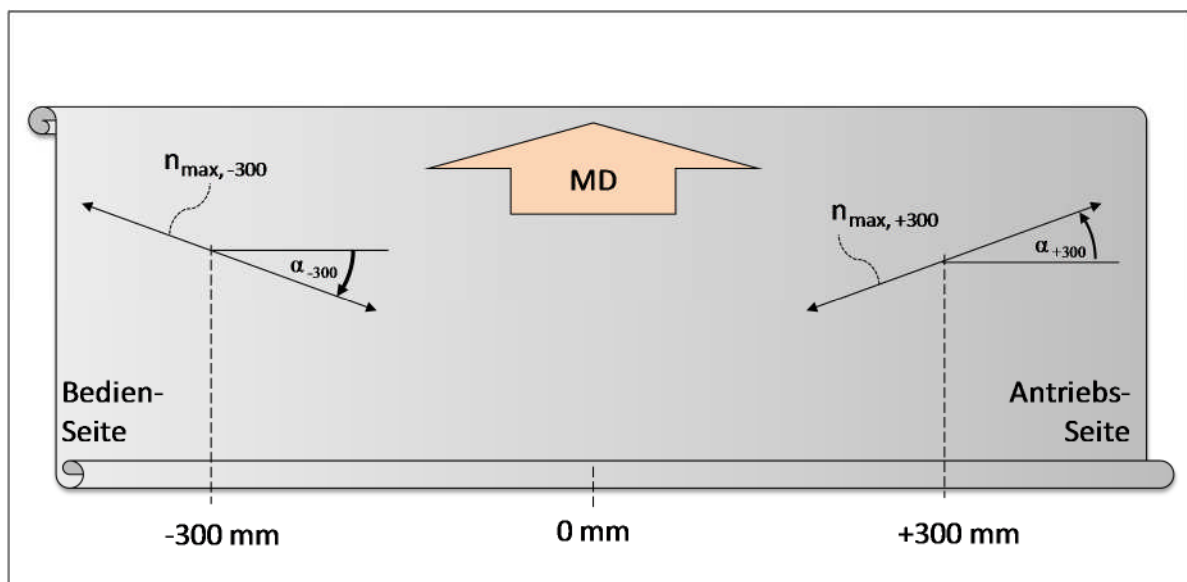


Abbildung 8: Molekularer Orientierungswinkel zwischen der langsamen Achse und der Querrichtung der Folienbahn an den Querpositionen -300 und +300 mm.

Da in uniaxial längs verstreckten PET-Folien der molekulare Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite konstant parallel zur Folienaufrichtung liegt, wurde diese Messung ausschließlich bei biaxial verstreckten Folienbahnen durchgeführt. Das bei der Angabe des molekularen Orientierungswinkels zugrunde gelegte Koordinatensystem ist in Abbildung 9 zu sehen.

Der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels der biaxial verstreckten Folien wurde durch Messungen an sieben definierten Querpositionen ermittelt (siehe Abbildung 10). Um Schwankungen der Messwerte in Folienaufrichtung zu berücksichtigen, wurden an jeder der sieben Querpositionen 25 Messungen in Folienaufrichtung im Abstand von jeweils 10 mm durchgeführt und der Mittelwert aus den jeweils 25 Werten gebildet.

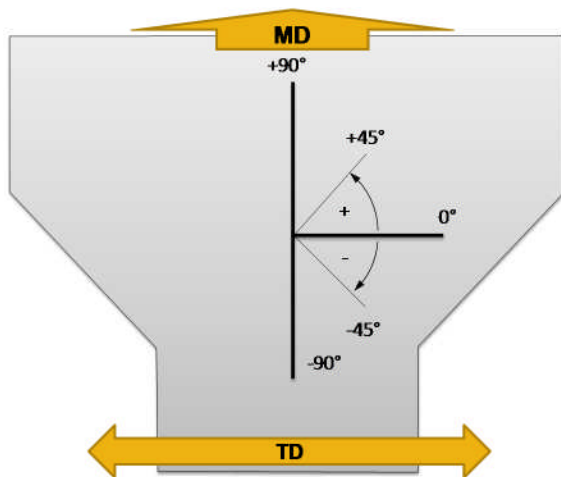


Abbildung 9: Koordinatensystem zur Messung des molekularen Orientierungswinkels.

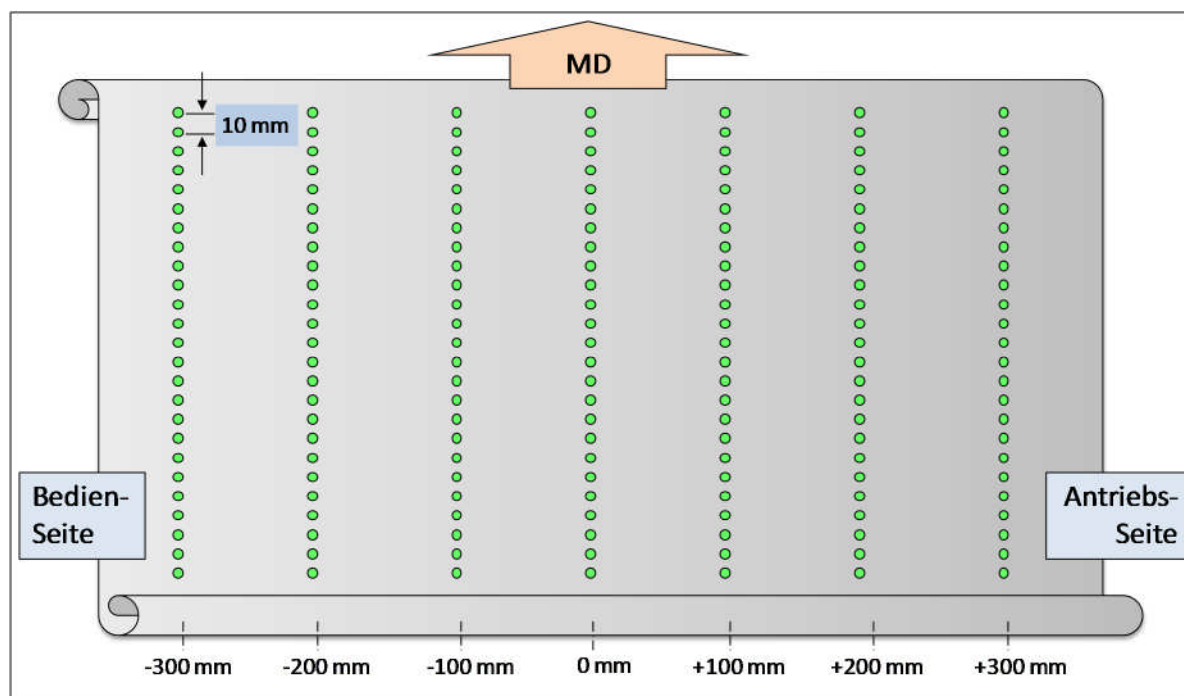


Abbildung 10: Messprozedur zur Ermittlung des Verlaufs des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite biaxial ver Streckter Folienbahnen.

Die Offline-Messung des molekularen Orientierungswinkels wurde mit einem vollständigen Müller-Matrix - Polarimeter der Firma Axometrics (Abbildung 11) durchgeführt. Die verwendete Wellenlänge betrug 550 nm und der Durchmesser des Messstrahls 3 mm. Die Strahlrichtung verlief senkrecht zur Folienebene. Für jede Messposition wurde vom Polarimeter die zugehörige Müller-Matrix der Folie ermittelt und daraus die Richtung der schnellen Achse nach dem ebenfalls in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Verfahren abgeleitet. Da die Richtung der langsamen Achse und die Richtung der schnellen Achse in der Folienebene im Winkel von 90° zueinander liegen [70], wurde die Richtung der langsamen Achse und damit die Bruttoorientierungsrichtung durch Addition von 90° zur gemessenen Richtung der schnellen Achse errechnet.

Um den Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite zahlenmäßig ausdrücken zu können, wird eine Größe ausgewählt, die sowohl das Vorzeichen als auch die Steigung des linearisierten Verlaufs des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite auf möglichst anschauliche Weise wiedergibt. Nur so ist es möglich, die Auswirkungen von Parametervariationen auf den Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite einerseits und den Zusammenhang zwischen der Veränderung des Verlaufs des molekularen Orientierungswinkels und der Anisotropie von Folieneigenschaften andererseits miteinander in Verbindung zu setzen.

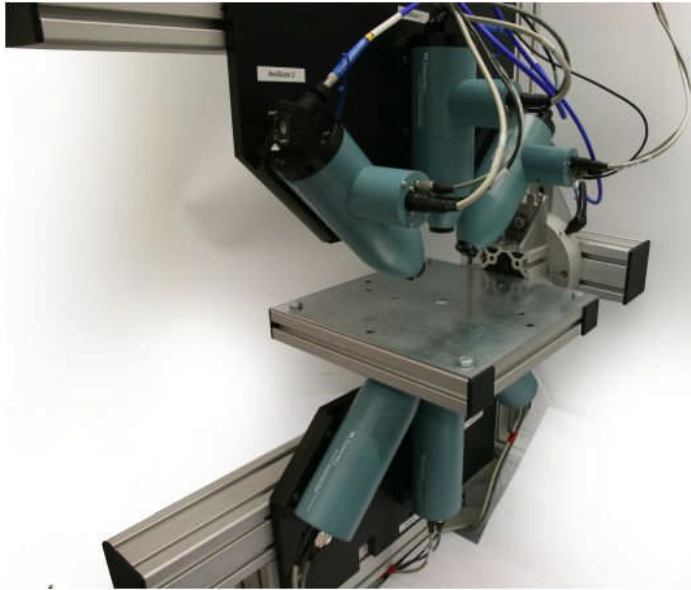


Abbildung 11: AxoScan™ Müller-Matrix -Polarimeter (Axometrics Inc).

Die zur Darstellung des Verlaufs des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite ausgewählte Größe wird im Folgenden als *mittlerer Orientierungswinkel* $\alpha_{\pm 300}$ bezeichnet. Der mittlere Orientierungswinkel $\alpha_{\pm 300}$ einer Folienbahn wird aus der halbierten Differenz der molekularen Orientierungswinkel an den Querpositionen +300 und -300 mm berechnet:

$$\alpha_{\pm 300} = \frac{\bar{\alpha}_{(+300)} - \bar{\alpha}_{(-300)}}{2} \quad \text{Gl. 39}$$

Mit:

$\bar{\alpha}_{(+300)}$ Mittelwert aus 25 Messwerten des molekularen Orientierungswinkels an der Querposition +300 mm

$\bar{\alpha}_{(-300)}$ Mittelwert aus 25 Messwerten des molekularen Orientierungswinkels an der Querposition -300 mm

Das Vorzeichen des mittleren Orientierungswinkels gibt Aufschluss über eine positive oder negative Steigung des linearisierten Verlaufs des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite. Voraussetzung für die Verwendbarkeit des mittleren Orientierungswinkels zur Charakterisierung der Folienbahn ist ein linearer Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite der Folienbahn. Der lineare Verlauf des

molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite war mit Ausnahme der in Kap. 5.2.2 beschriebenen Sonderfälle gewährleistet.

4.3 Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels

Die Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels wurde während der Produktion einer Folienbahn an der Versuchsanlage mit einem Inline-Orientierungssensor der Fa. MTD (Abbildung 12) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde der Sensor an eine Traverse zwischen Querreckofen und Wickler montiert. Auf Grund der Kopplung der Positionierung des Inline-Orientierungssensors mit der Anlagensteuerung der Versuchsanlage war einerseits die stetige Traversierung des Messgerätes möglich, andererseits konnte der Inline-Orientierungssensor dadurch auch an jede beliebige Querposition der Folienbahn positioniert werden.

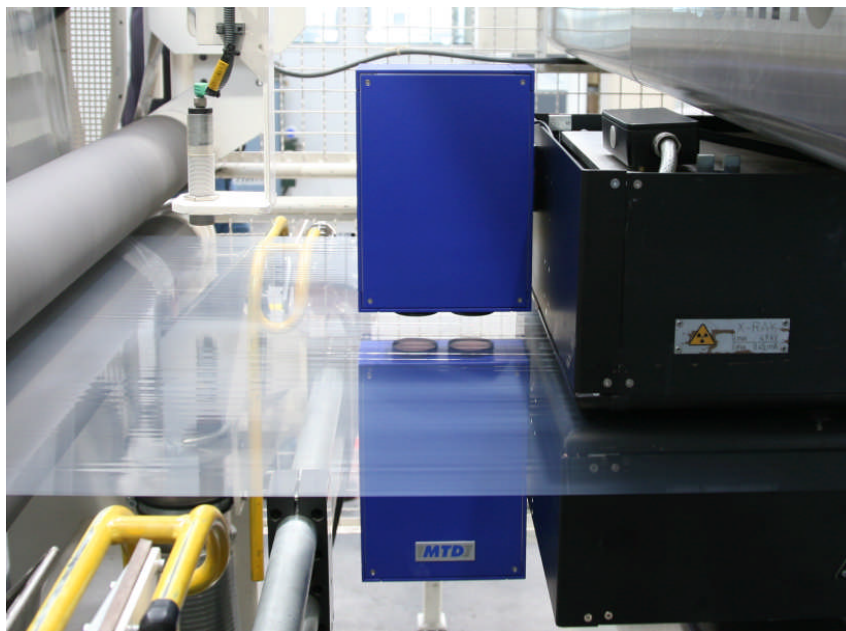


Abbildung 12: Inline Orientierungssensor (blau) und Dickenmessgerät (schwarz); Folienlaufrichtung von links nach rechts.

Der Inline-Orientierungssensor besteht aus einem Sender- und einem Empfängermodul (schematischer Aufbau siehe Abbildung 13). Das oberhalb der laufenden Folienbahn befestigte Sendermodul emittiert monochromatisches, zirkular polarisiertes Licht. Die Anisotropie der biaxial verreckten PET-Folie wandelt die zirkulare Polarisation des senkrecht in die Folie einfallenden Lichts in eine elliptische Polarisation um. Das Empfängermodul detektiert unterhalb der Folienbahn den Azimutwinkel der Polarisationsellipse, woraus die Lage der Hauptachsen des Indexellipsoids und damit der molekulare Orientierungswinkel abgeleitet werden können. Um die Detektion der Polarisationsellipse möglichst unabhängig von der Bewegungsgeschwindigkeit des Messobjektes zu gestalten, wird der Messstrahl im Empfängermodul durch ein diffraktives optisches Element unter Beibehaltung der Polarisationseigenschaften in 40 Teilstrahlen aufgeteilt. Die kreisförmige Anordnung der 40 identischen Teilstrahlen nach dem diffraktiven optischen Element ermöglicht die Auswertung jedes einzelnen Teilstrahls auf einem Sensorarray (Abbildung 13). Das Sensorarray beinhaltet 40 kreisförmig

angeordnete Photoelemente vor jedem der 40 Photoelemente befindet sich ein Linearpolarisator. Die Transmissionsrichtungen von zwei benachbarten Linearpolarisatoren sind jeweils um 9° zueinander verkippt. Dadurch besitzen zwei sich im Kreis gegenüberliegende Polarisatoren eine identische Polarisationsrichtung, die Mittelwertbildung aus der an gegenüberliegenden Photoelementen detektierten Lichtintensität verringert die Fehleranfälligkeit des Messverfahrens. Zur Erhöhung der Winkelauflösung wird das detektierte Messsignal fourieranalytisch ausgewertet.

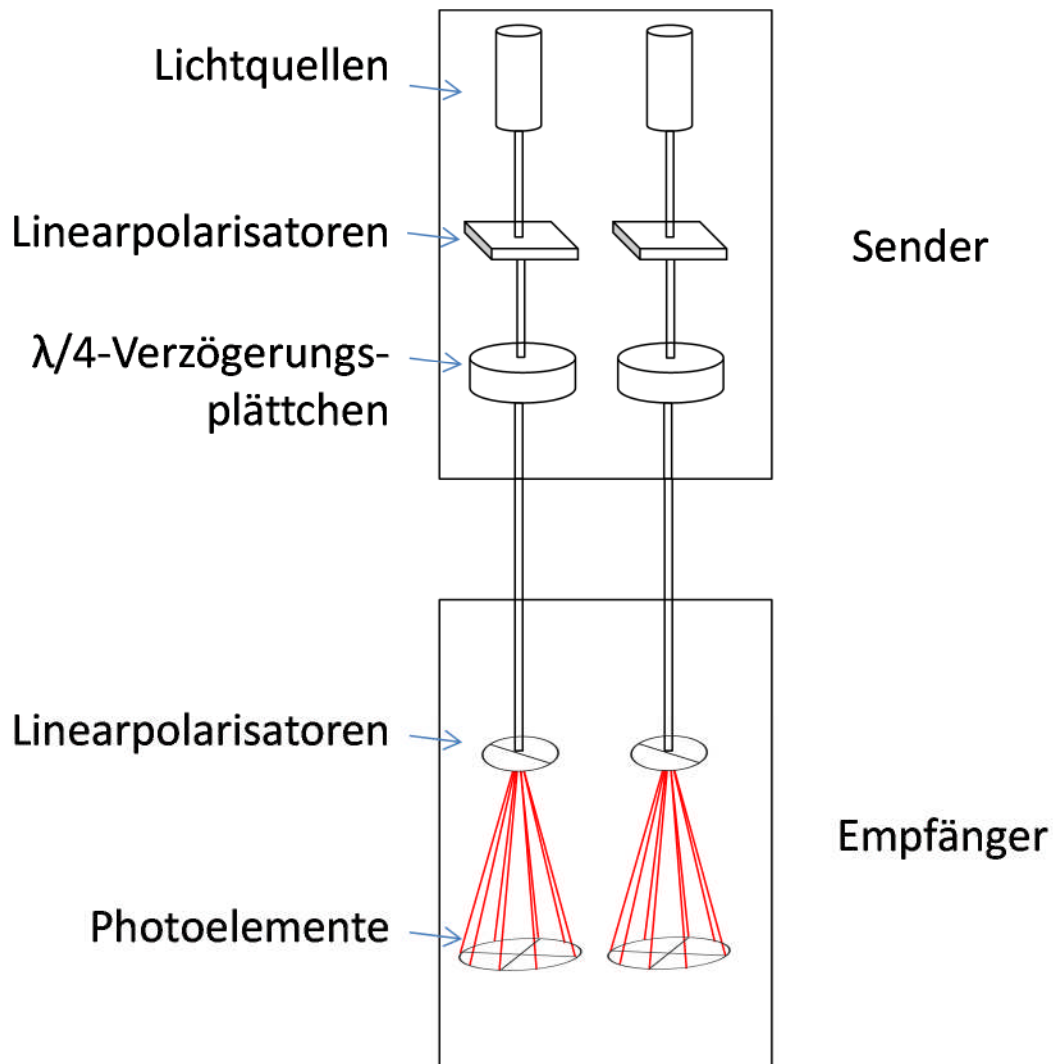


Abbildung 13: Prinzipieller Aufbau des Orientierungssensors.

Der Winkel der maximalen Lichtintensität entspricht dem Kippwinkel der Polarisationsellipse in der Folienebene. Aus dem Kippwinkel der Polarisationsellipse können die Hauptrichtungen der Indexellipse in der Folienebene ermittelt werden. Zunächst allerdings ist die Lage der Polarisationsellipse zur Richtung des maximalen Brechungsindex nicht eindeutig, da die Überlagerung einer horizontal und einer vertikal linear polarisierten Teilwelle für die beiden folgenden Fälle in derselben Polarisationsellipse resultiert:

1. Die langsame Achse entspricht der Horizontalen, die Phasenverschiebung zwischen den beiden Teilwellen beträgt δ

2. Die langsame Achse entspricht der Vertikalen, die Phasenverschiebung zwischen den beiden Teilwellen beträgt $360^\circ - \delta$

Die Bruttoorientierungsrichtung könnte also sowohl unter $+45^\circ$ als auch unter -45° zum detektierten Kippwinkel der Polarisationsellipse liegen.

Allerdings zeigten die Messungen des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite zahlreicher biaxial verstrecker Folienbahnen eine Gemeinsamkeit: etwa in der Mitte der Arbeitsbreite der Folienbahnen entsprach die Bruttoorientierungsrichtung stets der Querrichtung der Folienbahn, der gemessene molekulare Orientierungswinkel betrug an dieser Position 0° (Koordinatensystem siehe Abbildung 9). In Richtung des rechten Rands der Folienbahnen stiegen die Messwerte an, in Richtung des linken Rands der Folienbahn nahmen die Messwerte in den Bereich negativer Winkelwerte ab. Messwerte größer als $+45^\circ$ oder kleiner als -45° wurden nur in sehr seltenen Ausnahmefällen detektiert (siehe z.B. Kapitel 5.4.1). Auf Grund dieser Beobachtungen wurde der für den Inline-Orientierungssensor zulässige Wertebereich softwareseitig auf Winkel zwischen -45° und $+45^\circ$ beschränkt. Somit ist die Lage der Indexellipse in der Folienebene zur detektierten Polarisationsellipse eindeutig festgelegt.

Eine ebenfalls nicht eindeutig zu identifizierende Lage der Polarisationsellipse tritt auf, wenn die Phasenverschiebung der Teilwellen (= Retardation) ein ganzzahliges Vielfaches der Hälfte der Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle beträgt. Erfährt das zirkular polarisierte Licht auf Grund der Anisotropie der Folie eine Phasenverschiebung von 0° , 180° , 360° etc., dann ist das Licht auch nach der Folie zirkular polarisiert. Die Amplitude des detektierten Doppelsinus geht in diesen Fällen gegen null. Der detektierte Kippwinkel der „Polarisationsellipse“ ist dann ausschließlich von Messfehlern abhängig, die von den optischen Elementen im Messaufbau verursacht werden. Um diese nicht eindeutigen Messwerte zu vermeiden, werden im Sendermodul zwei Diodenlaser unterschiedlicher Wellenlänge ($\lambda_1 = 633 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 650 \text{ nm}$) eingesetzt, die auf zwei getrennte Sensorarrays treffen. Die beiden Lichtstrahlen mit einem Durchmesser von zehn Millimetern transmittieren die Folie hintereinander in einem Abstand von 50 Millimetern in Folielaufrichtung.

Falls die im Empfängermodul detektierte Amplitude der Polarisationsellipse des Messstrahls eine zuvor definierte Untergrenze unterschreitet (die Polarisationsellipse ist annähernd kreisförmig), wird automatisch auf die Auswertung des Azimutalwinkels der zweiten Lichtquelle mit einer von λ_1 verschiedenen Wellenlänge λ_2 gewechselt. Die Polarisationsellipse der zweiten Lichtquelle wird so lange ausgewertet, bis deren Elliptizität wiederum eine Untergrenze unterschreitet, wonach zurück auf das Messsignal der ersten Lichtquelle gewechselt wird. Auf Grund des geringen spektralen Abstands der beiden Wellenlängen können dispersionsbedingte Änderungen der Winkellage der Azimutalellipse vernachlässigt werden. Es wird das Koordinatensystem aus Abbildung 9 übernommen.

Bei laufender Folienbahn wurden an den verschiedenen Querpositionen im zeitlichen Abstand von 20 Sekunden jeweils 1000 Messwerte mit einer Messfrequenz von 50 Hertz aufgenommen und der gleitende Mittelwert über 30 Messpunkte gebildet.

4.4 Geometrisches Bowing

Zur Messung des geometrischen Bowings wurde gegen Ende jeder Folienrolle auf die Oberseite der laufenden Folienbahn vor dem Querreckofen mit einer Druckwalze eine Linie senkrecht zur Folienlaufrichtung aufgedruckt. Nach dem Querreckofen zeigte die Bowing-Linie relativ zur Verbindungslinie der Linienpositionen am äußeren Rand der Nettoarbeitsbreite eine mehr oder weniger starke Auslenkung. Die maximale Auslenkung der Linie, im Folgenden als D_{max} bezeichnet, wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0,25$ mm gemessen und auf die Nettoarbeitsbreite bezogen:

$$B = D_{max} / w \quad \text{Gl. 40}$$

mit:

B	geometrisches Bowing
D_{max}	gemessener Maximalwert der Auslenkung
w	Nettoarbeitsbreite

Für den beobachteten, annähernd quadratischen Verlauf der Auslenkung D entlang der Arbeitsbreite kann das geometrische Bowing wie folgt beschrieben werden:

$$D(x_Q) = a \cdot x_Q^2 \quad \text{wobei} \quad \text{Gl. 41}$$

$$a = D_{max} / (w^2/4) \quad \text{Gl. 42}$$

mit:

$D(x_Q)$	Gemessene Auslenkung an der Querposition x_Q
----------	--

Der Winkel zwischen der Linie des quadratisch angenäherten Verlaufs des geometrischen Bowings an der Position x_Q und der Querrichtung ist

$$\beta = \tan^{-1} \left(\frac{d(D(x_Q))}{dx_Q} \right) \quad \text{wobei} \quad \text{Gl. 43}$$

$$\frac{d(D(x_Q))}{dx} = 2ax_Q \quad \text{Gl. 44}$$

mit:

β	Winkel zwischen geometrischer Bowinglinie und Querrichtung
---------	--

Vergleichbar zur Berechnung des mittleren Orientierungswinkels aus den molekularen Orientierungswinkeln an den Positionen -300 und +300 mm wird auch aus dem Winkel zwischen der geometrischen Bowinglinie und der Querrichtung ein mittlerer geometrischer Bowingwinkel für die Querpositionen -300 und +300 mm wie folgt berechnet:

$$\bar{\beta}_{\pm 300} = \frac{\beta_{+300} - \beta_{-300}}{2} \quad \text{Gl. 45}$$

mit:

β_{+300}	Winkel zwischen geometrischer Bowinglinie und Querrichtung an der Querposition $x_Q = +300$ mm
----------------	--

β_{-300}

Winkel zwischen geometrischer Bowinglinie und Querrichtung an der Querposition
 $x_Q = -300 \text{ mm}$

4.5 Richtungsabhängige Brechungsindizes

Die richtungsabhängigen Brechungsindizes in Längs-, Quer- und Dickenrichtung der Folienbahnen wurden mit einem Abbe-Refraktometer vom Typ 60/ED der Firma Bellingham & Stanley mit aufgesetztem Polarisationsfilter und monochromatischer Lichtquelle (Wellenlänge: $589,6 \text{ nm}^1$) nach der von Samuels [58] beschriebenen Methode durchgeführt. Als Kontaktflüssigkeit wurde Methylenjodid mit einem Brechungsindex von 1,78 verwendet.

Aus der Mitte der Folienbahnen wurden rechteckige Muster der Größe $40 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ mit der kürzeren Kante parallel zur Folienaufrichtung ausgeschnitten. Nach dem Aufbringen von zwei bis drei Tropfen der Immersionsflüssigkeit auf das Messprisma wurde die Folienprobe mit der kurzen Kante parallel zur langen Kante des Messprismas aufgelegt. Eingeschlossene Luftbläschen mussten durch leichtes Andrücken der Folie auf das Messprisma entfernt werden. Weitere zwei bis drei Tropfen auf die Oberfläche der Folie geträufelt und das Beleuchtungsprisma geschlossen. Der auf das Okular aufgesetzte Linearpolarisator wurde zuerst mit Durchlassrichtung senkrecht zur langen Kante des Messprismas positioniert und der Brechungsindex in Querrichtung zur Folienlaufbahn abgelesen. Nach der Drehung des Linearpolarisators um 90° konnte der erste Wert für den Brechungsindex in Dickenrichtung abgelesen werden. Anschließend wurde die Folienprobe um 90° gedreht und die Prozedur wiederholt. Daraus ergaben sich der Brechungsindex in Längsrichtung der Folienbahn sowie der zweite Wert für den Brechungsindex in Dickenrichtung. Aus den beiden gemessenen Werten für den Brechungsindex in Dickenrichtung wurde der Mittelwert gebildet, der als Brechungsindex in Dickenrichtung verwendet wurde. Abweichungen zwischen den beiden gemessenen Werten in Dickenrichtung ergeben sich auf Grund der Inhomogenität des Folienmusters.

4.6 Schrumpfmessung

Mit Hilfe der Messung des richtungs- und temperaturabhängigen Schrumpfs sollen die folgenden drei Aspekte der Zusammenhänge zwischen Prozessparametern, Folienstruktur und Schrumpfverhalten der biaxial verstreckten Folien näher beleuchtet werden.

1. Abhängigkeit zwischen Prozessparametern und Schrumpf in Längs- und Querrichtung
2. Abhängigkeit des Schrumpfs von der Schrumpftemperatur
3. Anisotropie des Schrumpfs an den Randbereichen der Folienbahnen

Zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen den Schrumpfwerten der Folien in Längs- und Querrichtung und den Prozessparametern der Folienverstreckung wurden quadratische Schrumpfmuster mit einer Kantenlänge von 100 mm mit den Kanten parallel bzw. senkrecht zur Folienaufrichtung aus der Mitte der Folienbahnen

¹ Trotz auftretender Dispersion in Polyesterfolien ändert sich die Richtung der schnellen und langsamen Achse im Bereich der hier verwendeten Wellenlänge und den Wellenlängen der Lichtquellen des Orientierungssensors sowie des Polarimeters nicht.

ausgeschnitten und für 30 Minuten im Heißluftofen bei 150°C frei liegend getempert. Die Abmessungen der Schrumpfmuster in Längs- und Querrichtung wurde vor und nach dem Schrumpfversuch mit einer durch ein Vergrößerungsglas ablesbaren Skala (Skalenteilung 0,1 mm) gemessen. Aus der Änderung der Abmessungen des Schrumpfmusters vor und nach dem freien Tempern konnte der auf die Ausgangsgröße der Schrumpfmuster bezogene prozentuale Längsschrumpfung (S_L) sowie der Querschrumpfung (S_Q) ermittelt werden. Um die Schwankung der Schrumpfwerte in Folienufrichtung der Folienbahn zu berücksichtigen, wurde jeweils der Mittelwert des Schrumpfs von fünf unmittelbar in Folienufrichtung hintereinander angeordneten Folienmustern gebildet.

Um die Abhängigkeit des Schrumpfs von der Schrumpftemperatur sowohl in Längs- als auch in Querrichtung untersuchen zu können, wurden quadratische Muster aus der Mitte der Folienbahn bei verschiedenen Temperaturen für jeweils 30 Minuten im Heißluftofen frei liegend getempert und jeweils S_L bzw. S_Q bestimmt. Bei jeder Schrumpftemperatur wurden 5 Muster geschrumpft und der Mittelwert aus den 5 Werten parallel und senkrecht zur Folienufrichtung gebildet. Für jede Schrumpftemperatur wurden 5 „neue“ Muster verwendet, d.h. jedes Schrumpfmuster wurde jeweils nur bei einer Temperatur frei liegend getempert.

Zur Bestimmung des anisotropen Schrumpfverhaltens der Folien in den Randbereichen der Folienbahnen wurde die im Folgenden beschriebene Methode der Kreisschrumpfmessung entwickelt und angewendet. Auf die Oberfläche der Schrumpfmuster wurde vor dem freien Tempern im Heißluftofen mit einer Schablone ein Kreis und eine Referenzlinie parallel zur Querrichtung der Folienbahn aufgezeichnet (Abbildung 14).

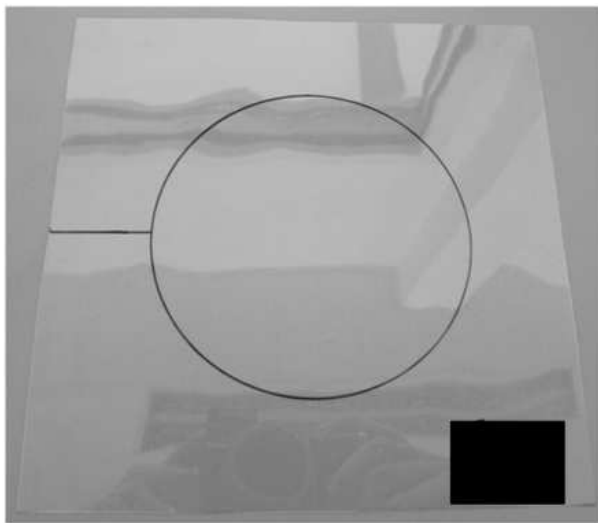


Abbildung 14: Muster für Kreisschrumpfmessung mit aufgezeichnetem Kreis und Referenzlinie.

Die gedachte Verlängerung der Referenzlinie zeigte auf den Kreismittelpunkt. Entlang der Arbeitsbreite wurden drei Kreisschrumpfmuster an den Querpositionen -300, 0 und +300 mm (→ Position der Kreismittelpunkte) entnommen und bei verschiedenen Temperaturen frei liegend im Heißluftofen getempert. Jedes Schrumpfmuster wurde nur bei jeweils einer Temperatur frei liegend im Heißluftofen getempert.

Die Muster wurden vor und nach dem freien Tempern im Heißluftofen jeweils mit einem handelsüblichen Flachbettscanner (Hersteller: Canon; Typ: Canoscan 9000F) gescannt. Mit einer speziell für diesen Zweck entwickelten Software (Programmiersprache: Purebasic) wurde der Kreisradius in Form der Anzahl der Pixel ausgehend vom Kreismittelpunkt mit einer Schrittweite von 1° berechnet. Aus der Differenz der Durchmesser des Polardiagramms vor und nach dem freien Tempern im Heißluftofen wurde der Verlauf des Schrumpfs im

Vollkreis von 0 bis 360° ermittelt. Aus der gewählten Auflösung des Flachbettscanners von 600 dpi ergibt sich entsprechend dem Digital sprung der Messkurven eine minimale Bildauflösung von 42,3 µm. Ausgehend vom ursprünglichen Kreisdurchmesser von 100 mm ergibt dies bezogen auf die Ausgangsdimensionen des Schrumpfmusters eine maximal erreichbare Genauigkeit bei der Schrumpfmessung von 0,0423 %.

Der Verlauf der Schrumpfwerte über einen Winkelbereich von 180° oder π wird durch eine sinusförmige Näherungsfunktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angenähert und daraus bei Bedarf die Amplitude A_S , der Mittelwert S_M und die Phasenverschiebung φ_S der Sinuskurve ausgegeben. Die Phasenverschiebung der sinusförmigen Messkurve im Schrumpf-Polardiagramm liefert die Information über die Richtung des maximalen Schrumpfs in der Folienebene. Die Berechnung der sinusförmigen Näherungsfunktion und seiner Parameter erfolgt mit einem Excel-VBA-Makro. Die Amplitude der Sinuskurve ist dabei ein Maß für die Anisotropie des Schrumpfs, der Offset entspricht dem mittleren Schrumpf der Folie und die Phase ist der von der Querrichtung der Folienbahn und der Richtung des maximalen Schrumpfs eingeschlossene Winkel. Die Erstellung der Polardiagramme der Kreisschrumpfmessungen für den Winkelbereich zwischen 0 und 360° erfolgte mit der Software Mathcad (Version 14) der Fa. Mathsoft.

4.7 Zugprüfung

Die mechanischen Eigenschaften wurden im Zugversuch nach ASTM D882 mit einer Tischprüfmaschine vom Typ Z005 der Firma Zwick Roell gemessen. Die Breite der getesteten Folienstreifen betrug 15 mm bei einer freien Einspannlänge zwischen den beiden Klemmböcken von 100 mm. Die Proben wurden jeweils mit einer Vorkraft von 0,5 N beaufschlagt. Zur Ermittlung des Elastizitätsmoduls wurde der Dehnbereich zwischen 0,05 und 0,25 % herangezogen, die Dehngeschwindigkeit betrug dabei 1 mm/min. Ab 0,25 % Dehnung wurde bei einer Geschwindigkeit von 100 mm/min die Probe bis zum Bruch gedehnt. Der Messbereich der Kraftmessdose betrug 2,5 kN. Zur Erstellung von Polardiagrammen der mechanischen Eigenschaften wurden Muster in Längs- und Querrichtung der Folienbahn sowie unter zusätzlichen Winkeln zwischen der Längs- und Querrichtung ausgeschnitten.

4.8 Dichtebestimmung

Die Dichte-Messungen einiger ausgewählter uni- und biaxial verstreckter Folien wurden von der Polymer Service GmbH unter Verwendung einer Dichte-Gradienten-Säule der Fa. Ray-Ran, durchgeführt. Dazu wurde in einer 700 mm hohen Kaliumjodid-Säule ein kontinuierlicher Dichtebereich zwischen 1,33 und 1,44 g/cm³ aufgebaut. Die Kalibrierung erfolgte mit sieben Eichkörpern. Die Säule wurde während der Messung der etwa 0,5 cm² großen Proben bei 23°C konstant temperiert. Die Lage der Proben wurde nach jeweils 24 Stunden abgelesen und der Dichtewert aus der zuvor erstellten Kalibrierkurve ermittelt.

Aus den errechneten Dichtewerten wurde der gewichtsbezogene Kristallinitätsanteil nach folgender Formel berechnet:

$$K_G = \frac{\rho_k \cdot (\rho_{ges} - \rho_a)}{\rho_{ges} \cdot (\rho_{cr} - \rho_a)} \quad \text{Gl. 46}$$

Für die theoretischen Dichtewerte einer vollständig amorphen bzw. einer vollständig kristallinen PET-Probe wurden die Literaturwerte 1,333 bzw. 1,455 g/cm³ verwendet. [41]

5 Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neben 7 uniaxial verstreckten Folienmustern mehr als 200 Folienrollen durch sequentielle oder simultane biaxiale Verstreckung produziert und mit den in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren ausgewertet.

Die Ergebnisse aus den Reckversuchen mit uniaxialer Verstreckung in Folienaufrichtung erfolgt in Kapitel 5.1. Kapitel 0 beschreibt die Charakteristik des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite biaxial verstreckter Folienbahnen, bevor in Kapitel 5.3 auf die Auswirkung der wesentlichen Prozessparameter auf den molekularen Orientierungswinkel, das geometrische Bowing und den Schrumpf eingegangen wird. In den Kapiteln 5.5 und 5.6 wird die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften und des thermischen Schrumpfs ausgewählter Folienbahnen aufgezeigt.

Zur besseren Übersichtlichkeit wird in diesen Kapiteln nur jeweils ein Auszug des vollständigen Parametersatzes der Reckanlage beschrieben, für die nähere Parameterbeschreibung wird auf die jeweiligen Tabellen in Kapitel 7 (Anhang) verwiesen.

5.1 Thermische Dimensionsstabilität, Dichte, mechanische Eigenschaften und Hauptorientierungsrichtung uniaxial verstreckter Folien

In Kapitel 3.4 wurde bereits auf die Abhängigkeit des thermischen Schrumpfs von der Orientierung der Molekülketten in den kristallinen und nichtkristallinen Bereichen eingegangen. Dieser Zusammenhang macht deutlich, dass die Höhe des richtungsabhängigen Schrumpfs einer uniaxial verstreckten PET-Folie wesentlich von den Parametern der Längsreckung und die dadurch erreichte Orientierung in den kristallinen und nichtkristallinen Bereichen sowie vom Kristallinitätsanteil in der Folie bestimmt wird.

Die Grafik in Abbildung 15 zeigt den richtungsabhängigen Schrumpf für längs verstreckte PET-Folien, die mit unterschiedlichen Längsreckverhältnissen verstreckt wurden. Zusätzliche Prozessparameter können der Tabelle 15 im Anhang entnommen werden.

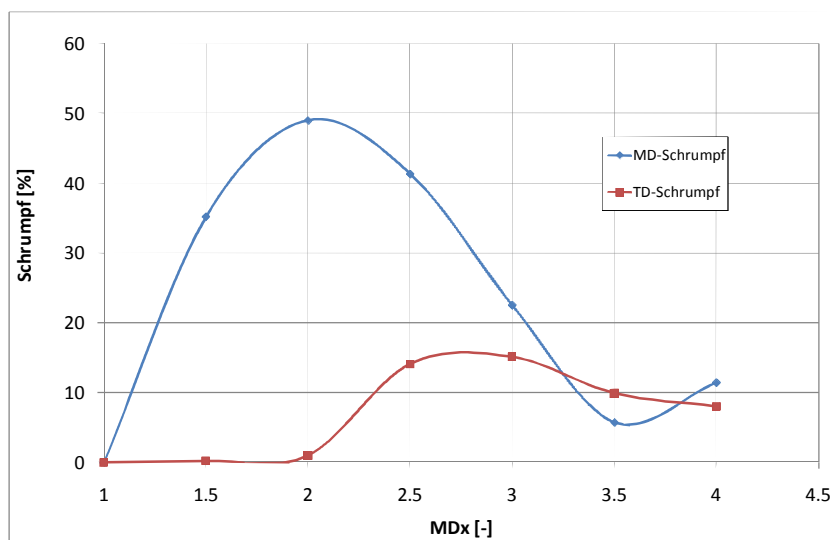


Abbildung 15: Längs- und Querschrumpf (150°C / 30min) in uniaxial verstreckter PET-Folie.

Der Längsschrumpf zeigt ein ausgeprägtes Maximum für die 2,0-fach längs verstreckte Folie. Die weitere Erhöhung des Längsreckverhältnisses von 2,0 auf 3,5 führt zur Verringerung des Längsschrumpfs von fast 50 auf sechs Prozent. Die weitere Erhöhung des Längsreckverhältnisses bis auf 4,0 bewirkt einen erneuten Anstieg des Längsschrumpfs. Der senkrecht zur Folienaufrichtung in der Folienebene gemessene Querschrumpf zeigt erwartungsgemäß ein anderes Verhalten. Bis zum Längsreckverhältnis von 2,0 ist kein Querschrumpf zu beobachten. Für Längsreckverhältnisse zwischen 2,5 und 3,0 entstehen Schrumpfwerte in Querrichtung von etwa 15 %, ohne dass in diese Richtung eine Orientierung der Folie bzw. der Molekülketten stattgefunden hat. Bei Längsreckverhältnissen über 3,0 zeichnet sich ein erneuter Rückgang des Querschrumpfs ab.

Die Hauptbrechungsindizes der unverstreckten Vorfolie sind in Tabelle 3 zu sehen. Bereits in der Vorfolie entsteht eine geringe Vorzugsorientierung parallel zur Abzugsrichtung der Polymerschmelze, der kleinste Wert wird parallel zur Dickenrichtung für n_{THK} gemessen. Als Mittelwert aus den drei Hauptbrechungsindizes ergibt sich der Gesamtbrechungsindex n_{mittel} zu 1,5759.

Tabelle 3: Hauptbrechungsindizes und Gesamtbrechungsindex der unverstreckten Vorfolie.

n_{MD}	n_{TD}	n_{THK}	n_{mittel}
1,5763	1,5761	1,5751	1,5759

Der in Abbildung 16 dargestellte Verlauf der drei Hauptbrechungsindizes n_{MD} , n_{TD} und n_{THK} zeigt beim Längsreckverhältnis von 3,0 eine Unstetigkeit. Der Brechungsindex n_{MD} parallel zur Reckrichtung zeigt die Richtung der Hauptorientierung für alle längsverstreckten Folien. n_{MD} steigt bis zum Reckverhältnis von 3,0 bereits deutlich an und ab dem Reckverhältnis 3,0 wird der Anstieg nochmals steiler. Der Brechungsindex in Querrichtung n_{TD} geht für Reckverhältnisse bis 3,0 leicht zurück, bevor durch einen darauf folgenden Anstieg beim Längsreckverhältnis von 4,0 wieder annähernd der Wert erreicht wird, der auch in der Vorfolie gemessen wurde. Einzig der Brechungsindex parallel zur Dickenrichtung n_{THK} sinkt auch bei Reckverhältnissen über 3,0.

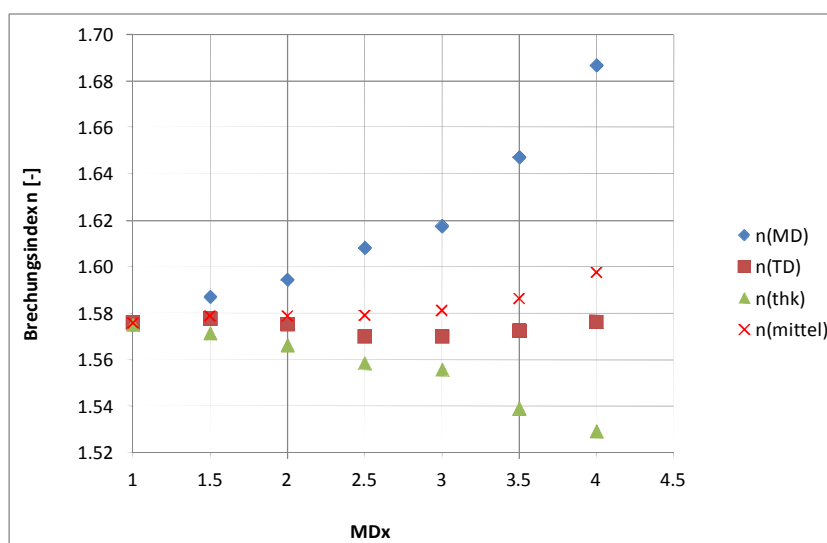


Abbildung 16: Richtungsabhängige Brechungsindizes und Gesamtbrechungsindex n_{mittel} .

Abbildung 17 zeigt die Dichte und den Gesamtbrechungsindex der uniaxial verstreckten Folienproben in Abhängigkeit des Längsreckverhältnisses. Die Erhöhung des Längsreckverhältnisses von 1,5 auf 2,0 führt nur zu einer geringen Zunahme der Dichte, ein deutlicherer Anstieg wird erst ab Längsreckverhältnissen über 2,0 beobachtet.

Der Mittelwert der drei Hauptbrechungsindizes bleibt für Längsreckverhältnisse bis 2,5 annähernd konstant, ein stärkerer Anstieg ist ab dem Reckverhältnis 2,5 zu beobachten. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Saunders [10].

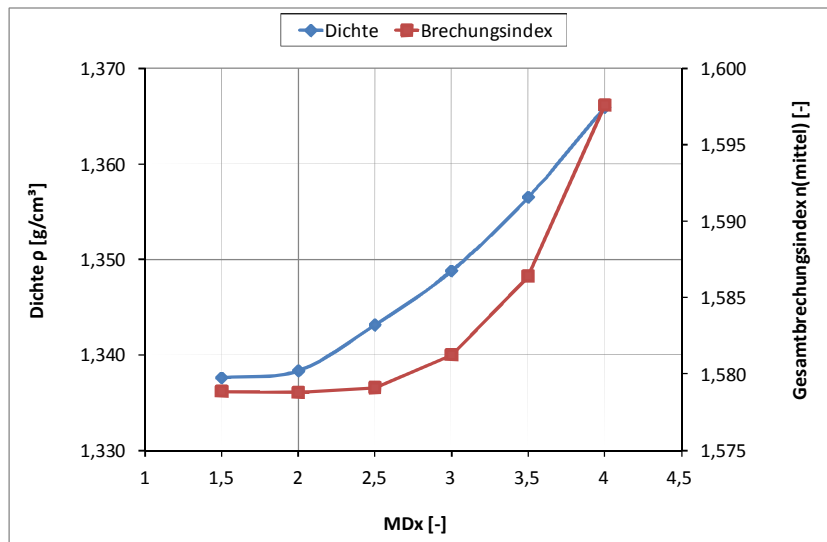


Abbildung 17: Dichte und mittlerer Brechungsindex $n(\text{mittel})$ für uniaxial verstreckte PET-Folien.

Der Verlauf der parallel und senkrecht zur Folienlaufrichtung gemessenen Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit des Längsreckverhältnisses ist in Abbildung 18 dargestellt. Parallel zur Querrichtung bleibt der Elastizitätsmodul für alle untersuchten Folien dieser Versuchsreihe unverändert, parallel zur Längsrichtung dagegen steigt der Elastizitätsmodul von 2270 N/mm² (Längsreckverhältnis 1,5) auf fast 9300 N/mm² (Längsreckverhältnis 4,0) an. Die zunehmende Längsverstreckung wirkt sich oberhalb dieses Längsreckverhältnisses deutlich empfindlicher auf den Elastizitätsmodul in Längsrichtung aus als bei Längsreckverhältnissen unterhalb von 3,0.

Um die Homogenität der Verstreckung beurteilen zu können, wurden Dickenprofile der uniaxial verstreckten Folien in Folienlaufrichtung aufgenommen. Dazu wurde an 100 Positionen in Folienlaufrichtung im Abstand von zehn Millimetern je ein Dickenwert gemessen und daraus die Standardabweichung $\sigma_X(\text{THK})$ berechnet.

Im linken Teil von Abbildung 19 wird die Standardabweichung $\sigma_X(\text{THK})$ der Dicke der uniaxial verstreckten PET-Folien als Funktion des Längsreckverhältnisses dargestellt. Der rechte Teil von Abbildung 19 zeigt den Verlauf des Variationskoeffizienten, welcher dem Quotienten aus der Standardabweichung und dem Mittelwert der Foliendicke entspricht. Da im Variationskoeffizienten der höhere Mittelwert der Dicke der 1,5-fach verstreckten Folie berücksichtigt wird, ist in dieser Grafik bereits eine geringe Zunahme der Inhomogenität bei einer Erhöhung des Reckverhältnisses von 1,5 auf 2,0 zu erkennen. Die Inhomogenität der Foliendicke zeigte sich am deutlichsten bei Längsreckverhältnissen von 2,5 und 3,0.

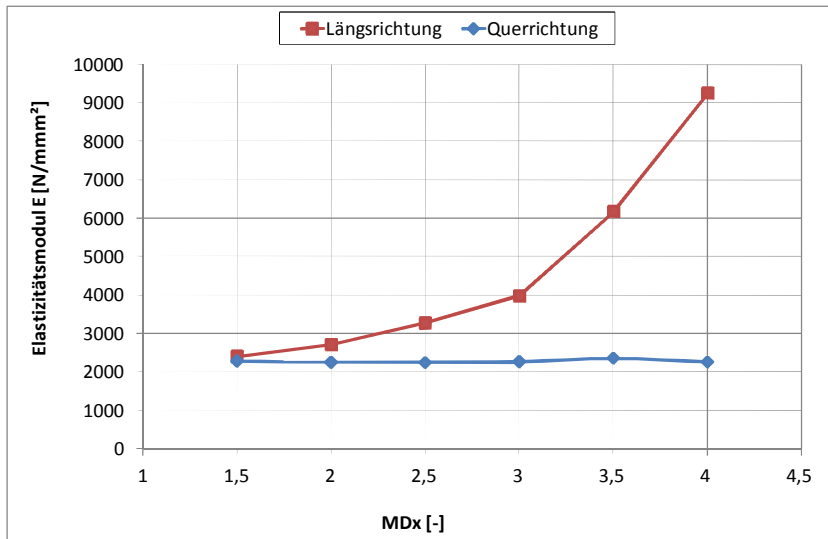


Abbildung 18: Elastizitätsmoduln parallel zur Längs- und Querrichtung uniaxial verstreckter Folienbahnen bei Längsreckverhältnissen zwischen 1,5 und 4,0.

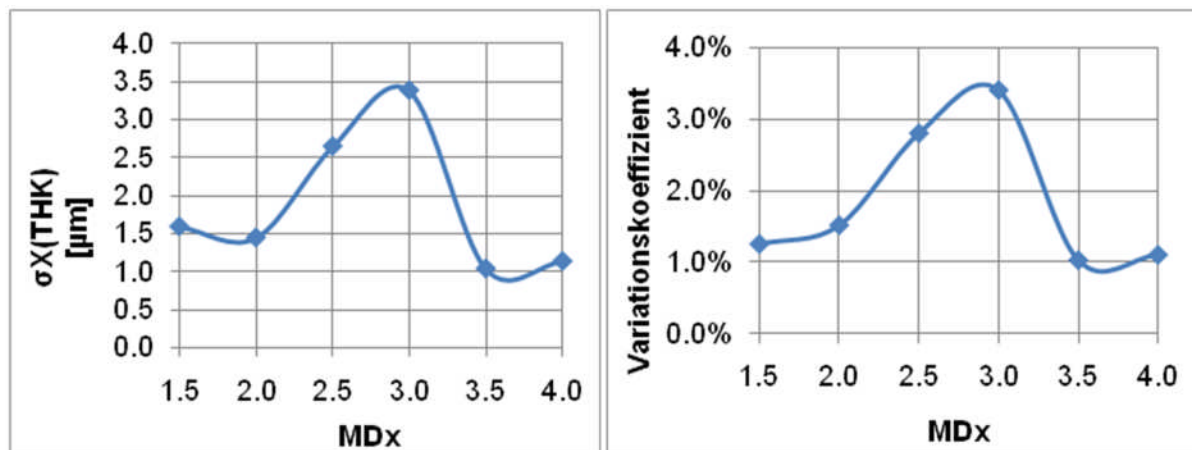


Abbildung 19: Standardabweichung (links) und Variationskoeffizient (rechts) der Dicke der uniaxial verstreckten PET-Folien.

5.2 Der molekulare Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite biaxial ver Streckter Folienbahnen

5.2.1 Generelle Charakteristik

Abbildung 20 zeigt den Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite einer sequentiell und einer simultan biaxial ver Streckten PET-Folienbahn mit je 800 mm Arbeitsbreite. Der molekulare Orientierungswinkel wird zwischen den Querpositionen -300 und +300 mm an sieben Messpunkten im Abstand von 100 mm dargestellt. Die Lage des molekularen Orientierungswinkels zur entsprechenden Bruttoorientierungsrichtung in der Folienebene geht aus Abbildung 9 auf Seite 38 hervor. Die Position 0 mm entspricht der Mittenposition der Arbeitsbreite, der Messwert an der Position -300 mm wurde auf linken und der Messwert an der Position +300 mm auf der rechten Seite der Folienbahn gemessen. Die Prozessparameter der Folienver Streckung sind Tabelle 4 zu entnehmen. Eine qualitative Darstellung der molekularen Bruttoorientierungsrichtung an den Randpositionen und an der Mittenposition der Folienbahn der sequentiell biaxial ver Streckten Folienbahn aus Abbildung 20 ist zum besseren Verständnis in Abbildung 21 skizziert. Der molekulare Orientierungswinkel entspricht dem Winkel, der von der Bruttoorientierungsrichtung und der Querrichtung der Folienbahn eingeschlossen wird.

Tabelle 4: Prozessparameter der biaxial ver Streckten Folien aus Abbildung 20.

Reck-Modus	Endfolien-Geschwindigkeit [m/min]	r_L	r_Q	Temperatur [°C]	Längs-Reckzonen	Quer-Reckzonen	Temper-Zonen
sequentiell	24	3	3,4	240	Längsreckwerk	Z3 & Z4	Z6-Z9
simultan	24	3	3,4	240	Z3	Z3 & Z4	Z6-Z9

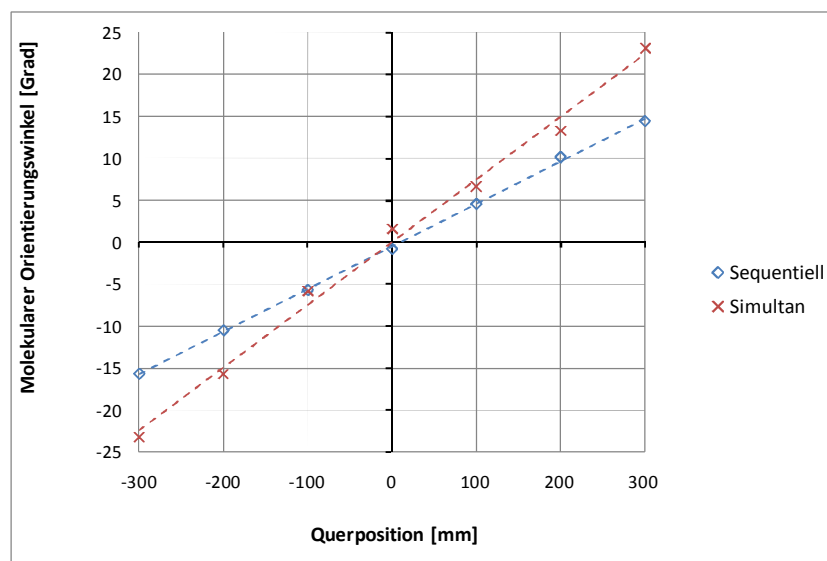


Abbildung 20: Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite für simultan und sequentiell ver Streckte PET-Folien.

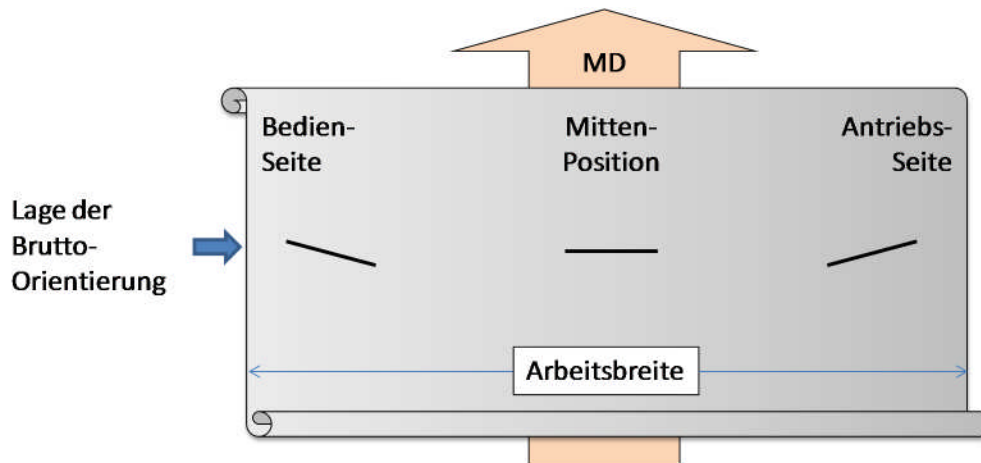


Abbildung 21: Qualitative Darstellung der Bruttoorientierungsrichtung in sequentiell biaxial verstreckter Folienbahn aus Abbildung 20;

Der entlang der Arbeitsbreite gemessene Molekülorientierungswinkel lässt sich für beide dargestellten Verstreckungsmodi sehr gut mit einer linearen Funktion annähern. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,999 für die sequentiell bzw. 0,994 für die simultan verstreckte Folie.

An der Mittenposition bei 0 mm beträgt der molekulare Orientierungswinkel etwa 0° und liegt parallel zur Querrichtung. Je mehr man sich den Rändern nähert, desto größer wird der gemessene Betrag des molekularen Orientierungswinkels, der von der Bruttoorientierungsrichtung und der Querrichtung eingeschlossen wird. Für die simultan verstreckte Folie ergeben sich - verglichen mit der sequentiell verstreckten Folie - um etwa ein Drittel höhere molekulare Orientierungswinkel.

Der lineare und zur Mittenposition symmetrische Verlauf der Messkurven lässt auf eine homogene Temperaturverteilung entlang der Arbeitsbreite in den Reck- und Temperzonen des Querreckofens bzw. des LISIM-Ofens schließen.

Im Bereich zwischen dem linken Rand und der Mittenposition der Folienbahn werden negative molekulare Orientierungswinkel gemessen, die Messwerte zwischen der Mittenposition und dem rechten Rand besitzen ein positives Vorzeichen. Die Skizzierung der Bruttoorientierungsrichtung an den Folienrändern ergibt für diese Fälle eine „V“-Form, der Kreuzungspunkt der gedachten Verlängerungen der Bruttoorientierungsrichtungen liegt vor den Messpositionen (näher zum Extrusionsteil der Anlage). Der daraus resultierende Rückschluss auf die qualitative Lage der Indexellipsen in der Folienebene an den verschiedenen Positionen entlang der Arbeitsbreite entspricht der Darstellung in Abbildung 5. In bestimmten Fällen können die molekularen Orientierungswinkel auch von positiven Werten auf der linken Seite hin zu negativen Werten auf der rechten Seite der Folienbahn verlaufen, die Bruttoorientierungsrichtungen an den Folienrändern bilden dann eine „Λ“-Form. Für diese Fälle liegt der Kreuzungspunkt der gedachten Verlängerung der Bruttoorientierungsrichtungen an den Folienrändern hinter den Messpositionen (näher zum Wickler).

5.2.2 Sonderfälle für den Verlauf des molekularen Orientierungswinkels

5.2.2.1 Asymmetrie und Nichtlinearität entlang der Arbeitsbreite bei rascher Abkühlung nach der Verstreckung

Abweichungen des molekularen Orientierungswinkels von einem linearen Verlauf entlang der Arbeitsbreite können beispielsweise durch eine rasche Abkühlung der Folie unmittelbar nach der Verstreckung entstehen.

Die hier beschriebenen Folienbahnen wurden in den Zonen 3 und 4 in Längsrichtung dreifach und in Querrichtung 3,4-fach bei 95°C (Zone 3) bzw. 97°C (Zone 4) simultan biaxial verstreckt. Anschließend wurden die verstreckten Folien durch die mit 70°C temperierte Zone 5 geführt. In Abbildung 22 ist der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels einer Folienbahn zu sehen, die auch in den nachfolgenden Zonen 6 bis 9 bei nur 70°C getempert wurde. Zusätzlich zum Verlauf des Mittelwerts aus den 25 Messwerten, die an jeder der sieben Querpositionen zwischen -300 und +300 mm aufgenommen wurden, sind in Abbildung 22 auch die Maximal- und Minimalwerte für jede Querposition dargestellt. Abbildung 23 zeigt den Verlauf des molekularen Orientierungswinkels ebenfalls mit den zugehörigen Maximal- und Minimalwerten einer Folienbahn, die unmittelbar nach Zone 5 wieder erwärmt wurde. Die maximale Zonentemperatur bei der Herstellung dieser Folienbahn betrug dabei 200°C (Zone 8).

Der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite ist für beide Fälle asymmetrisch und nichtlinear, zusätzlich sind deutliche Schwankungen der Messwerte in Längsrichtung der Folienbahn zu beobachten. Auch die im Anschluss an Zone 5 folgende Erwärmung der zunächst abgekühlten Folienbahn in Zone 8 auf 200°C führt nicht zu einem linearen, symmetrischen Verlauf des molekularen Orientierungswinkels. Verfahrenstechnisch ist eine rasche Abkühlung der Folie unmittelbar nach der biaxialen Verstreckung unüblich, allerdings wird es in der Literatur als Mittel zur Reduzierung des geometrischen Bowings beschrieben [42].

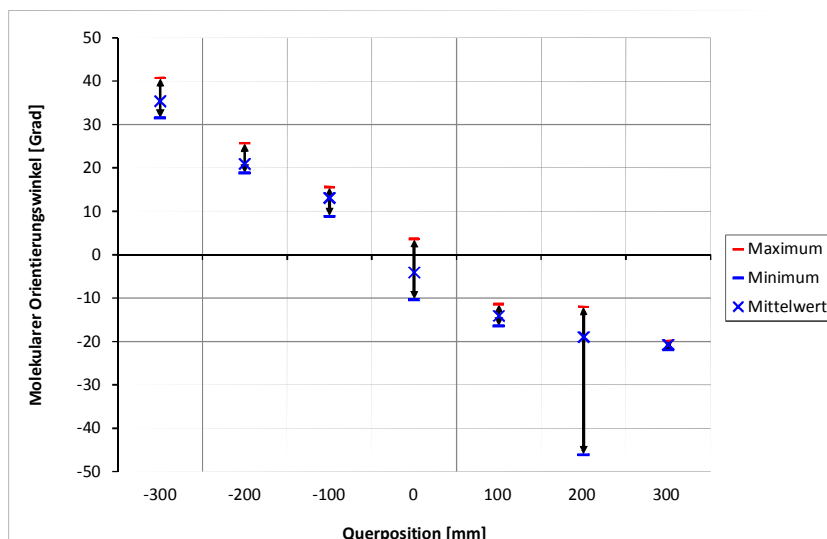


Abbildung 22: Maximum, Minimum und Mittelwert aus 25 Messwerten des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite einer simultan biaxial verstreckten Folienbahn; Lufttemperatur in Zone 5, 6, 7, 8 und 9: 70°C.

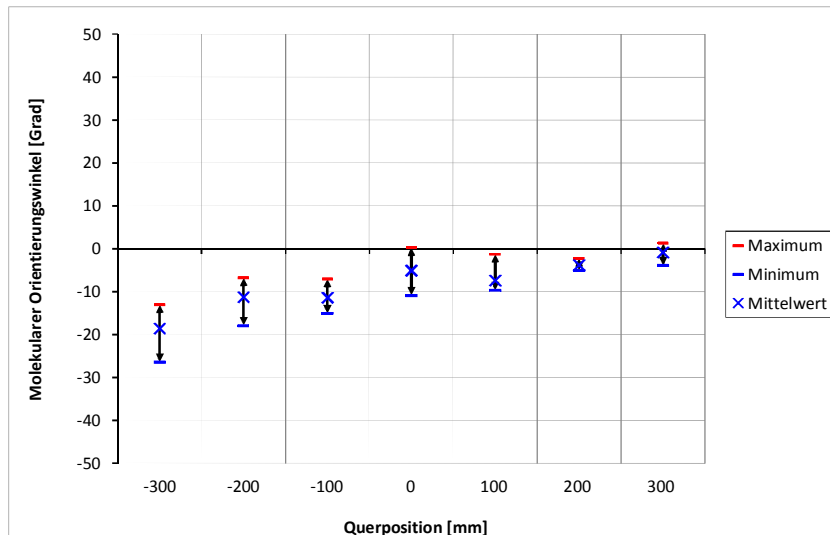


Abbildung 23: Maximum, Minimum und Mittelwert aus 25 Messwerten des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite einer simultan biaxial verstreckten Folienbahn; Lufttemperatur in Zone 5: 70°C , Lufttemperatur in Zone 8: 200°C.

5.2.2.2 Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite bei echt simultan biaxialer Verstreckung

Eine deutliche Abweichung von einem linearen Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite wurde in einer echt simultan biaxial verstreckten und getemperten PET-Folienbahn beobachtet (Abbildung 24). Die Folie wurde zeitgleich jeweils um den Faktor 3,3 in Längs- und Querrichtung verstreckt und anschließend bei 240°C im LISIM-Ofen ohne Durchführung einer Relaxierung getempert. Weitere Prozessparameter sind Tabelle 16 im Anhang zu entnehmen.

Die Netto-Arbeitsbreite der Folie mit einer Dicke von 100 µm beträgt 850 mm, der molekulare Orientierungswinkel wurde von -400 mm bis +400 mm im 50 mm Intervall entlang der Arbeitsbreite an je 25 Messpunkten in Folienlaufrichtung gemessen. Die Messkurve kann in 3 Bereiche eingeteilt werden (Bereich I, II und III in Abbildung 24). Im Bereich I (Position -400 bis -100 mm) verändert sich der molekulare Orientierungswinkel nur geringfügig zwischen -45° und -55°. Im Bereich II ändert sich der molekulare Orientierungswinkel innerhalb von nur ±200 mm um die Mittenposition von -45° auf +45°. Bereich III (Position +100 bis +400) verhält sich ähnlich dem Bereich I, nur mit umgekehrten Vorzeichen. Zur Veranschaulichung der Orientierungsrichtungen entlang der Arbeitsbreite der Folienbahn ist in Abbildung 25 die molekulare Orientierungsrichtung unter Verwendung einer Pfeildarstellung skizziert. Jeder Pfeil stellt die an den untersuchten Positionen entlang der Arbeitsbreite und an mehreren Punkten in Folienlaufrichtung gemessene Bruttoorientierungsrichtung dar. In dieser Darstellung wird das rasche Kippen der Bruttoorientierungsrichtung im Bereich um die Mittenposition der Folienbahn deutlich.

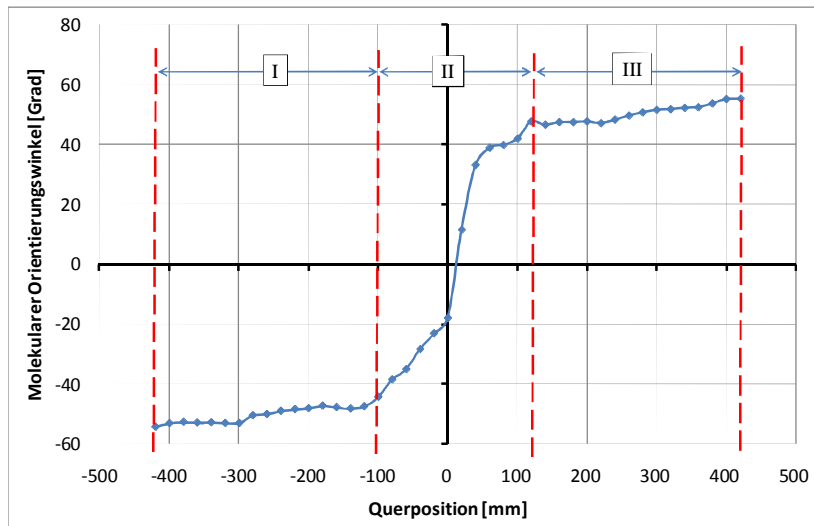


Abbildung 24: Nichtlinearer Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite einer echt simultan biaxial verstreckten Folienbahn.

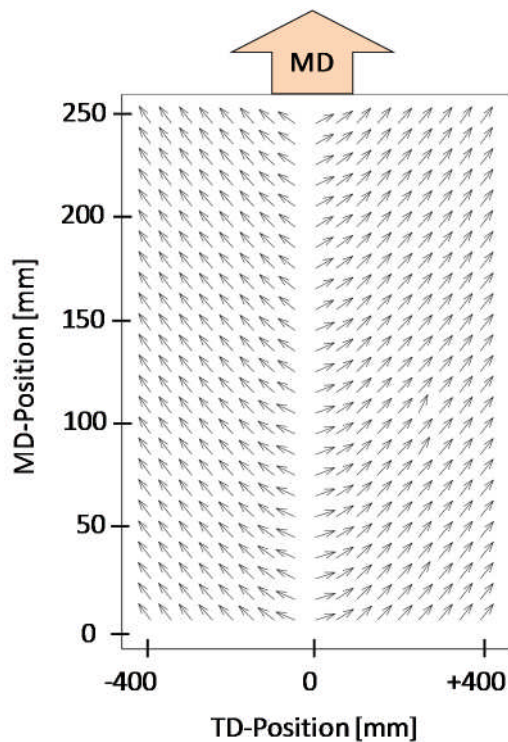


Abbildung 25: Skizzierung der Bruttoorientierungsrichtung entlang der Arbeitsbreite.

5.2.2.3 Molekularer Orientierungswinkel in Kluppennähe

Einen weiteren Hinweis auf die Ursache für die Entstehung der molekularen Orientierungsrichtung in biaxial verstreckten Folienbahnen können die Bereiche in der Nähe der Kluppen liefern. Bei der simultan biaxialen Verstreckung stehen die Kluppen im Vergleich zur sequentiell biaxialen Verstreckung am Ende der Reckzonen und bei der Durchfahrt durch die Temperzonen auf Grund der Längsreckung der Folie im LISIM-Ofen im Abstand von mindestens 165 mm zueinander (Abstand bei sequentieller Verstreckung: 55mm). Aus diesem

Grund zeigt sich die Variation der Bruttoorientierungsrichtung in Abhängigkeit von der Kluppenposition in simultan verreckten Folien deutlicher. Abbildung 26 beschreibt die molekularen Orientierungswinkel einer simultan verreckten PET-Folienbahn über 1000 mm in Folienlaufrichtung an 5 Positionen entlang der Arbeitsbreite zwischen der Querposition -50 und -450 mm der Folienbahn. Die Längsreckung der Folie wurde in Zone 3, die Querreckung in Zone 3 und 4 zu gleichen Anteilen durchgeführt (weitere Reckparameter siehe Tabelle 17 im Anhang). Da es sich bei diesem Folienmuster mit einer Gesamtbreite von etwa 1220 mm um ein Bruttomuster ohne Randbeschnitt handelte, waren die Abdrücke der Kluppen an den Folienrändern zu sehen, wodurch eine Zuordnung der Kluppenpositionen zu den Positionen der Messpunkte in Folienlaufrichtung erfolgen konnte. Die Positionen der mit 1 bis 7 nummerierten Kluppen bzw. ihre Lage relativ zu den Messpunkten der molekularen Orientierungswinkel sind in Abbildung 26 gekennzeichnet. Am deutlichsten ist die Schwankung der Messwerte in Folienlaufrichtung an der Querposition -450 mm zu sehen, das entspricht einer Entfernung vom äußeren Rand des Bruttomusters von etwa 160 mm. An dieser Position schwankt der molekulare Orientierungswinkel innerhalb von 1000 mm in Folienlaufrichtung um etwa 12°, an der Querposition -50 mm hat die Schwankung bereits auf weniger als 5° abgenommen. Dass die annähernd punktförmig eingeleiteten Reckkräfte den molekularen Orientierungswinkel bis weit in die Folienbahn hinein beeinflussen ist in Abbildung 27 zu sehen. Die Schwankung der Messkurven vor den Kluppen sind bis zur Querposition -50 mm zu beobachten.

Für die Messpositionen unmittelbar vor den Kluppen ergeben sich die maximalen molekularen Orientierungswinkel, Minima treten an den Messpositionen zwischen zwei Kluppen auf. Die maximale Abweichung zwischen der Bruttoorientierungsrichtung und der Normalen zur Folienlaufrichtung ist also jeweils an den Orten der maximalen mechanischen Spannung zu finden (siehe Simulationsergebnis in Abbildung 28).

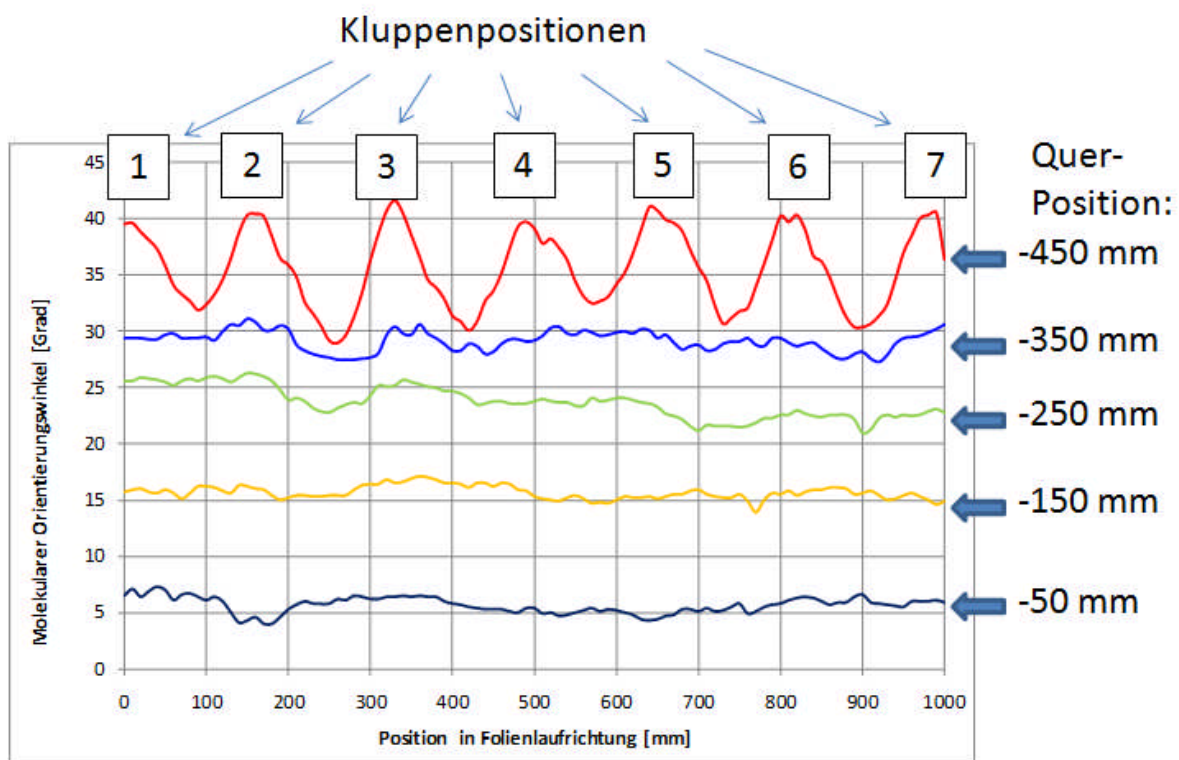


Abbildung 26: Molekularer Orientierungswinkel über 1000 mm in Folienlaufrichtung an verschiedenen Positionen entlang der Arbeitsbreite einer simultan verreckten PET-Folienbahn.

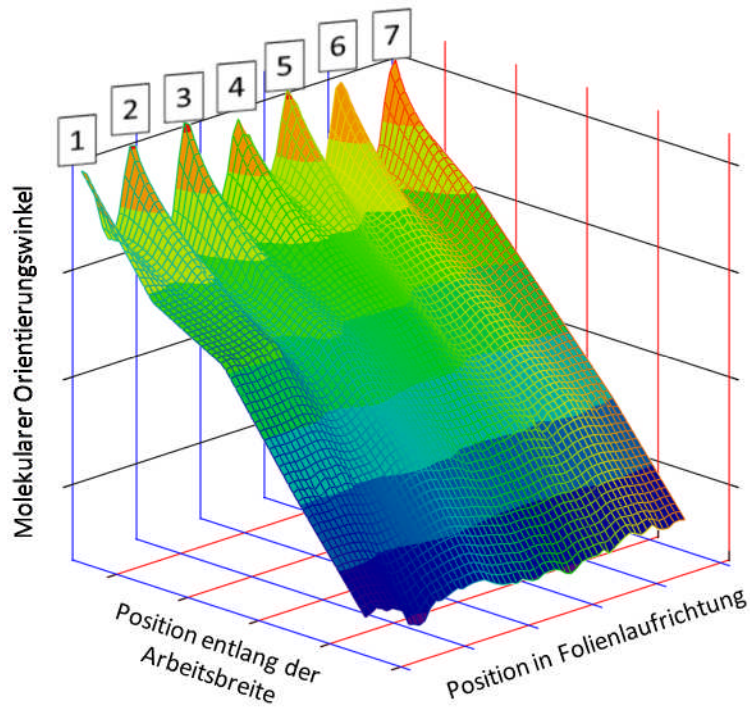


Abbildung 27: Perspektivische Darstellung des molekularen Orientierungswinkels aus Abbildung 26 in simultan verestreckter PET-Folie.

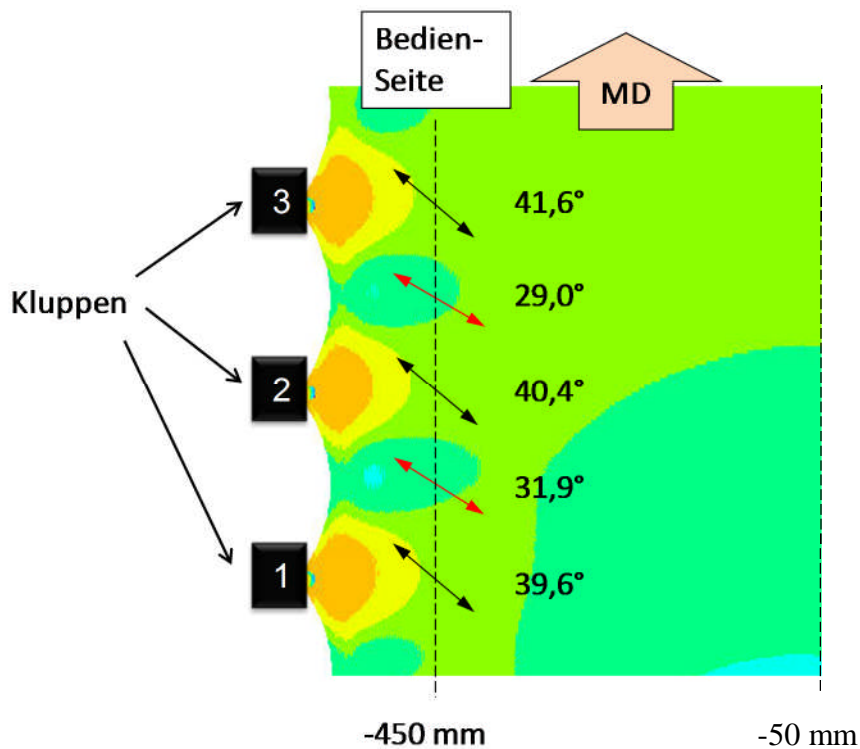


Abbildung 28: Ansys-Simulation der eingeleiteten Reckspannungen und Variation des molekularen Orientierungswinkels und mechanische Spannungszustände in Kluppennähe; Orte hoher Reckspannungen sind orange, Orte geringer Reckspannungen blau gekennzeichnet.

5.2.3 Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels

Die Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels wurde an einer 3-fach in Längsrichtung und 3,4-fach in Querrichtung sequentiell biaxial verreckten und bei 210°C getemperten Folienbahn exemplarisch durchgeführt (weitere Prozessparameter siehe Tabelle 18 im Anhang). Messwerte wurden an sieben Positionen entlang der Arbeitsbreite zwischen den Querpositionen -300 mm und +300 mm aufgenommen. Die Nettobreite der Folienbahn betrug 800 mm und die Folienlaufgeschwindigkeit 24 m/min, wodurch sich auf Grund der Messdauer von 20 s eine gemessene Länge in Folienlaufrichtung von 8 m ergibt.

Wie aus Abbildung 30 hervorgeht, ist der Nulldurchgang des Verlaufs des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite um 50 mm aus der Mittenposition der Arbeitsbreite verschoben. Die Mittelwerte der molekularen Orientierungswinkel liegen am rechten Rand bei $11^\circ \pm 2^\circ$, am linken Rand bei $-11^\circ \pm 2^\circ$.

Die Messwerte zeigen in Folienlaufrichtung an jeder Messposition eine moderate Messschwankung von maximal 3° um den Mittelwert.

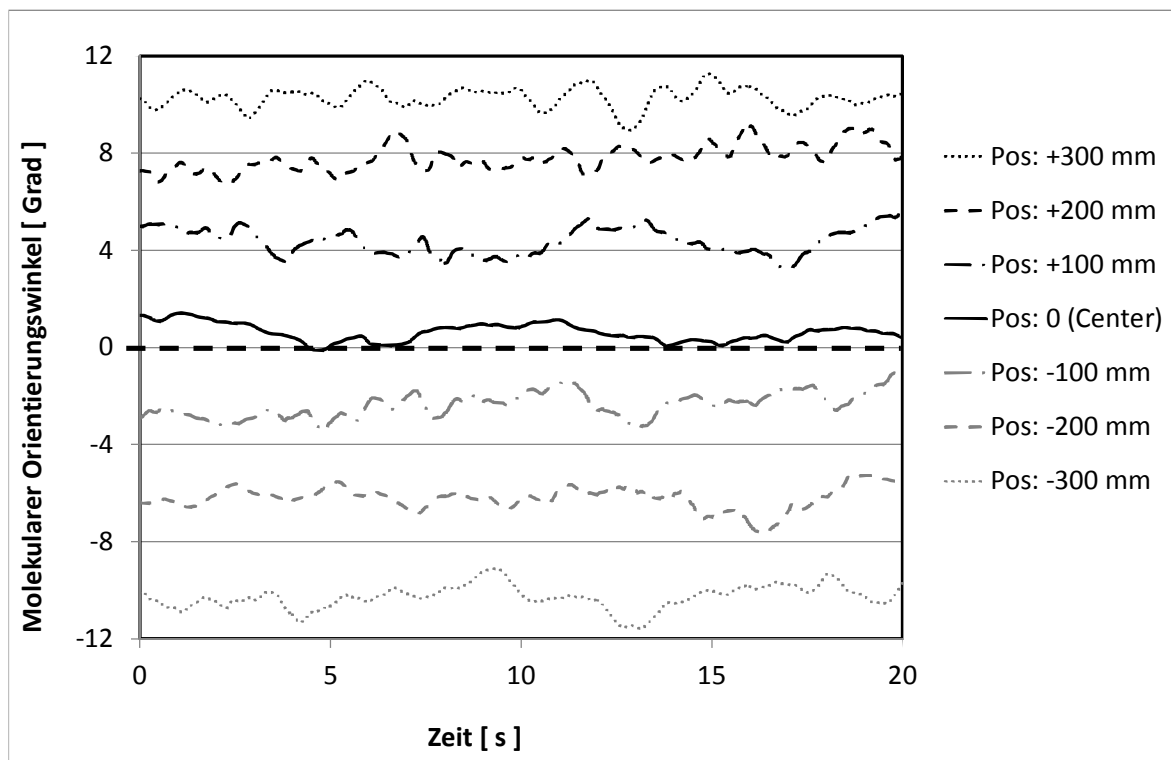


Abbildung 29: Kurvenverläufe der Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkel über einen Zeitraum von 20 s zwischen den Querpositionen -300 und +300 mm.

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den inline und den offline ermittelten Messdaten des molekularen Orientierungswinkels ist in Abbildung 30 dargestellt. Bei den darin gezeigten Offline-Messwerten handelt es sich jeweils um den Mittelwert aus 25 Einzelmesswerten an der jeweiligen Querposition (Erläuterung der Methode zur Offline-Messung des molekularen Orientierungswinkels siehe Kapitel 4.2). Die maximale Abweichung zwischen den an der laufenden Folienbahn und den im Labor aufgenommenen Messdaten beträgt $0,8^\circ$ an der Querposition -200 mm. Alle offline gemessenen molekularen Orientierungswinkel befinden sich zwischen den Minimal- und Maximalwerten der Inline-Messung.

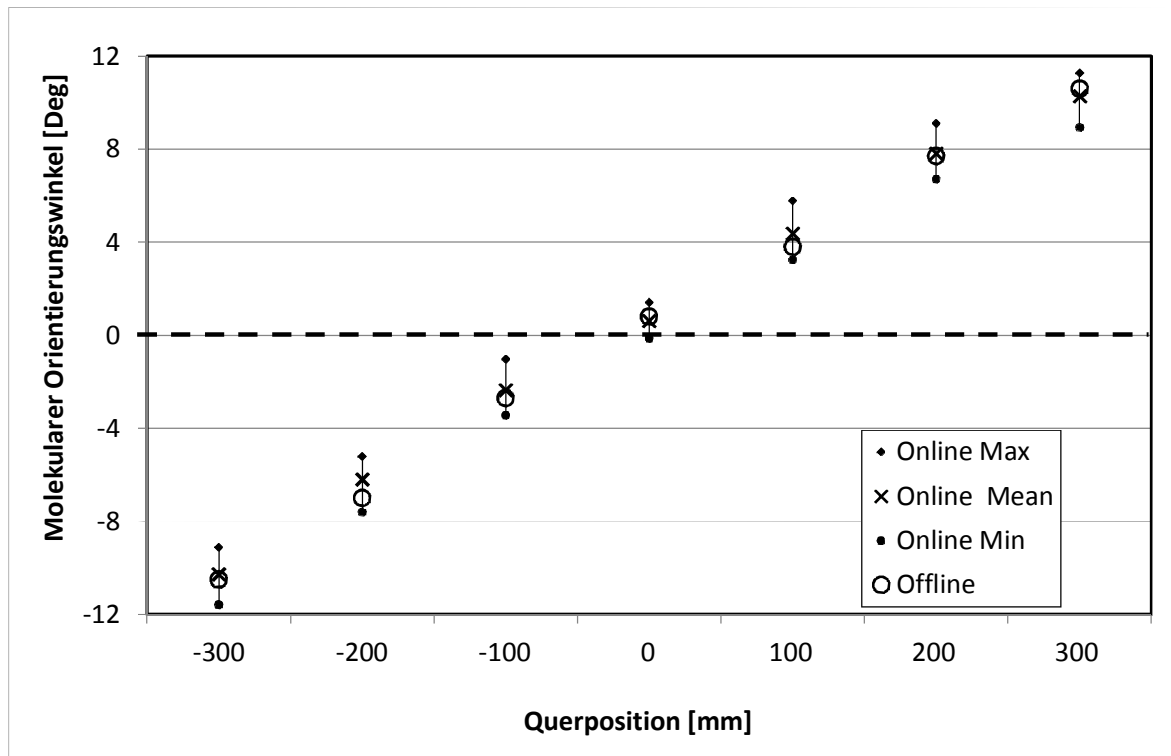


Abbildung 30: Maxima, Minima und Mittelwerte der inline sowie die offline gemessenen molekularen Orientierungswinkel.

5.3 Auswirkung wesentlicher Prozessparameter auf den molekularen Orientierungswinkel, das geometrische Bowing und den Schrumpfung

5.3.1 Einfluss der Prozessparameter bei sequentiell biaxialer Verstreckung

5.3.1.1 Längsreckverhältnis

In Abbildung 31 ist der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite zweier mit unterschiedlichen Längsreckverhältnissen (3,0 bzw. 3,5) verstreckten Folienbahnen zu sehen. Die Folien wurden nach der Längsverstreckung im Längsreckwerk 3,4-fach quer verstreckt und in den Zonen 6 bis 9 bei 240°C getempert.

Die molekularen Orientierungswinkel an den verschiedenen Querpositionen der 3,5-fach längs verstreckten Folie betragen in etwa das Doppelte der molekularen Orientierungswinkel der 3,0-fach längs verstreckten Folie. Zusätzlich fällt auf, dass die Mittelwerte der 3,5-fach längs verstreckten Folie an den sieben Querpositionen eine deutlich stärkere Abweichung von der linearen Näherungsfunktion zeigen.

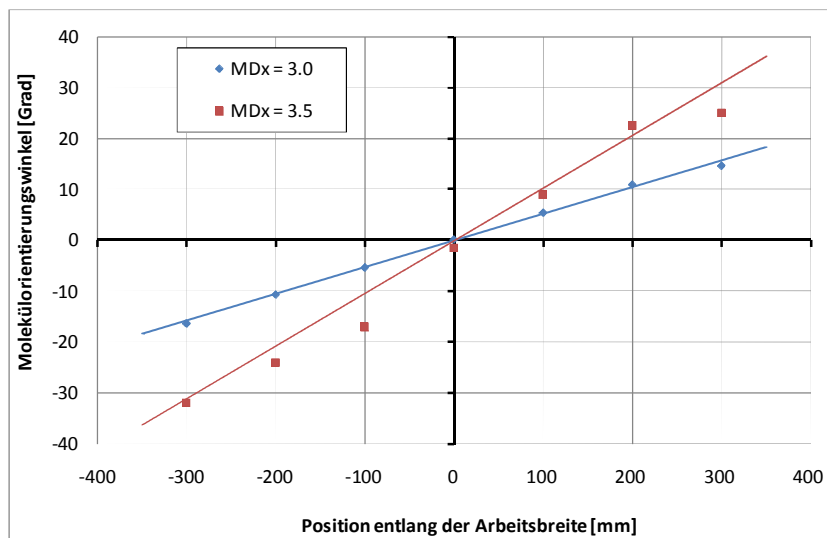


Abbildung 31: Molekularer Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite für Längsreckverhältnisse 3,0 und 3,5.

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich wird, steigt das geometrische Bowing und damit auch der geometrische Bowingwinkel $\bar{\beta}_{\pm 300}$ mit der Erhöhung des Längsreckverhältnisses r_L zwar an, im Vergleich zur Veränderung des mittleren Orientierungswinkels $\bar{\alpha}_{\pm 300}$ fällt der Anstieg aber gering aus. Die Schrumpfwerte steigen mit zunehmendem Längsreckverhältnis sowohl in Längs- als auch in Querrichtung.

Tabelle 5: Geometrisches Bowing, geometrischer Bowingwinkel $\bar{\beta}_{\pm 300}$, mittlerer Orientierungswinkel $\bar{\alpha}_{\pm 300}$ und Schrumpfwerte (150°C, 30min) in Längsrichtung S_L und Querrichtung S_Q in Folienbahnen mit unterschiedlichen Längsreckverhältnissen r_L .

Längsreckverhältnis r_L	Geometrisches Bowing	$\bar{\beta}_{\pm 300}$ [Grad]	$\bar{\alpha}_{\pm 300}$ [Grad]	S_L [%]	S_Q [%]
3,0	3,9	3,4	15	1.0	1.8
3,5	4,4	3,7	28	1.3	2.0

5.3.1.2 Querreckverhältnis

Die Auswirkung des Querreckverhältnisses auf den Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite von 3,0-fach längs verstreckten Folien zeigt Abbildung 32. Beide Folienbahnen wurden bei einer Temperatur von maximal 200°C (Zone 8) getempert (Temperaturprofile der Folien siehe Tabelle 20 im Anhang). Durch eine Erhöhung des Querreckverhältnisses von 3,2 auf 3,4 verringern sich die Messwerte für den molekularen Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite.

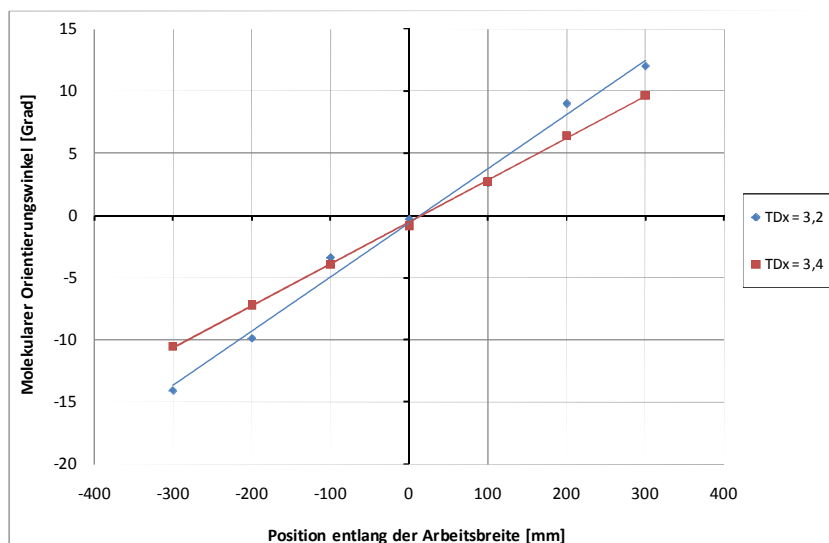


Abbildung 32: Molekülorientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite für Querreckverhältnisse 3,2 und 3,4 beim Längsreckverhältnis von 3,0.

Auch der geometrische Bowingwinkel (Winkel zwischen der Querrichtung der Folienbahn und der Bowinglinie) nimmt durch die Verringerung des geometrischen Bowings bei steigendem Querreckverhältnis deutlich ab (Tabelle 6). Der Längsschrumpf steigt von 7,9 auf 8,1 %, der Querschrumpf steigt ebenfalls um 0,3 % auf 9,3 % an.

Tabelle 6: Geometrisches Bowing, geometrischer Bowingwinkel $\bar{\beta}_{\pm 300}$, mittlerer Orientierungswinkel $\bar{\alpha}_{\pm 300}$ und Schrumpfwerte (150°C, 30min) in Längsrichtung S_L und Querrichtung S_Q bei unterschiedlichen Querreckverhältnissen r_Q .

Längsreckverhältnis r_L	Längsreckverhältnis r_Q	Geometr. Bowing	$\bar{\beta}_{\pm 300}$ [Grad]	$\bar{\alpha}_{\pm 300}$ [Grad]	S_L [%]	S_Q [%]
3,0	3,2	2,3	18,5	13,1	7,9	9,0
	3,4	1,9	15,0	10,1	8,1	9,3

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Querreckverhältnis in einem Bereich von 3,2 bis 4,25 variiert. Das Längsreckverhältnis betrug bei diesen Folienbahnen nur 2,3, die Tempertemperatur in Zone 8 lag maximal bei 160°C. Am Ende des Querreckofens wurde jeweils eine Querrelaxierung der Folienbahn um vier Prozent durchgeführt. Weitere Details zu den Prozessparametern können Tabelle 21 und Tabelle 22 im Anhang entnommen werden.

Abbildung 33 zeigt den mittleren Orientierungswinkel (siehe Gl. 39) auf der linken und das geometrische Bowing auf der rechten Vertikalachse in Abhängigkeit des Querreckverhältnisses. Durch die entsprechende Skalierung der beiden vertikalen Achsen kann man das analoge Verhalten der beiden dargestellten Messgrößen erkennen.

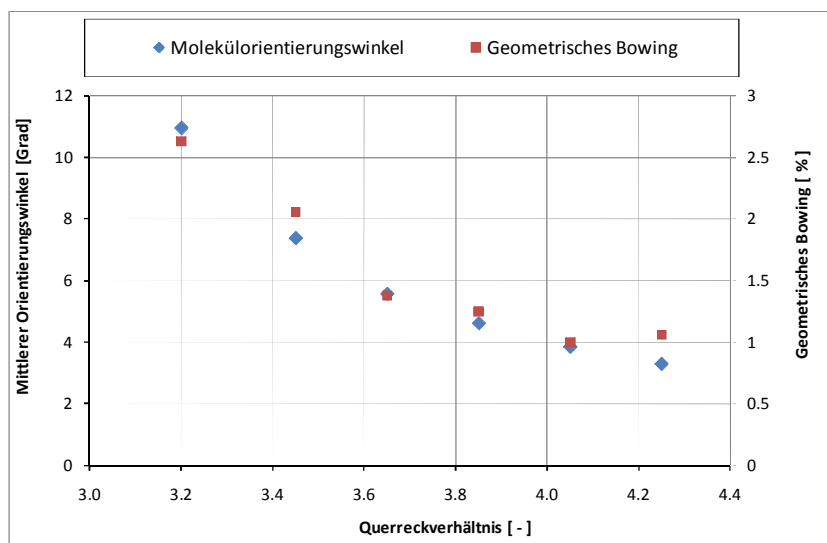


Abbildung 33: Molekülorientierungswinkel und geometrisches Bowing in Abhängigkeit des Querreckverhältnisses.

Abbildung 34 zeigt den Schrumpfung in Längs- und Querrichtung in Abhängigkeit des Querreckverhältnisses. Der Querschrumpfung liegt bei allen Folienbahnen dieser Versuchsreihen trotz des hohen Querreckverhältnisses deutlich unter dem Schrumpfung in Folienaufrichtung. In beide Richtungen steigt der Schrumpfung mit zunehmendem Querreckverhältnis an, in Querrichtung allerdings deutlich stärker als in Längsrichtung. Der Anstieg des Längs- und Querschrumpfung wird zu höheren Reckverhältnissen hin flacher. Hauptgrund für die allgemein hohen

Schrumpfwerte dieser Folien (Schrumpftemperatur 150°C) ist die mit 160°C vergleichsweise niedrige Temperatur in den Temperzonen.

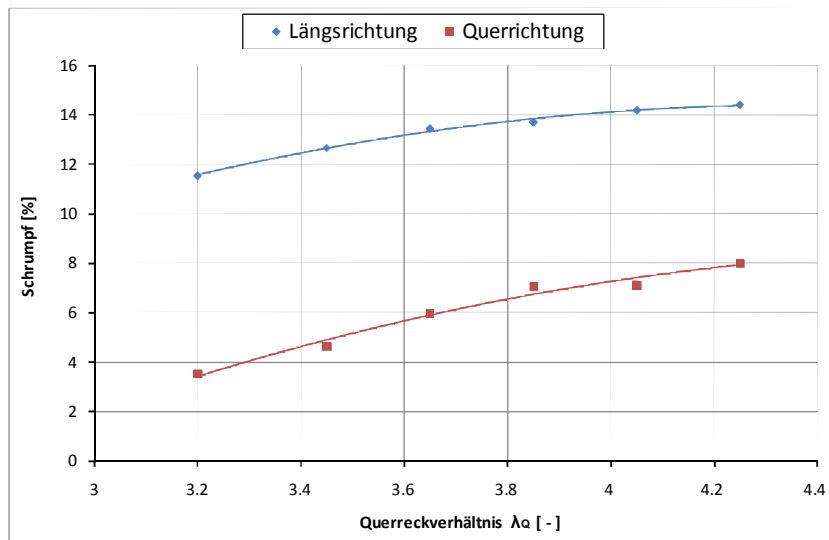


Abbildung 34: Längs- und Querschrumpfung in Abhängigkeit des Querreckverhältnisses.

5.3.1.3 Querrecktemperatur

Die 3,4-fache Querreckung der 3-fach längs verstreckten Folien erfolgte bei der Endfoliengeschwindigkeit von 24 m/min den Zonen 3, 4 und 5 gleichermaßen. Die Starttemperaturen der Querreckzonen betragen 120°C in Zone 3, 125°C in Zone 4 und 130°C in Zone 5. Diese wurden in 5°C-Schritten auf 140°C (Zone 3), 145°C (Zone 4) bzw. 150°C (Zone 5) erhöht. Eine Relaxierung in Querrichtung wurde nicht durchgeführt. Damit der Einfluss der Recktemperatur auch nach dem Tempern noch in den Folienbahnen zu sehen ist, wird die Folienbahn in den Zonen 6 bis 9 bei nur 150°C getempert. Bei höheren Temperaturen in den Temperzonen wären auf Grund von Relaxations- und Kristallisationsprozessen die durch die Variation der Recktemperaturen hervorgerufenen Effekte in der Endfolie nicht mehr zu beobachten.

Die Auswirkung der Variation der Querrecktemperaturen auf den molekularen Orientierungswinkel zeigt Abbildung 35. Stellvertretend für die tatsächliche Querrecktemperatur ist auf der horizontalen Achse die Temperatur der Zone 3 aufgetragen. Der Molekülorientierungswinkel wird durch die Erhöhung der Querrecktemperatur um 20°C tendenziell zwar leicht reduziert, dies ist aber hauptsächlich auf den bei der Querrecktemperatur von 120°C gemessenen Wert zurückzuführen. Bei der Betrachtung des Bereichs zwischen 125 und 140°C würde sich dagegen tendenziell ein leichter Anstieg des mittleren Orientierungswinkels ergeben. Obwohl die Veränderung des geometrischen Bowings mit steigenden Recktemperaturen deutlicher zu sehen ist, bleibt die von der Änderung der Querrecktemperatur verursachte Änderung des geometrischen Bowings von etwa 1 % bei 120°C auf 0,65 % bei 140°C dennoch gering.

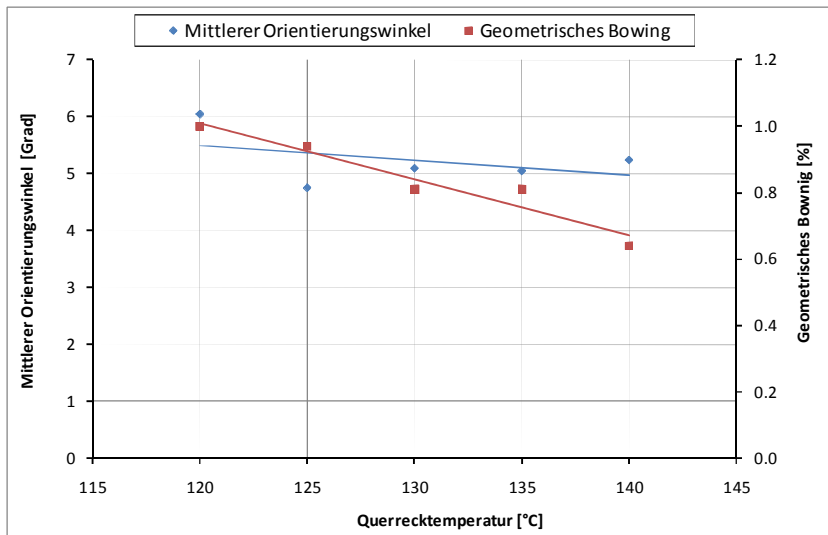


Abbildung 35: Mittlerer Orientierungswinkel und geometrisches Bowing bei unterschiedlichen Querrecktemperaturen.

Die Schrumpfwerte in Längs- und Querrichtung sind auf Grund der niedrigen Tempertemperatur vergleichsweise hoch. Die Erhöhung der Querrecktemperatur wirkt sich auf den Längs- und Querschrumpf in unterschiedlicher Weise aus: Während der Längsschrumpf mit steigenden Temperaturen geringer wird, führt die Temperaturerhöhung bei der Querverstreckung zu einer Erhöhung des Schrumpfs in Querrichtung.

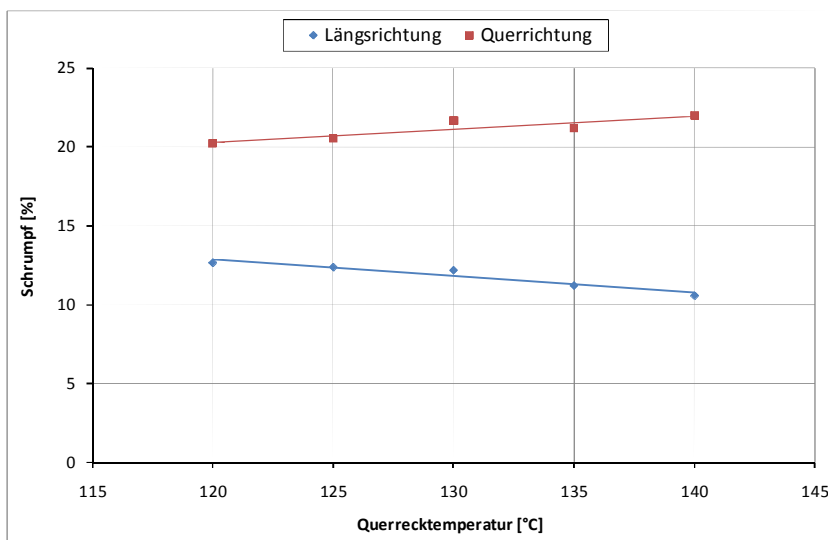


Abbildung 36: Schrumpf in Längs- und Querrichtung bei variabler Querrecktemperatur.

5.3.1.4 Tempertemperatur im Querreckofen

Abbildung 37 zeigt den Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite für Folienbahnen, die bei Temperaturen zwischen 70 und 240°C in den Zonen 6 bis 9 getempert wurden. Die Temperatur in den Querreckzonen (Zonen 3 und 4) des Querreckofens betrug 102°C (weitere Prozessparameter siehe Tabelle 18 im Anhang). Alle sechs Messkurven zeigen den typischen linearen Verlauf entlang der Arbeitsbreite mit Determinationskoeffizienten der linearen Näherungsfunktionen zwischen 0,992 und 0,999.

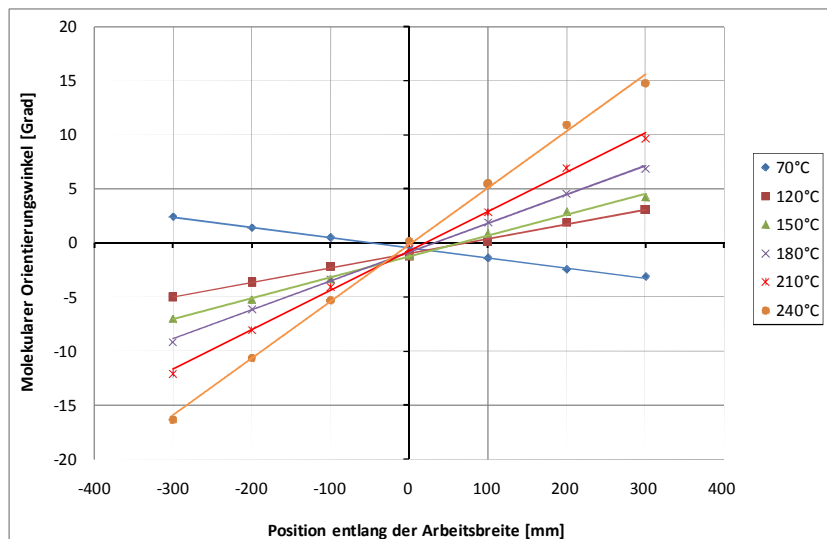


Abbildung 37: Molekularer Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite für unterschiedliche Tempertemperaturen in den Zonen 6 bis 9.

Der molekulare Orientierungswinkel der bei 70°C getemperten Folie wechselt von positiven Werten am linken Rand (Querposition zwischen -300 und 0 mm) an der Mitte der Folienbahn in negative Werte am rechten Rand (Querposition zwischen 0 und +300mm).

Im Gegensatz dazu ergibt sich für die linearisierten Verläufe der molekularen Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite der zwischen 120 und 240°C getemperten Folien eine Steigung mit positiven Vorzeichen. Stellt man sich die Richtung der Bruttoorientierung an den verschiedenen Querpositionen dieser Folienbahnen als Tangenten an eine gedachte, bogenförmig entlang der Arbeitsbreite verlaufenden Linie vor, dann würde in diesen Fällen – anders als bei der Folienbahn mit der Tempertemperatur von 70°C – die Mitte der Arbeitsbreite gegenüber den Rändern naheilen. Ein derartiger Verlauf des molekularen Orientierungswinkels wurde bei allen sequentiell verstreckten Folien beobachtet, die bei Temperaturen oberhalb der Recktemperatur getempert wurden.

Der mittlere molekulare Orientierungswinkel und das geometrische Bowing in Abhängigkeit der Tempertemperatur ist in Abbildung 38 zu sehen. Für die bei 70°C getemperte Folie ist sowohl der mittlere molekulare Orientierungswinkel als auch das geometrische Bowing negativ. Ein negatives geometrisches Bowing bedeutet, dass die Mitte der Folienbahn gegenüber den Rändern am Ende des Querreckofens vorauseilt. Ab Tempertemperaturen von 120°C ergeben sich für den mittleren Orientierungswinkel und das geometrische Bowing positive Werte. Die Erhöhung der Tempertemperatur führt zu einem progressiven Anstieg des mittleren Orientierungswinkels und des geometrischen Bowings.

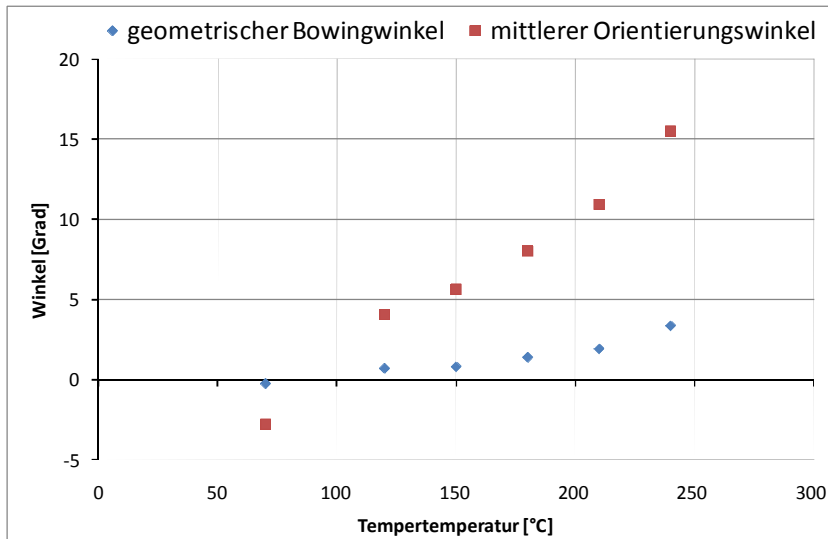


Abbildung 38: Mittlerer Orientierungswinkel und geometrisches Bowing in Abhängigkeit der Tempertemperatur.

Zwischen dem mittleren Orientierungswinkel und dem geometrischen Bowing ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang (Abbildung 39). Trotz der Vorzeichengleichheit und der Proportionalität zwischen den beiden Messgrößen beträgt der mittlere molekulare Orientierungswinkel $\bar{\alpha}_{\pm 300}$ bei den verschiedenen Tempertemperaturen jeweils ein Vielfaches des geometrischen Bowingwinkels $\bar{\beta}_{\pm 300}$, der von der geometrischen Bowinglinie und der Querrichtung der Folienbahn an den Querpositionen ± 300 mm eingeschlossen wird (Tabelle 7 und Abbildung 38).

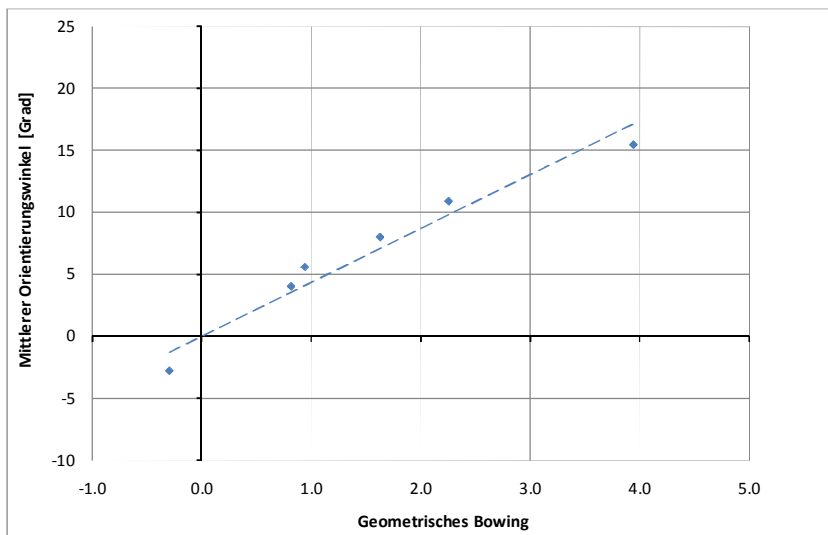


Abbildung 39: Mittlerer Orientierungswinkel in Abhängigkeit des geometrischen Bowings von sequentiell biaxial verstreckten Folienbahnen mit unterschiedlichen Tempertemperaturen.

Tabelle 7: Vergleich des mittleren geometrischen Bowingwinkels und des mittleren Orientierungswinkels bei unterschiedlichen Tempertemperaturen.

Temper-Temperatur [°C]	Geometrisches Bowing	$\bar{\beta}_{\pm 300}$ [Grad]	$\bar{\alpha}_{\pm 300}$ [Grad]
70	-0,3	-0,3	-2,8
120	0,8	0,7	4,0
150	0,9	0,8	5,6
180	1,6	1,4	8,0
210	2,3	1,9	10,9
240	3,9	3,4	15,5

Der thermische Schrumpfung in Längs- und Querrichtung in Abhängigkeit der Tempertemperatur wird in Abbildung 40 gezeigt. Der Querschrumpfung der bei 70°C getemperten Folie fällt verglichen mit dem Schrumpfung in Folienlaufichtung deutlich höher aus. Mit steigenden Tempertemperaturen bis 150°C nimmt der Querschrumpfung deutlich stärker ab als der Längsschrumpfung. Für Tempertemperaturen zwischen 150 und 210°C entspricht die Verringerung des Längsschrumpfung mit steigender Tempertemperatur in etwa der Verringerung des Querschrumpfung. Dabei liegt der Querschrumpfung konstant um etwa 2 % über dem Längsschrumpfung. Ab 210°C führt eine weitere Erhöhung der Tempertemperatur zu einer weiteren Annäherung der Schrumpfungswerte in Richtung der 0 % - Linie, ohne diese jedoch zu erreichen.

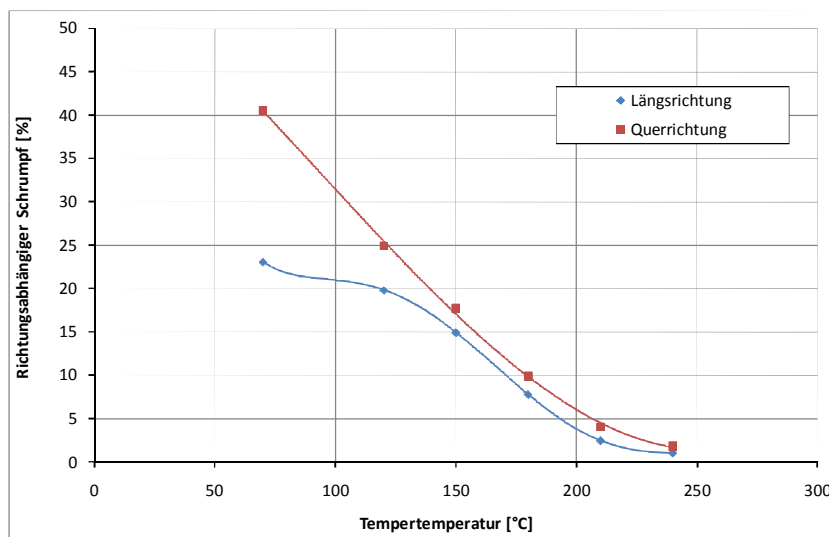


Abbildung 40: Thermischer Schrumpfung in Längs- und Querrichtung der Folienbahn für unterschiedliche Tempertemperaturen. Schrumpfungparameter: Temperatur 150°C; Dauer 30 min.

Abbildung 41 zeigt das unterschiedliche Verhalten der anisotropen Brechungsindizes in Längs- und Querrichtung in Abhängigkeit der Tempertemperatur. Die untersuchten Folienproben wurden aus der Mitte der Arbeitsbreite entnommen.

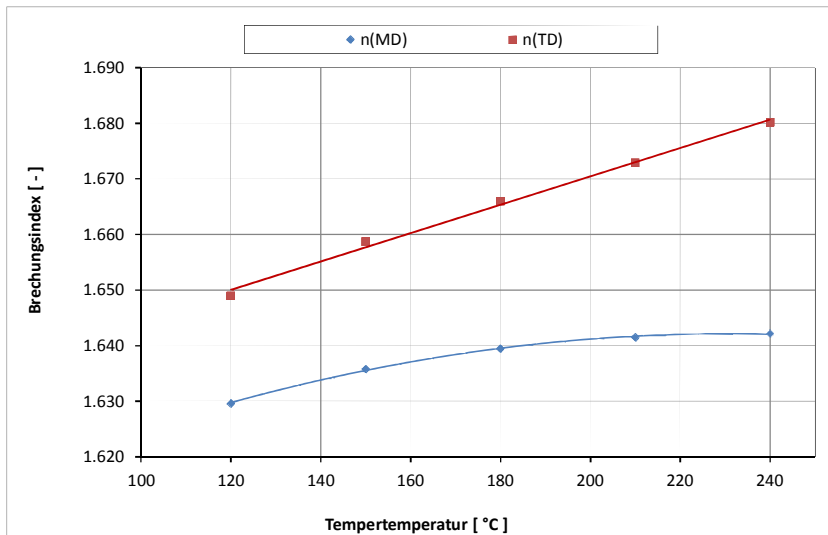


Abbildung 41: Brechungsindizes in Längsrichtung $n(MD)$ und in Querrichtung $n(TD)$ in Abhängigkeit der Tempertemperatur sequentiell biaxial verstrecker Folienbahnen.

5.3.1.5 Variation der Position der Querrelaxierung in den Temperzonen

In diesem Unterkapitel wird die Auswirkung der Variation der Position der Querrelaxierung in den Temperzonen für zwei unterschiedliche Temperaturprofile beschrieben. Die Querreckung um das 3,4-fache wurde bei 102°C in den Zonen 3 und 4 durchgeführt, die Querrelaxierung erfolgte in den jeweiligen Zonen linear von 3,4 ($r_{Q,max}$) auf 3,2 (r_Q). Das Längsreckverhältnis betrug 3,0 bei einer Endfoliengeschwindigkeit von 24 m/min. Die beiden Temperaturprofile werden im Folgenden als „Temperaturprofil variabel“ und „Temperaturprofil konstant“ bezeichnet. Abbildung 42 zeigt den Verlauf der Temperaturen in den Temperzonen (Zonen 6 bis 9) für beide Temperaturprofile.

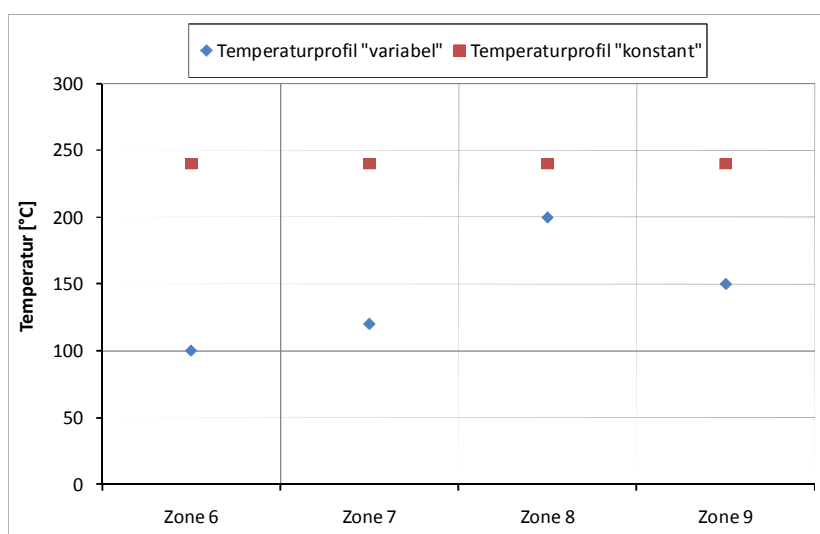


Abbildung 42: Temperaturen in den Zonen 6 bis 9 für zwei unterschiedliche Temperaturprofile „variabel“ und „konstant“.

Im Temperaturprofil „variabel“ ist die Temperatur in den Zonen 6 und 7 mit 100 bzw. 120°C noch deutlich unter dem Temperaturmaximum, welches in Zone 8 mit 200°C erreicht wird. In Zone 9 wird die Folie bereits wieder auf 150°C abgekühlt. Bei Temperaturprofil „konstant“ sind die Temperaturen in den Zonen 6 bis 9 konstant und mit 240°C deutlich über der maximalen Tempertemperatur von Temperaturprofil „variabel“.

Abbildung 43 zeigt den mittleren Orientierungswinkel und das geometrische Bowing für Folienbahnen, die mit dem Temperaturprofil „variabel“ ohne Querrelaxierung bzw. mit Querrelaxierung in Zone 6, 7, 8 oder 9 verstreckt wurden. Das Verhalten des mittleren Orientierungswinkels und des geometrischen Bowings zeigt in dieser Versuchsreihe keine Ähnlichkeit. Der mittlere Orientierungswinkel ist in allen Folien mit Querrelaxierung höher als in der nicht relaxierten Folie. Die höchsten Werte für den mittleren Orientierungswinkel werden erreicht, wenn die Querrelaxierung vor oder in der heißesten Temperzone (Zone 8 mit 200°C) durchgeführt wird. Das geometrische Bowing hingegen ist in der Folie mit einer Querrelaxierung in Zone 6 im Vergleich zur Folie ohne Querrelaxierung deutlich geringer. Erfolgt die Querrelaxierung in Zone 7, also eine Zone vor der Zone mit der höchsten Temperatur, ist das geometrische Bowing gegenüber dem in der nicht relaxierten Folie annähernd unverändert. Wird aber in der Zone mit der höchsten Tempertemperatur oder in der darauf folgenden Zone in Querrichtung relaxiert, führt das zu einer deutlichen Erhöhung des geometrischen Bowings.

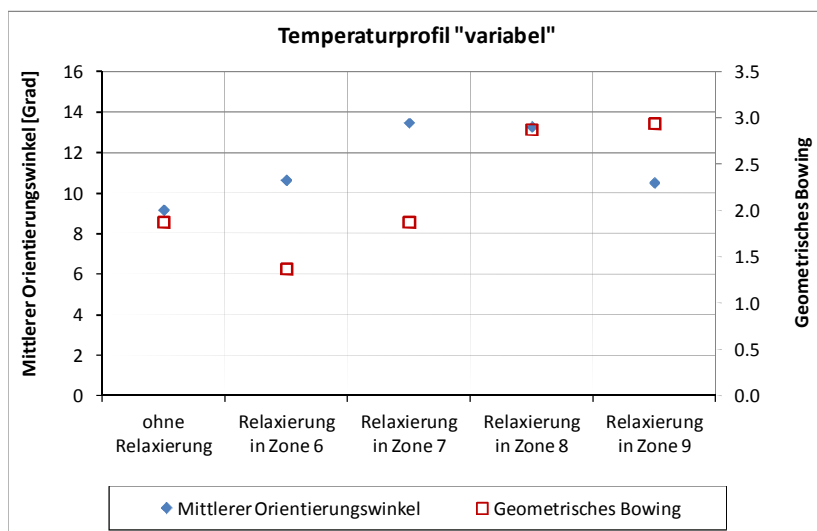


Abbildung 43: Mittlerer Orientierungswinkel und geometrisches Bowing für Folienbahnen ohne Relaxierung bzw. mit Querrelaxierung in einer Temperzone bei Temperaturprofil „variabel“.

Abbildung 44 beschreibt das Verhalten des Schrumpfs in Längs- und Querrichtung ohne bzw. mit Querrelaxierung in den Temperzonen 6, 7, 8 oder 9 für das Temperaturprofil „variabel“. Das allgemein hohe Niveau der Schrumpfwerte ist einerseits auf die maximale Tempertemperatur von 200°C und andererseits auf die kurze Verweilzeit bei dieser Temperatur (maximale Temperatur nur in Zone 8) zurückzuführen.

In der Folie ohne Relaxierung ist der Querschrumpfung um ca. 1 % größer als der Längsschrumpfung. Eine Querrelaxierung in den Zonen 6 oder 7 führt zu keiner nennenswerten Verringerung des Querschrumpfs. Der Längsschrumpfung wird dagegen durch eine Querrelaxierung in Zone 6 um 0,6 % bzw. durch eine Querrelaxierung in Zone 7 sogar um 1 % gegenüber der Folie ohne Relaxierung verringert. Bei der Querrelaxierung in Zone 8 bei 220°C wird der Längsschrumpfung ebenfalls um etwa 1 % im Vergleich zur nicht relaxierten Folie verringert. Noch

deutlicher aber wirkt sich die Querrelaxierung an dieser Stelle auf den Querschrumpf aus, der um etwa 2 % gegenüber der Folie ohne Querrelaxierung verringert wird. Obwohl Zone 9 im Vergleich zu Zone 8 beim Temperaturprofil „variabel“ eine deutlich geringere Zonentemperatur besitzt, wird hier die stärkste Reduzierung des Querschrumpfs durch Querrelaxierung erzielt. Der Längsschrumpf steigt durch die Querrelaxierung in dieser Zone um etwa 0,7 % an.

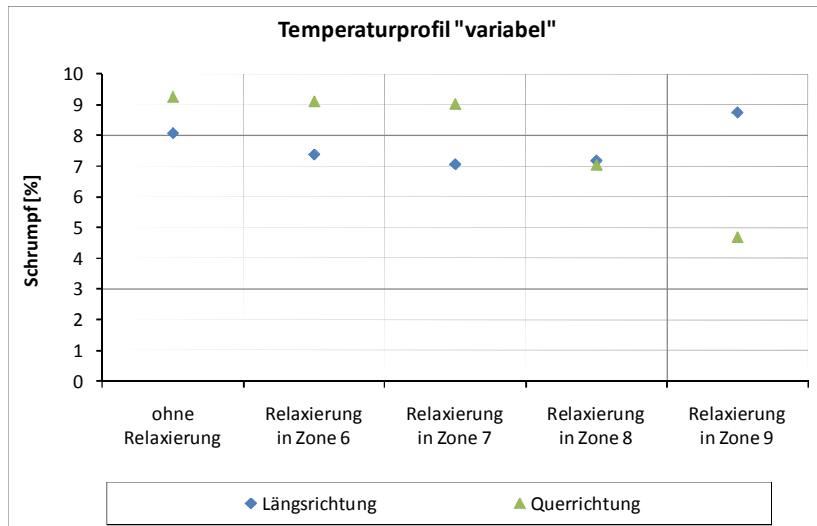


Abbildung 44: Schrumpf in Längs- und Querrichtung für Folienbahnen ohne Relaxierung bzw. mit Querrelaxierung in einer Temperzone bei Temperaturprofil „variabel“.

Abbildung 45 zeigt den mittleren Orientierungswinkel und das geometrische Bowing für die Folien, die mit „Temperaturprofil konstant“ getempert und nicht bzw. in einer der Zonen 6, 7, 8 oder 9 in Querrichtung relaxiert wurden. Der mittlere Orientierungswinkel und das geometrische Bowing betragen bei den mit diesem Temperaturprofil produzierten Folien im Vergleich zu „Temperaturprofil variabel“ in etwa das Doppelte.

Anders als bei „Temperaturprofil variabel“ zeigen der mittlere Orientierungswinkel und das geometrische Bowing einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Die Querrelaxierung führt unabhängig von der Position der Relaxierung stets zu einer Erhöhung des mittleren Orientierungswinkels und des geometrischen Bowings. Die deutlichste Erhöhung wird auch hier durch die Querrelaxierung in Zone 7 erreicht. Der mittlere Orientierungswinkel und das geometrische Bowing sind für die Folienbahnen, die in Zone 6, 8 oder 9 relaxiert wurden ebenfalls ähnlich.

Abbildung 46 zeigt den Schrumpf in Längs- und Querrichtung für die mit „Temperaturprofil konstant“ getemperten Folien. Das Gesamtniveau der Schrumpfwerte in beide Richtungen ist im Vergleich zu „Temperaturprofil variabel“ mit Werten in Längsrichtung um 1 % und in Querrichtung unter 1,6 % deutlich geringer.

Abgesehen von einer geringfügigen Verringerung des Längsschrumpfs durch die Querrelaxierung in Zone 7 gegenüber der nicht relaxierten Folie führt die Relaxierung in den Zonen 6, 8 oder 9 zu keinen Veränderungen des Längsschrumpfs in der Endfolie. Die Querrelaxierung in Zone 6 führt vergleichbar zum Temperaturprofil „variabel“ zu keiner wesentlichen Verringerung des Querschrumpfs. Wird die Querrelaxierung dagegen in Zone 7 durchgeführt, wird dadurch der Querschrumpf von 1,6 auf 1,1 % verringert. Die Relaxierung in Zone 8 führt

zu einer Reduzierung des Schrumpfs in Querrichtung auf 0,2 %. Bei der Querrelaxierung in Zone 9 wird der Querschrumpfung auf -0,4 % verringert, d.h. die Folie dehnt sich während des Schrumpfversuchs in Querrichtung um 0,4 % der ursprünglichen Länge aus. Der Längsschrumpfung bleibt dabei gegenüber der nicht relaxierten Folienbahn unverändert.

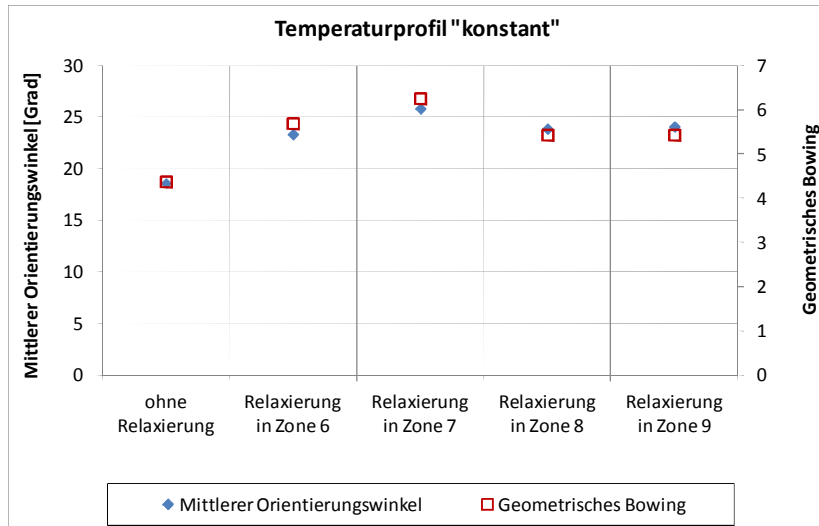


Abbildung 45: Mittlerer Orientierungswinkel und geometrisches Bowing für Folienbahnen ohne Relaxierung bzw. mit Querrelaxierung in einer Temperzone bei Temperaturprofil „konstant“.

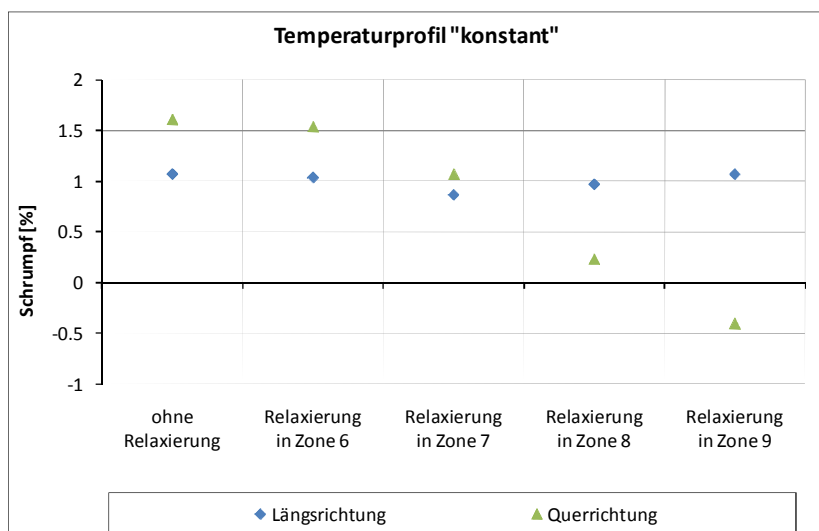


Abbildung 46: Schrumpfung in Längs- und Querrichtung für Folienbahnen ohne Relaxierung bzw. mit Querrelaxierung in einer Temperzone bei Temperaturprofil „konstant“.

5.3.2 Simultan biaxial verstreckte Folienbahnen

5.3.2.1 Einfluss des maximalen Längsreckverhältnisses und des Längsrelaxierungsverhältnisses

In Tabelle 8 sind das geometrische Bowing und der mittlere Orientierungswinkel von Folienbahnen aufgelistet, die in Zone 3 mit unterschiedlichen Reckverhältnissen in Längsrichtung verstreckt und anschließend in Zone 8 einheitlich auf das Längsreckverhältnis von 3,0 relaxiert wurden. Die Verstreckung auf das Querreckverhältnis von 3,4 erfolgte in Zone 3 und 4. Die Temperatur der Reck- und Temperzonen des LISIM-Ofens sind in Tabelle 23 im Anhang aufgelistet. Die Höhe des Längsrelaxierungsverhältnisses zeigt keine Auswirkung auf das geometrische Bowing oder den mittleren Orientierungswinkel, die Höhe der Messwertänderungen liegen Bereich der prozessbedingten Messwertschwankungen.

Tabelle 8: Maximales Längsreckverhältnis $r_{L,max}$, Längsrelaxierungsverhältnis R_L , Geometrisches Bowing und mittlerer Orientierungswinkel.

Max. Längsreckverhältnis $r_{L,max}$ [-]	Längsreckverhältnis r_L [-]	Längsrelaxierungsverhältnis R_L [%]	Geometrisches Bowing	Mittlerer Orientierungswinkel $\bar{\alpha}_{\pm 300}$ [Grad]
3,00	3,0	0,0	4,7	26,1
3,05		1,6	4,7	27,1
3,10		3,2	4,6	27,0
3,15		4,8	5,0	29,1
3,25		6,3	4,7	29,3
3,30		9,1	4,9	28,7

Der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite ist in Abbildung 47 zu sehen. Da das Endreckverhältnis in Längsrichtung r_L für alle Folien 3,0 betrug, erhöhte sich mit steigendem maximalem Längsreckverhältnis auch das Längsrelaxierungsverhältnis (Tabelle 8). Die Veränderung des molekularen Orientierungswinkels an den Querpositionen -300 und +300 mm ist gering, wodurch sich der annähernd konstante Wert des mittleren Orientierungswinkels erklären lässt. Auffallend ist allerdings, dass der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite mit steigendem Längsrelaxierungsverhältnis zunehmend vom linearen Verlauf abweicht. Betrachtet man den molekularen Orientierungswinkel der Folienbahnen nur zwischen den Querpositionen -100 und +100 mm, dann fällt auf, dass der Verlauf der Messkurven in diesem Bereich zunehmend steiler wird, während der Verlauf außerhalb dieses Bereichs abflacht.

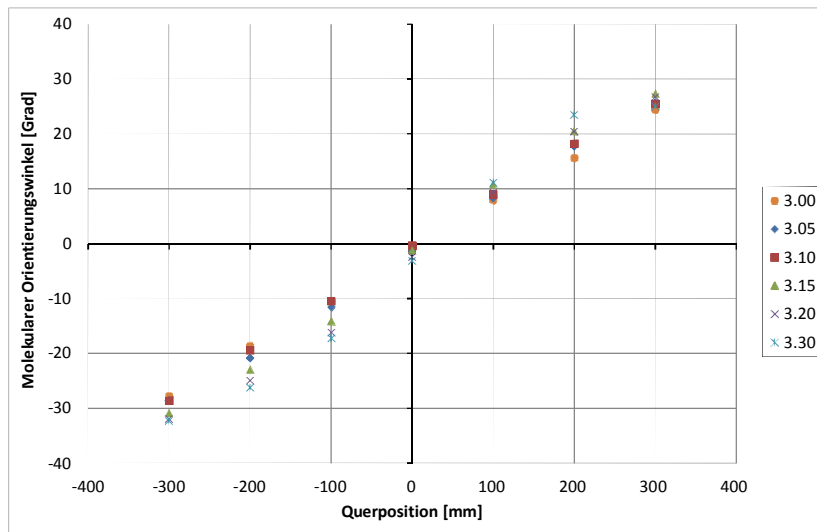


Abbildung 47: Molekularer Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite für unterschiedliche maximale Längsreckverhältnisse $r_{L,max}$;

Abbildung 48 zeigt den Längs- und Querschrumpf in Abhängigkeit des Längsrelaxierungsverhältnisses. Der Schrumpf in Längsrichtung wird stärker als der Schrumpf in Querrichtung mit steigendem Längsrelaxierungsverhältnis reduziert. Bei der von 3,3 auf 3,0 relaxierten Folienbahn wird ein negativer Schrumpf in Längsrichtung erreicht, d.h. die Folie dehnt sich während des freien Temprens im Heißluftofen in Längsrichtung um 0,2 % aus.

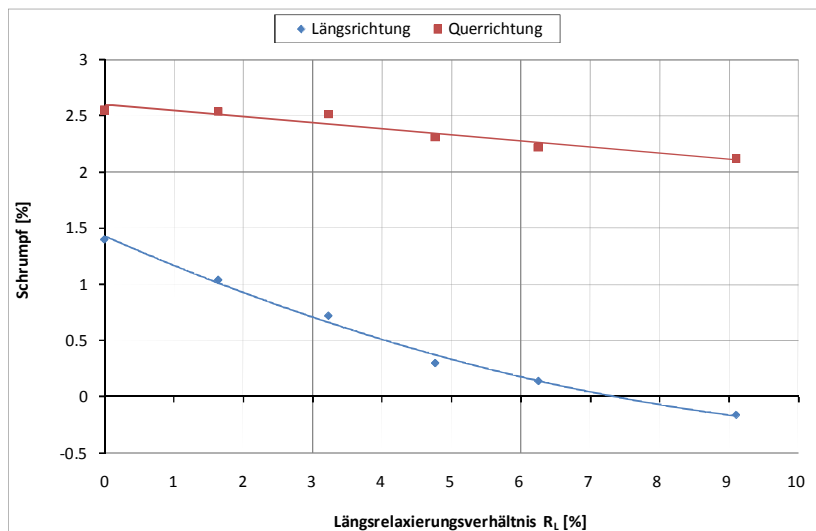


Abbildung 48: Schrumpf (150°C / 30min) in Längs- und Querrichtung für unterschiedliche maximale Längsreckverhältnisse $r_{L,max}$.

5.3.2.2 Position der Längsrelaxierung

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Folienbahnen wurden in der Zone 3 auf das maximale Längsreckverhältnis von 3,15 verstreckt und jeweils in einer der darauf folgenden Zonen auf das Längsreckverhältnis von 3,0 (Endreckverhältnis in Längsrichtung) relaxiert. Die in Zone 9 längs relaxierte Folienbahn wurde aus Gründen der Laufstabilität der Reckanlage nur auf ein maximales Längsreckverhältnis von 3,09 verstreckt und in Zone 9 auf das Endreckverhältnis von 3,0 in Längsrichtung relaxiert. Höhere Längsrelaxierungsverhältnisse in Zone 9 führten zu instabilen Produktionsbedingungen (Risse der Folienbahn). Das Querreckverhältnis betrug bei allen Folienbahnen dieses Abschnitts 3,4, eine Querrelaxierung wurde nicht durchgeführt. Die Temperaturen der Reck- und Temperzonen im LISIM-Ofen sind in Tabelle 24 im Anhang beschrieben.

Der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite wird durch die Änderung der Position der Längsrelaxierung nur geringfügig beeinflusst (Abbildung 49).

Das geometrische Bowing verbessert sich nur bei der Relaxierung in Zone 4 gegenüber der nicht relaxierten Folie leicht, in allen anderen Fällen führt die Längsrelaxierung entweder zu keiner Veränderung oder zu einer Erhöhung des geometrischen Bowings (Abbildung 50). Das maximale geometrische Bowing von 4,5 % wird durch die Längsrelaxierung in Zone 7 bewirkt.

Der minimale Längsschrumpf dieser Versuchsreihe wurde für die in Zone 8 längs relaxierte Folienbahn erzielt (Abbildung 51).

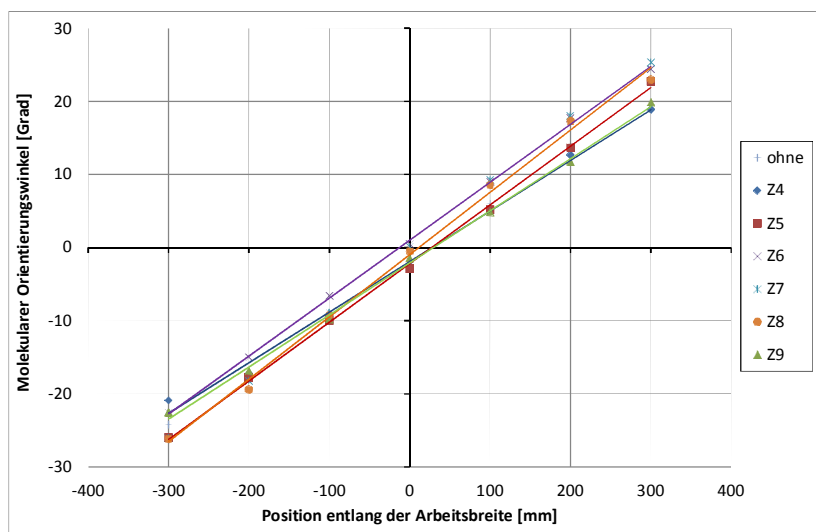


Abbildung 49: Molekularer Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite von Folienbahnen ohne Längsrelaxierung bzw. unter Längsrelaxierung in einer der Zonen 4 bis 9 im LISIM-Ofen.

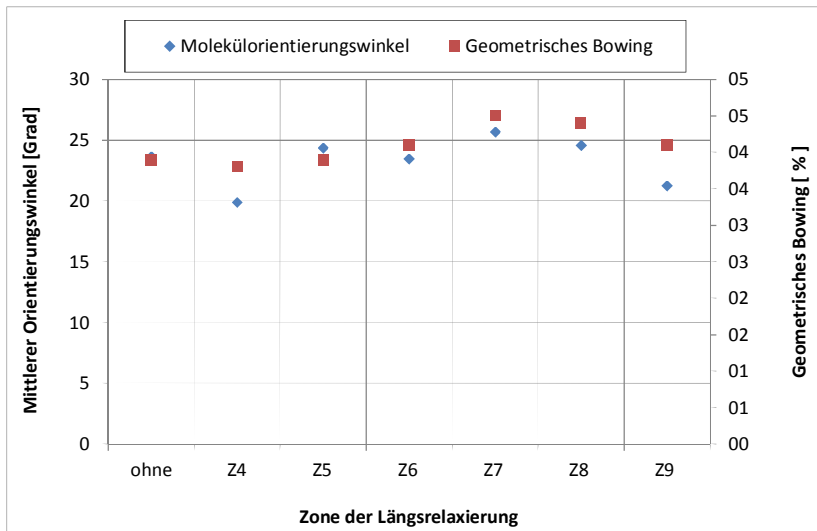


Abbildung 50: Mittlerer Orientierungswinkel und geometrisches Bowing bei Veränderung der Position der Längsrelaxierung im LISIM-Ofen.

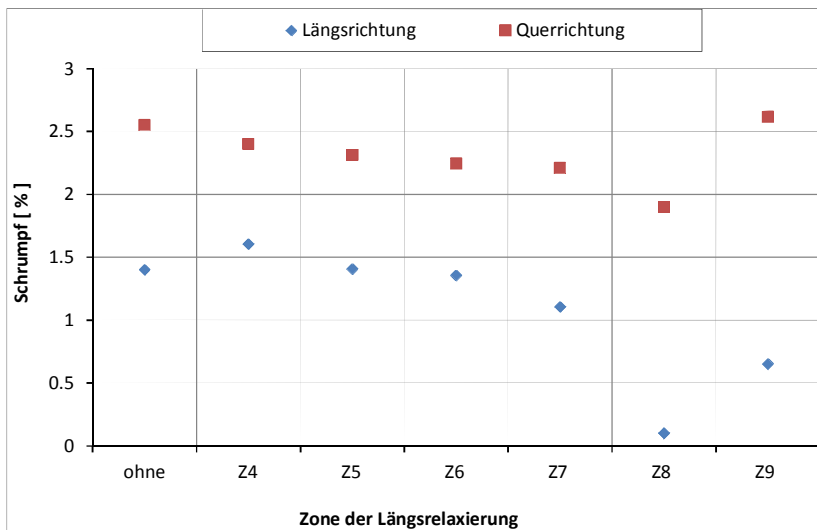


Abbildung 51: Schrumpf (150°C / 30min) in Längs- und Querrichtung bei verschiedenen Positionen der Längsrelaxierung im LISIM-Ofen.

5.3.2.3 Position der Querrelaxierung

Die Längs- und Querverstreckung erfolgte in Zone 3 bei 95°C und in Zone 4 bei 97°C. Das Reckverhältnis in Längsrichtung betrug 3,0. In Querrichtung wurde die Folie in den beiden Zonen auf das maximale Querreckverhältnis von 3,6 verstreckt, bevor anschließend in einer der Zonen 5 bis 9 die Folienbahn auf das Querreckverhältnis von 3,4 quer relaxiert wurde. Die Temperaturen der Zonen 5 bis 9 zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9: Temperaturen in den Reck- und Temperzonen der simultan biaxial verstreckten Folien mit variabler Position der Querrelaxierung aus Abbildung 52.

Temperatur [°C]						
Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9
95	97	150	210	210	210	190

Der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite ist für alle Folienbahnen dieser Versuchsreihe annähernd linear. Auffallende Unterschiede zwischen den Messkurven der Folienbahnen ohne bzw. mit Querrelaxierung in einer der Zonen 5 bis 9 sind nicht zu beobachten. Dies zeigt sich auch in den Werten des mittleren Orientierungswinkels und des geometrischen Bowings (Abbildung 53).

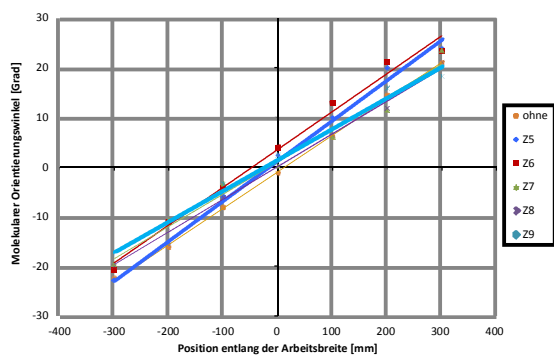


Abbildung 52: Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite von simultan verstreckten Folien ohne Querrelaxierung bzw. mit Querrelaxierung in einer der Zonen 5 bis 9.

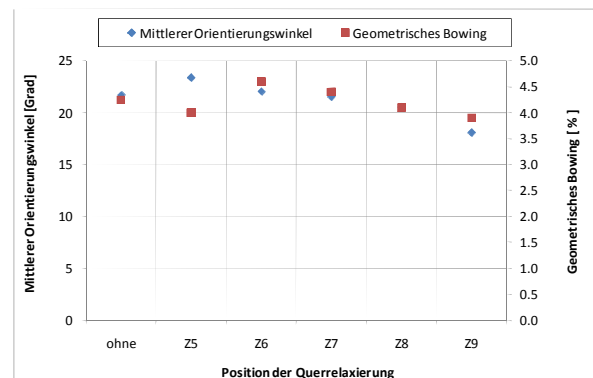


Abbildung 53: Mittlerer Orientierungswinkel und geometrisches Bowing von simultan verstreckten Folien ohne Querrelaxierung bzw. mit Querrelaxierung in einer der Zonen 5 bis 9.

Auch der Schrumpfung wird durch die Relaxierung in den Zonen 5, 6 oder 7 sowohl in Längs-, als auch in Querrichtung, nur unwesentlich beeinflusst. Die Durchführung der Querrelaxierung in Zone 8 führt allerdings gegenüber der nicht relaxierten Folie zu einem deutlichen Rückgang des Schrumpfs in Querrichtung von 1,9 auf 0,3 %. Am stärksten wirkt sich die Querrelaxierung auf den Querschrumpfung aus, wenn sie in Zone 9 durchgeführt wird. So ergibt sich in Querrichtung sogar ein negativer Schrumpfung von -0,6 % während der Schrumpfung in Längsrichtung gegenüber der nicht relaxierten Folienbahn um 0,4 % von 1,8 auf 2,2 % ansteigt.

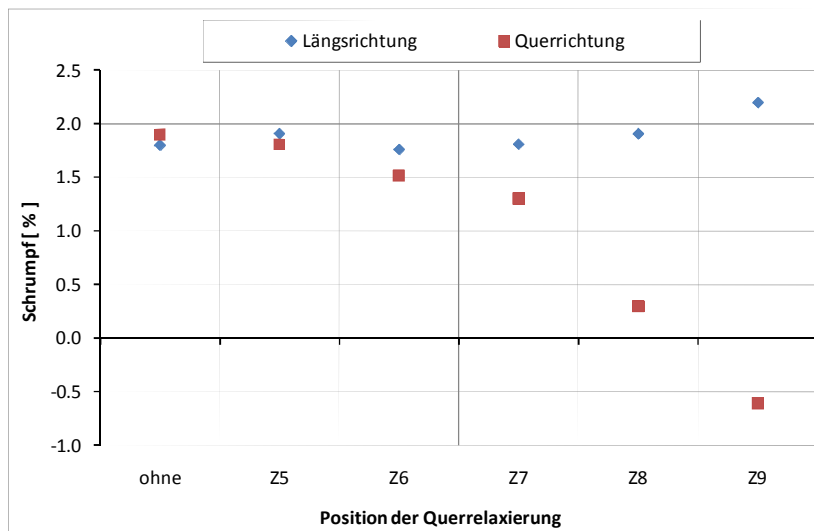


Abbildung 54: Schrumpf in Längs- und Querrichtung von simultan verreckten Folien ohne Querrelaxierung bzw. mit Querrelaxierung in einer der Zonen 5 bis 9 bei konstanten Temperaturen in den Temperzonen.

5.3.2.4 Position der gleichzeitigen Längs- und Querrelaxierung

Die Folienbahnen dieser Versuchsreihe wurden in Zone 3 in Längsrichtung und in den Zonen 3 und 4 in Querrichtung verreckt. Eine Folienbahn wurde ohne Relaxierung durch den LISIM-Ofen geführt, fünf weitere Folienbahnen wurden in einer der Zonen 5 bis 9 gleichzeitig in Längs- und Querrichtung relaxiert. Die Reck- und Relaxierungsverhältnisse in Längs- und Querrichtung der Folienbahnen können aus Tabelle 10 entnommen werden, die Temperaturen der Reck- und Temperzonen im LISIM-Ofen sind in Tabelle 25 im Anhang zu finden. Das im Vergleich zu den übrigen Folienbahnen geringere maximale Längsreckverhältnis der in Zone 9 relaxierten Folienbahn wurde gewählt, um Folienrisse und Prozessinstabilitäten zu vermeiden.

Tabelle 10: Parameter der Längs- und Querreckung bzw. der Relaxierung in den Temperzonen des LISIM-Ofens.

Längs- und Querrelaxierung in Zone ...	Max. Längsreckverhältnis $r_{L,max}$ [-]	Längsreckverhältnis r_L	Längsrelaxierungsverhältnis R_L [%]	Max. Querreckverhältnis $r_{Q,max}$ [-]	Querreckverhältnis r_Q	Querrelaxierungsverhältnis R_Q [%]
[-]	3,15	3,0	4,7	3,6	3,4	5,6
5						
6						
7						
8						
9	3,09		2,9			

Der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels der in einer der Zonen 5, 6, 7 oder 8 relaxierten Folienbahnen ist mit dem Verlauf des molekularen Orientierungswinkels der Folienbahn ohne Relaxierung annähernd identisch (Abbildung 59). Einzig für die in Zone 9 relaxierte Folienbahn mit dem maximalen Längsreckverhältnis von 3,09 ergibt sich ein etwas flacherer Verlauf. Der Verlauf der Kurven ist annähernd linear und punktsymmetrisch zur Mittenposition der Folienbahn.

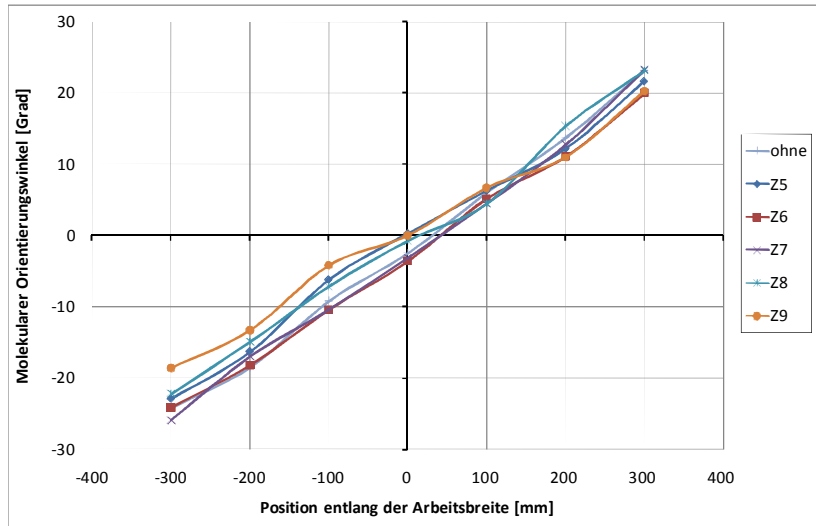


Abbildung 55: Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite von Folienbahnen ohne Relaxierung bzw. bei gleichzeitiger Längs- und Querrelaxierung in einer der Zonen 5 bis 9.

Auch die mittleren Orientierungswinkel der Folienbahnen ohne Relaxierung bzw. mit Längs- und Querrelaxierung in einer der Zonen 5 bis 8 unterscheiden sich nur geringfügig (Abbildung 56). Bei der Relaxierung in einer der Zonen 5 bis 8 verändert sich der mittlere Orientierungswinkel gegenüber der nicht relaxierten Folie maximal um $\pm 1,5^\circ$. Die in Zone 9 relaxierte Folienbahn zeigt mit 19° einen um etwa 5° geringeren mittleren Orientierungswinkel.

Das geometrische Bowing der Folienbahnen wird auf Grund der gleichzeitigen Längs- und Querrelaxierung nur geringfügig verändert. Die deutlichste Erhöhung des geometrischen Bowings aufgrund der Relaxierung ergibt sich bei dessen Durchführung in Zone 7 (+0,7 %).

Wesentlich stärker als das geometrische Bowing oder der molekulare Orientierungswinkel wird der Schrumpf in Längs- und Querrichtung von der Relaxierung beeinflusst. Während die Längs- und Querrelaxierung in Zone 5 noch zu keiner Verringerung des Schrumpfs führt, wird durch die Relaxierung in Zone 6 der Längs- bzw. der Querschrumpf um 0,7 bzw. um 0,4 % verringert.

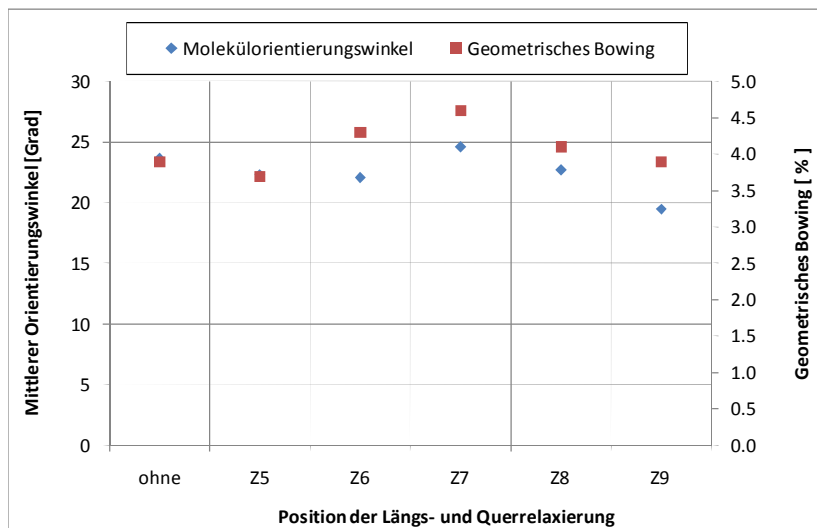


Abbildung 56: Mittlerer Orientierungswinkel von Folienbahnen ohne Relaxierung bzw. bei gleichzeitiger Längs- und Querrelaxierung in einer der Zonen 5 bis 9.

Wird die Längs- und Querrelaxierung in Zone 7 durchgeführt, dann ergibt sich für den Längsschrumpf ebenfalls eine Verringerung um 0,7 %, der Querschrumpf wird aber bereits um 1,1 % auf nur noch 1,5 % reduziert. Die Relaxierung in Zone 8 verringert den Längsschrumpf nur um 0,5% während der Querschrumpf um 2 % auf 0,6% Restschrumpf verringert wird. Bei der Durchführung der Relaxierung in Zone 9 wird der Längsschrumpf trotz einer Relaxierung um 0,2 % erhöht. In Querrichtung allerdings sinkt der Schrumpf auf -0,3 %, d.h. das Folienmuster dehnt sich während des Schrumpfversuchs bei 150°C um 0,3 mm aus.

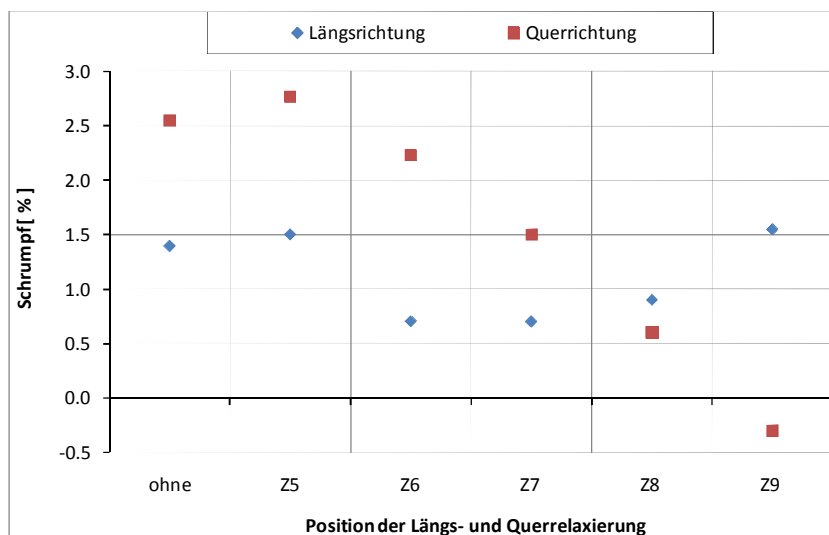


Abbildung 57: Schrumpf bei 150°C, 30 min in Längs- und Querrichtung für Folienbahnen ohne Relaxierung bzw. mit gleichzeitiger Relaxierung in Längs- und Querrichtung in einer der Zonen 5 bis 9.

5.3.2.5 Reckprofil der Längs- und Querverstreckung

Die Folienbahnen wurden in dieser Versuchsreihe in 1, 2 oder 3 Zonen längs und quer verstreckt und anschließend in den Zonen 5 bis 9 bzw. 6 bis 9 ohne Relaxierung bei den in Tabelle 26 im Anhang beschriebenen Temperaturen getempert. Die Zonen der Längs- und Querverreckung gehen aus Tabelle 11 hervor.

Tabelle 11: Reckzonen der Folienbahnen mit unterschiedlichen Reckprofilen.

Reckprofil #	Reckzonen	
	Längs	Quer
1	3	3 & 4
2	3 & 4	3 & 4
3	3 & 4 & 5	3 & 4
4	3 & 4	3 & 4 & 5

Der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite der Folienbahnen mit unterschiedlichen Reckprofilen lässt auf den ersten Blick keine größeren Unterschiede erkennen (Abbildung 58). Der mittlere Orientierungswinkel erreicht mit Reckprofil #3 ein Maximum - die Längsverstreckung wird in diesem Fall in den Zonen 3, 4 und 5 zu je gleichen Teilen durchgeführt, die Querverstreckung erfolgt linear in 2 Zonen und ist bereits nach der vierten Zone abgeschlossen. Wird die Längsverstreckung nur in den Zonen 3 und 4, die Querverstreckung dagegen in den Zonen 3, 4 und 5 durchgeführt, erreicht der mittlere Orientierungswinkel den geringsten Wert dieser Versuchsreihe.

Analog zum mittleren Orientierungswinkel wird auch das geometrische Bowing mit Reckprofil #3 maximal und mit Reckprofil #4 minimal.

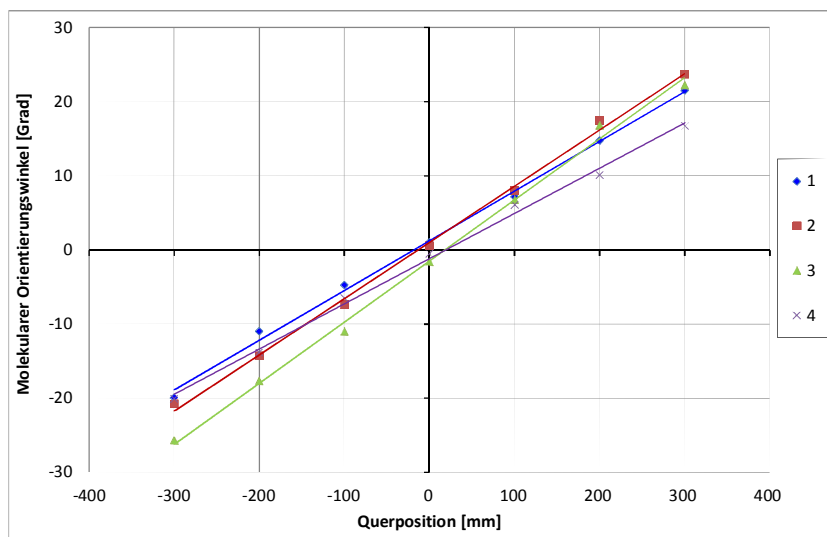


Abbildung 58: Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite für Folienbahnen mit unterschiedlichen Reckprofilen der Längs- und Querverstreckung.

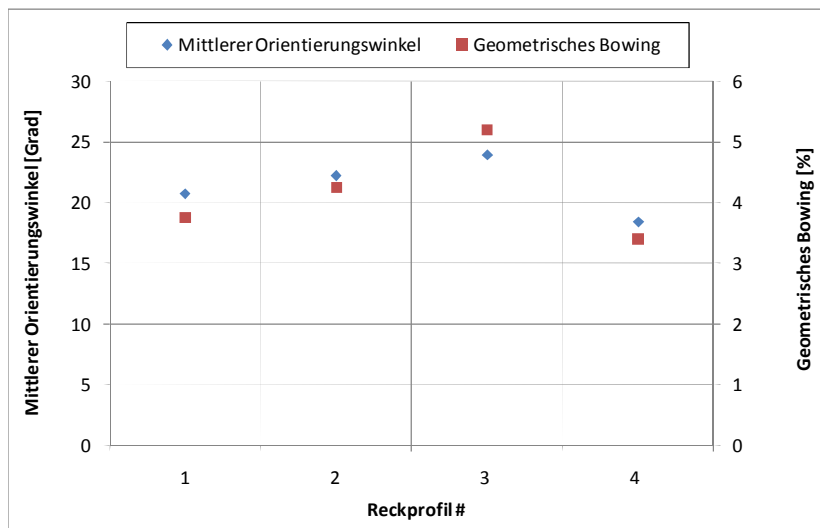


Abbildung 59: Mittlerer Orientierungswinkel und geometrisches Bowing von Folienbahnen mit unterschiedlichen Profilen der Längs- und Querreckung.

Auch die Schrumpfwerte bei 150°C Schrumpftemperatur werden durch das Reckprofil beeinflusst (Abbildung 60). Der höchste Schrumpfung in Längsrichtung beim gleichzeitig geringsten Querschrumpfung wird mit Reckprofil #3 erreicht. Das Minimum des Längsschrumpfung mit 1,6 % wird sowohl mit Reckprofil #1 als auch mit Reckprofil #4 erreicht. Der höchste Wert für den Querschrumpfung wird mit Reckprofil #1 erzielt – hier erfolgt die Längsreckung in einer, die Querreckung dagegen in zwei Zonen.

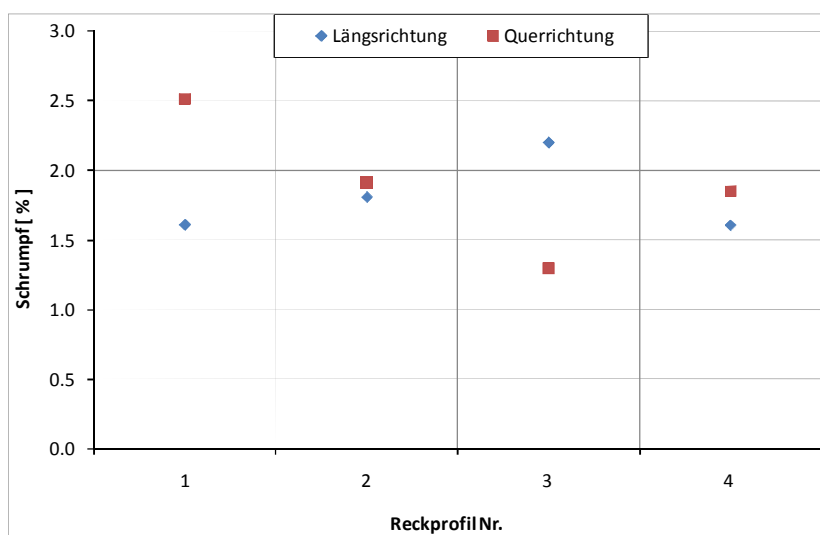


Abbildung 60: Schrumpfung bei 150°C / 30 min in Längs- und Querrichtung von Folienbahnen mit unterschiedlichen Profilen der Längs- und Querreckung.

5.3.2.6 Einfluss der Tempertemperatur

Die Reckverhältnisse betragen 3,0 in Längs- und 3,4 in Querrichtung. Die Längsreckung erfolgte in einer Zone (Zone 3), die Querreckung in den Zonen 3 und 4 zu je gleichen Teilen. Die Temperaturen in den Zonen 3, 4 und 5 betragen 95, 97 und 150°C. Die Tempertemperaturen der Zonen 6 bis 9 wurden im Bereich zwischen 120 und 240°C in Schritten von 30°C variiert.

Der mittlere Orientierungswinkel steigt durch die Erhöhung der Tempertemperatur von 120 auf 240°C von 14,1° auf 23,7° an, das geometrische Bowing von 2,5 auf 4,5 % (Abbildung 61).

Der Einfluss der Tempertemperatur auf den Schrumpfung der simultan verstreckten Folienbahnen ist in Abbildung 62 zu sehen. Bei Tempertemperaturen zwischen 120 und 180°C ist eine starke Verringerung des Schrumpfs in beide Richtungen erkennbar. Bei der weiteren Erhöhung der Tempertemperatur flachen die Messkurven zunehmend ab, so dass auch beim Tempern mit 240°C noch ein Restschumpf von 0,7 % in Längsrichtung und 1,6 % in Querrichtung erhalten bleibt.

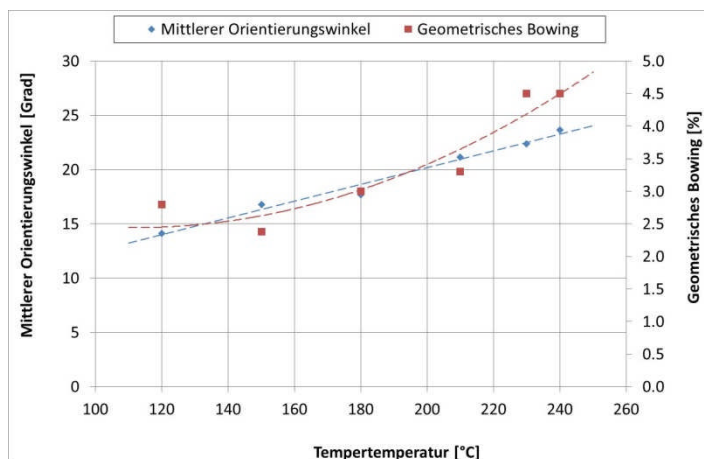


Abbildung 61: Mittlerer Orientierungswinkel und geometrisches Bowing für unterschiedliche Tempertemperaturen simultan biaxial verstreckter Folienbahnen.

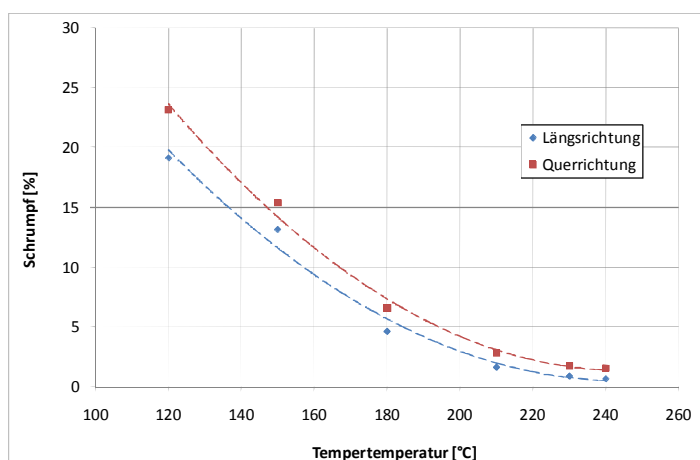


Abbildung 62: Schrumpfung in Längs- und Querrichtung für unterschiedliche Tempertemperaturen simultan biaxial verstreckter Folienbahnen.

5.4 Anisotropie mechanischer Eigenschaften simultan und sequentiell verstreckter Folienbahnen

5.4.1 Echt simultan biaxiale Verstreckung

Der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels entlang einer echt simultan biaxial verstreckten PET-Folie (Dicke 100 μm , Arbeitsbreite 850 mm, Längs- und Querreckverhältnis jeweils 3,4, Tempertemperatur 230°C in Zone 8) wurde bereits in Kapitel 5.2.2.2 beschrieben. An dieser Folie wurden zusätzlich die mechanischen Eigenschaften an fünf Querpositionen unter acht verschiedenen Winkeln in der Folienebene bestimmt (Tabelle 12). Vor dem Ausschneiden der Muster für die Zugprüfung wurde an den Querpositionen -355, -200, 0, +200 und +355 mm der molekulare Orientierungswinkel gemessen. Die Winkel wurden so gewählt, dass die mechanischen Eigenschaften in jedem Fall parallel (rot markiert) und senkrecht (gelb markiert) zur Bruttoorientierungsrichtung, in Folienaufrichtung (90°) und in Querrichtung (0°) gemessen wurden. Zur besseren Winkelauflösung wurden zusätzliche Zugprüfungen unter mehreren Zwischenwinkeln durchgeführt. An der Mittenposition der Folienbahn (Querposition = 0 mm) entspricht die Bruttoorientierungsrichtung der Querrichtung; die Richtung des kleinsten Brechungsindex liegt dort parallel zur Folienaufrichtung. Da im Polardiagramm ein Winkel von 0° identisch mit einem Winkel von 180° ist (bzw. 90° mit 270° usw.), ergeben sich aus den unter 8 verschiedenen Winkeln gemessenen Werten 16 Messpunkte im Polardiagramm.

In Abbildung 63 bis Abbildung 65 sind die Polardiagramme der Zugfestigkeit, des Elastizitätsmoduls und der Bruchdehnung an den Querpositionen -355, -200, 0, +200 und +355 mm zu sehen. Zusätzlich ist für jede Querposition der molekulare Orientierungswinkel als Pfeil mit Doppelspitze gekennzeichnet. Aus diesen Bildern wird die starke Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften an den Querpositionen ± 355 mm deutlich. Auch an den Querpositionen ± 200 mm sind die gemessenen Eigenschaften stark anisotrop, die Differenz zwischen den Maximal- und Minimalwerten hat gegenüber den Randpositionen aber bereits abgenommen. An der Mittenposition der Folienbahn (Querposition 0 mm) sind die Eigenschaften isotrop und besitzen keine Vorzugsrichtung. Die Richtung der maximalen Zugfestigkeit, des maximalen Elastizitätsmoduls und der minimalen Bruchdehnung liegen für alle anisotropen Fälle parallel zur Bruttoorientierungsrichtung. Die Minimalwerte der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls sowie der Maximalwert der Bruchdehnung treten senkrecht zum molekularen Orientierungswinkel auf.

Tabelle 12: Winkel, unter denen die Zugprüfung an einer echt simultan biaxial verstreckten Folie durchgeführt wurde; parallel zur Bruttoorientierung gemessene Werte sind rot markiert, die gelb markierten Werte liegen senkrecht zur Bruttoorientierungsrichtung.

Querposition [mm]				
-355	-200	0	200	355
0°	0°	0°	0°	0°
22°	22°	22°	22°	22°
36°	43°	45°	48°	53°
68°	68°	68°	68°	68°
90°	90°	90°	90°	90°
112°	112°	112°	112°	112°
126°	133°	135°	138°	143°
158°	158°	158°	158°	158°

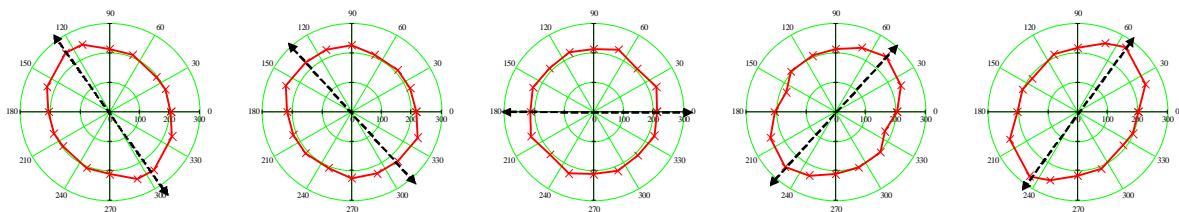


Abbildung 63: Zugfestigkeit (rote Kurve; Skala: 0 - 200 N/mm²) und Bruttoorientierungsrichtung (entspricht der Richtung des schwarzen gestrichelten Doppelpfeils) gemessen an 5 Querpositionen (-355, -200, 0, +200 und +355 mm).

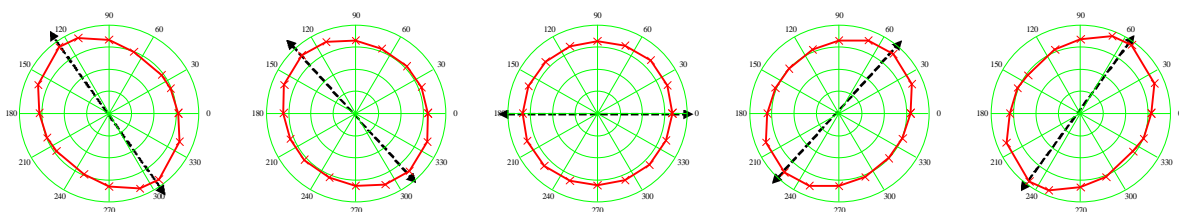


Abbildung 64: Anisotroper Elastizitätsmodul (rote Kurve; Skala: 0 – 5500 N/mm²) und Bruttoorientierungsrichtung (entspricht der Richtung des schwarzen gestrichelten Doppelpfeils) gemessen an 5 Querpositionen (-355, -200, 0, +200 und +355 mm).

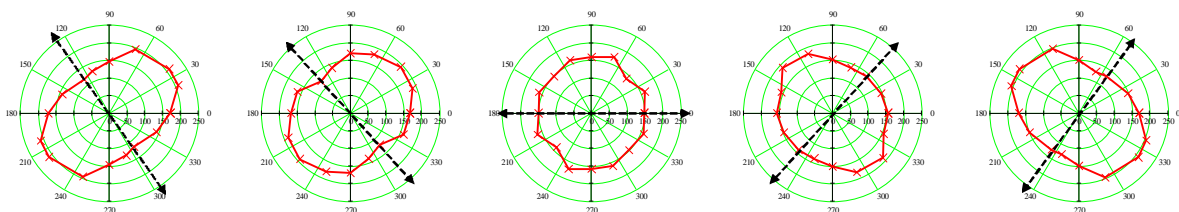


Abbildung 65: Anisotrope Bruchdehnung (rote Kurve; Skala: 0 - 250 %) und Bruttoorientierungsrichtung (entspricht der Richtung des schwarzen gestrichelten Doppelpfeils) gemessen an 5 Querpositionen (-355, -200, 0, +200 und +355 mm).

Die stärkste Anisotropie der mechanischen Eigenschaften tritt in den Randbereichen der Folienbahn auf. In Abbildung 66 ist die Differenz aus den Maximal- und Minimalwerten der mechanischen Eigenschaften entlang der Arbeitsbreite dargestellt. Für alle drei Messkurven ist an der Mittenposition der Folienbahn ein ausgeprägtes Minimum zu erkennen. Zu den Rändern hin steigt die Differenz zwischen Maximal- und Minimalwerten signifikant an. Analog verhält sich die Doppelbrechung entlang der Arbeitsbreite. An der Mittenposition der Folienbahn beträgt die Doppelbrechung nur $1,5 \cdot 10^{-3}$, an den Rändern steigt sie auf mehr als $50 \cdot 10^{-3}$ an. Der Mittelwert der mechanischen Eigenschaften bleibt entlang der Arbeitsbreite konstant (siehe Abbildung 68).

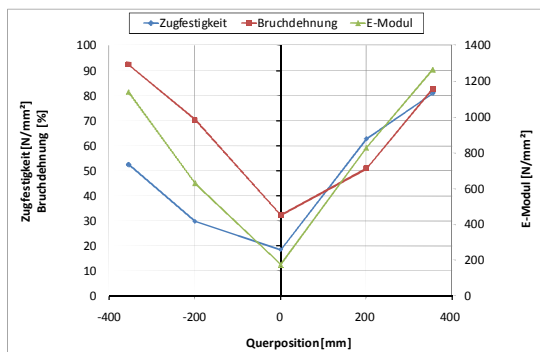


Abbildung 66: Differenz aus Maximal- und Minimalwerten der mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Elastizitätsmodul) entlang der Arbeitsbreite.

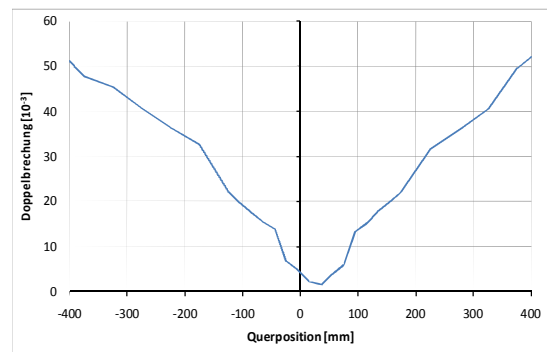


Abbildung 67: Doppelbrechung entlang der Arbeitsbreite.

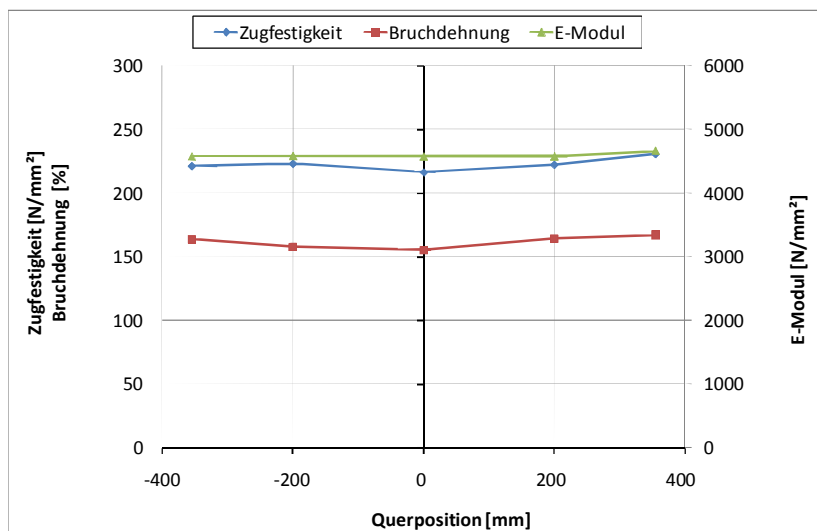


Abbildung 68: Mittelwerte der mechanischen Eigenschaften entlang der Arbeitsbreite.

5.4.2 Sequentiell biaxiale Verstreckung

Zur Untersuchung des anisotropen Verhaltens der mechanischen Eigenschaften sequentiell biaxial verstreckter Folienbahnen wurde die bei 120°C und die bei 240°C getemperte Folienbahn aus Kapitel 5.3.1.4 verwendet. Die gemessenen molekularen Orientierungswinkel dieser Folienbahnen an den Querpositionen -300 und +300 mm sind in Tabelle 13 dargestellt. Die mechanischen Eigenschaften der beiden Folienbahnen wurden jeweils an den Querpositionen -300 und +300 mm im Winkelabstand von 10° bestimmt. Abbildung 69 zeigt das Polardiagramm des Elastizitätsmoduls, Abbildung 70 das Polardiagramm der Zugfestigkeit und in Abbildung 71 ist das Polardiagramm der Bruchdehnung der beiden Folien an den beiden Querpositionen zu sehen.

Die aus den molekularen Orientierungswinkeln abgeleitete Bruttoorientierungsrichtung ist in Abbildung 69 bis Abbildung 71 als gestrichelter Pfeil mit Doppelspitze skizziert. Die Drehung des molekularen Orientierungswinkels an den Randpositionen von ca. $\pm 4^\circ$ auf ca. $\pm 15^\circ$ führt auch zu einer veränderten Anisotropie der mechanischen Eigenschaften. Das Maximum des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit sowie das Minimum der Bruchdehnung liegt, wie auch in den simultan biaxial verstreckten Folienbahnen, parallel zur Bruttoorientierungsrichtung.

Tabelle 13: Molekularer Orientierungswinkel an den Querpositionen -300 und +300 mm von sequentiell biaxial verstreckten und bei 120 bzw. 240°C getemperten Folienbahnen.

Tempertemperatur	Molekularer Orientierungswinkel	
	Querposition -300 mm	Querposition +300 mm
120°C	-4,2°	4,5°
240°C	-15,7°	14,5°

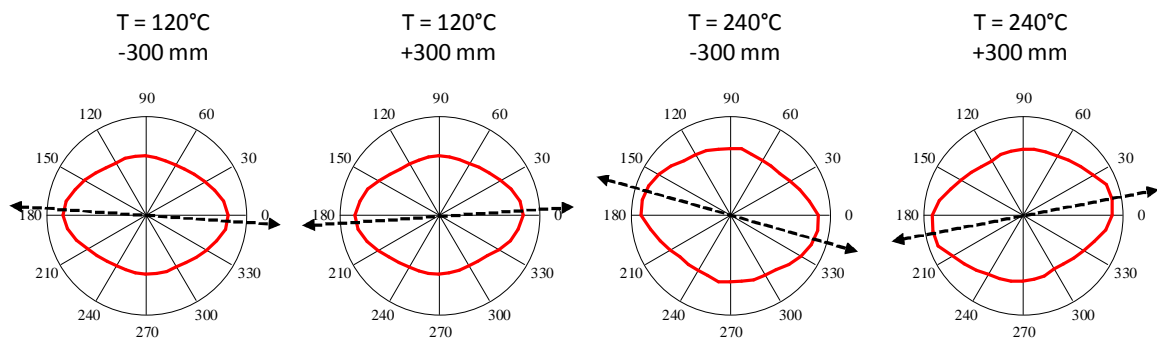


Abbildung 69: Elastizitätsmodul (Skala 0 – 6500 N/mm²) an den Querpositionen -300 und +300 mm von sequentiell biaxial verstreckten und bei 120°C bzw. 240°C getemperten Folienbahnen.

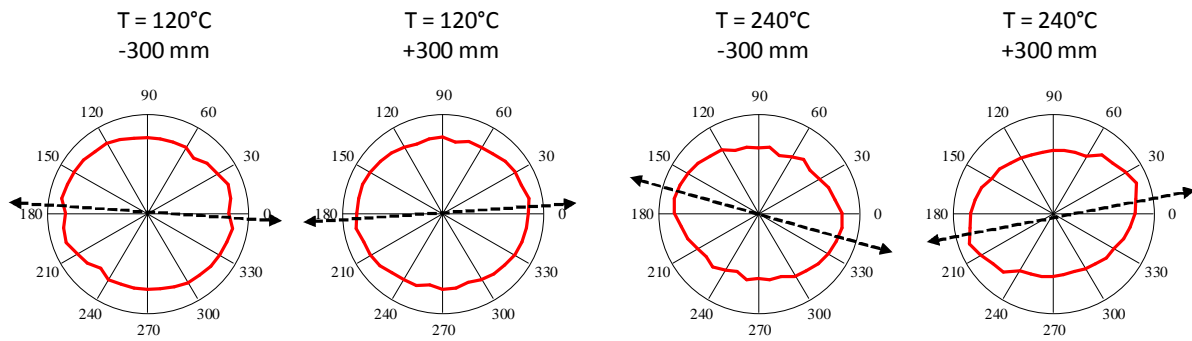


Abbildung 70: Zugfestigkeit (Skala 0 – 300 N/mm²) an den Querpositionen -300 und +300 mm von sequentiell biaxial verstreckten und bei 120°C bzw. 240°C getemperten Folienbahnen.

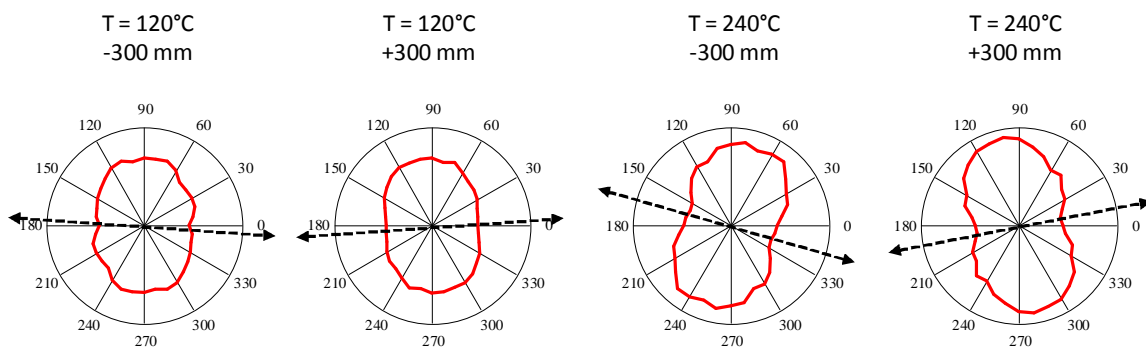


Abbildung 71: Bruchdehnung (Skala 0 – 200 %) an den Querpositionen -300 und +300 mm von sequentiell biaxial verstreckten und bei 120°C bzw. 240°C getemperten Folienbahnen.

5.5 Anisotropie von Brechungsindex und Elastizitätsmodul sequentiell biaxial verstreckter Folienbahnen in Abhängigkeit der Tempertemperatur

In Abbildung 72 sind die Brechungsindizes n_{MD} und n_{TD} in Längs- und Querrichtung sowie der mittlere Brechungsindex n_{mittel} von fünf sequentiell biaxial verstreckten Folienbahnen in Abhängigkeit der Tempertemperatur dargestellt. Die Abhängigkeit des molekularen Orientierungswinkels von der Tempertemperatur wurde für diese Folienbahnen bereits in Kapitel 5.3.1.4 beschrieben, Details zu Prozessparametern sind in Tabelle 18 im Anhang zu finden.

Die Erhöhung der Tempertemperatur führt auf Grund der zunehmenden molekularen Ordnung in der Folienebene während des Tempervorgangs zu einem Anstieg der richtungsabhängigen Brechungsindizes n_{MD} und n_{TD} . Der Kristallisationsvorgang während des Temperns und die damit verbundene höhere Packungsdichte im molekularen Netzwerk verursacht zudem einen Anstieg des mittleren Brechungsindizes n_{mittel} .

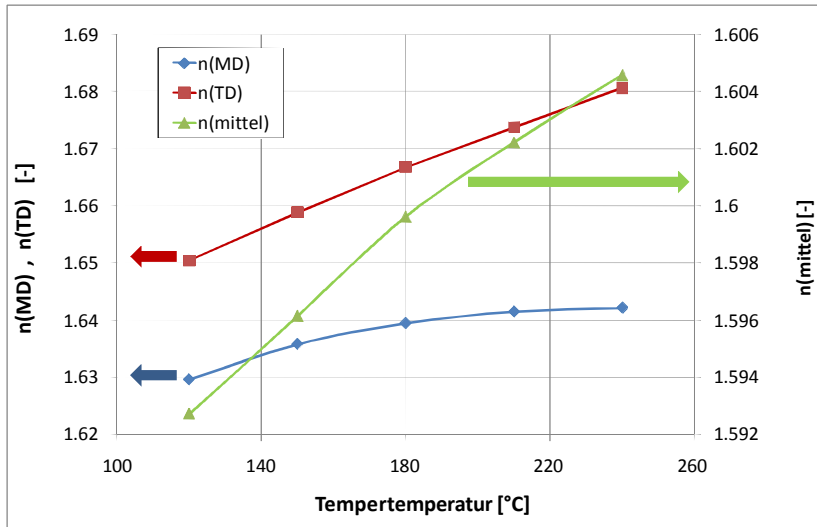


Abbildung 72: Richtungsabhängige Brechungsindizes in Längs- und Querrichtung sowie der mittlere Brechungsindex sequentiell biaxial verstreckter PET-Folien in Abhängigkeit der Tempertemperatur.

Abbildung 73 beschreibt das Verhalten der parallel („Längsrichtung“) und senkrecht („Querrichtung“) zur Folienlaufrichtung gemessenen Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit der Tempertemperatur. Die Elastizitätsmoduln in Längsrichtung liegen etwa um 1500 N/mm² unter den Werten für den jeweiligen Elastizitätsmoduln in Querrichtung. Höhere Tempertemperaturen führen allgemein zu einem Anstieg des Elastizitätsmoduls in Längs- und Querrichtung.

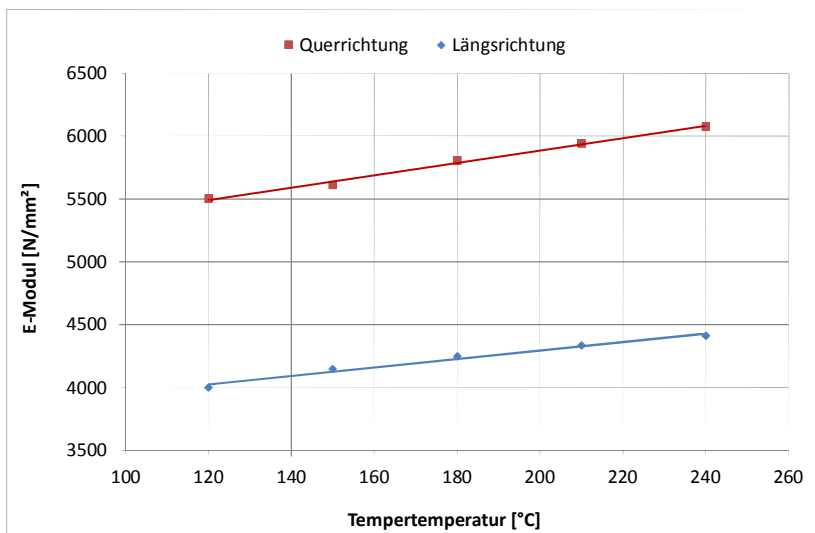


Abbildung 73: Elastizitätsmodul in Längs- und Querrichtung an der Mittenposition sequentiell verstreckter Folienbahnen in Abhängigkeit der Tempertemperatur.

5.6 Schrumpfanisotropie entlang der Arbeitsbreite bei unterschiedlichen Schrumpftemperaturen

Polardiagramme des thermischen Schrumpfs für drei Positionen entlang der Arbeitsbreite (-300, 0 und +300 mm) einer echt-simultan biaxial, einer pseudo-simultan biaxial und einer sequentiell biaxial verstreckten Folienbahn sind in Abbildung 74 dargestellt. Die verfahrenstechnischen Details zur Verstreckung der echt-simultan biaxial verstreckten Folienbahn sind in Tabelle 16, die der pseudo-simultan verstreckten Folienbahn in Tabelle 27 und die der sequentiell biaxial verstreckten Folienbahn in Tabelle 18 zu finden.

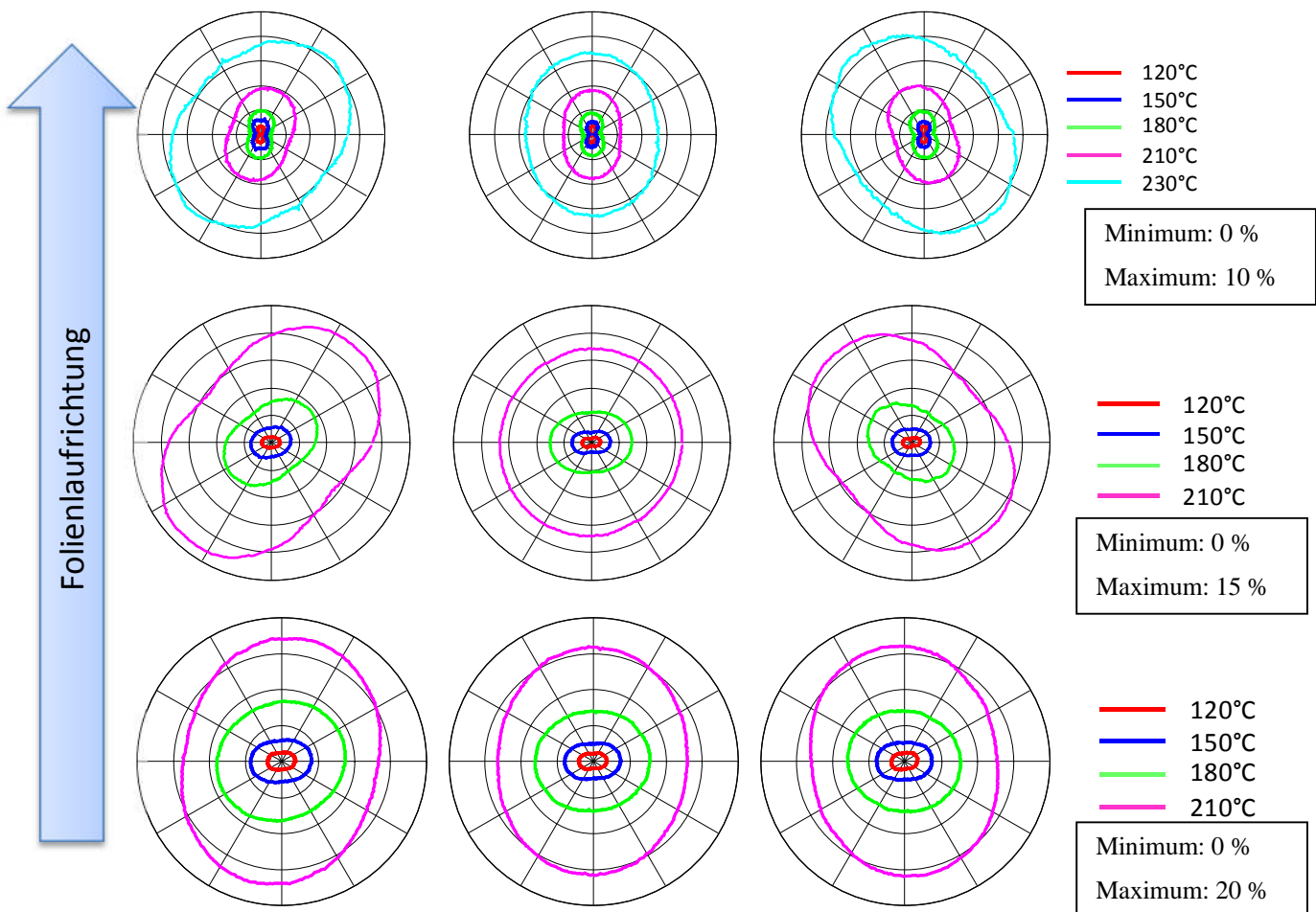


Abbildung 74: Polardiagramme des thermischen Schrumpfs (Skala von 0 bis 10 %) echt simultan (oben), pseudo-simultan (mitte) und sequentiell (unten) biaxial verstreckter Folienbahnen bei Schrumpftemperaturen zwischen 120 und 230°C an den Querpositionen -300, 0 und +300 mm; Die Laufrichtung liegt vertikal, die Querrichtung der Folienbahn liegt horizontal in der Bildebene.

Bis zu Schrumpftemperaturen von 180°C liegt in der echt simultan verstreckten Folie die Richtung des maximalen Schrumpfs parallel zur Folienlaufrichtung. In der pseudo simultan und der sequentiell biaxial

verstreckten Folie liegt die Richtung des maximalen Schrumpfs auch an den Randpositionen bis zu Schrumpftemperaturen von 150°C parallel zur Querrichtung der Folienbahn. Bei der echt simultan verstreckten Folienbahn liegt die Richtung des maximalen Schrumpfs ab einer Schrumpftemperatur von 210°C nicht mehr parallel zur Folienlaufrichtung.

In Abbildung 75, Abbildung 76 und Abbildung 77 sind die Messdaten der Kreisschrumpfmessungen bei den maximalen Schrumpftemperaturen in Polardiagrammen dargestellt. Zusätzlich sind in diesen Diagrammen die Bruttoorientierung als fetter gestrichelter Pfeil mit Doppelspitze und dessen Senkrechte in der Folienebene als dünner, gestrichelter Pfeil mit Doppelspitze dargestellt. Die zugehörigen molekularen Orientierungswinkel sind in Tabelle 14 aufgelistet. Die Schrumpftemperaturen wurden so gewählt, dass sie möglichst nahe an den Tempertemperaturen der Folienbahnen während der Verstreckung liegen. In diesem Bereich der Schrumpftemperaturen liegen die Richtungen des maximalen und minimalen Schrumpfs etwa senkrecht und parallel zur Bruttoorientierungsrichtung in der Folienebene.

Tabelle 14: Molekularer Orientierungswinkel entlang der Arbeitsbreite unterschiedlicher Folientypen.

Reck-Modus	Molekularer Orientierungswinkel		
	-300 mm	0 mm	+300 mm
Echt simultan	-53°	+1°	+53°
Pseudo simultan	-31°	0°	+29°
Sequentiell	-11°	-1°	+11°

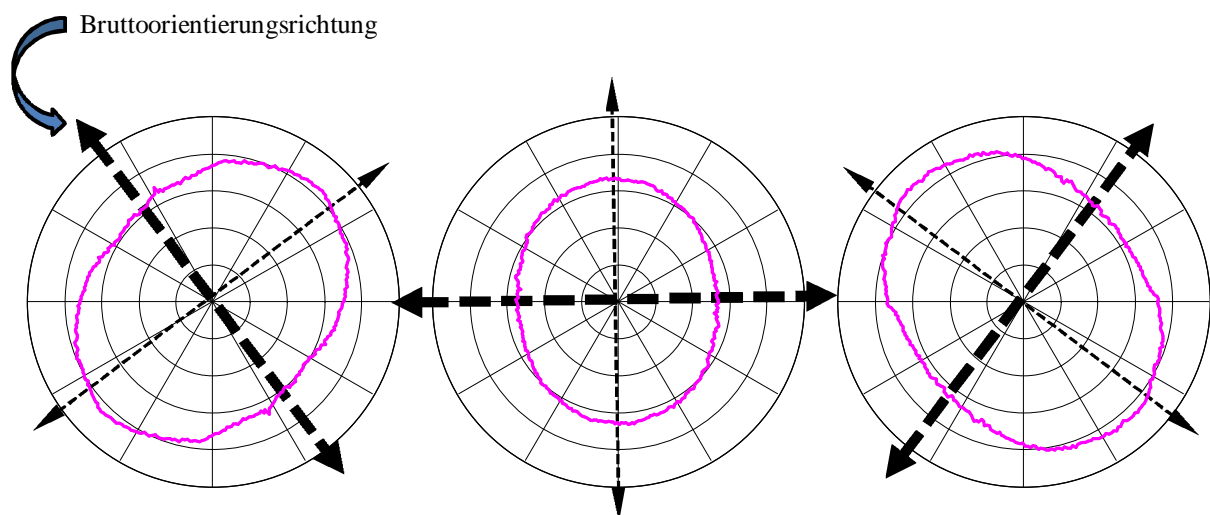


Abbildung 75: Polardiagramme der Kreisschrumpfmessungen (Skala von 0 bis 10 %) einer echt simultan biaxial verstreckten Folienbahn (Schrumpftemperatur 230°C) an den Querpositionen -300, 0 und +300 mm; Die Laufrichtung liegt vertikal, die Querrichtung der Folienbahn liegt horizontal in der Bildebene.

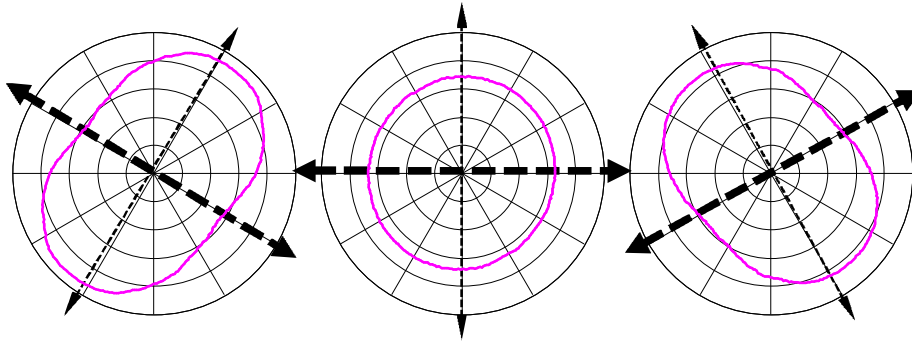


Abbildung 76: Polardiagramme der Kreisschrumpfmessungen (Skala von 0 bis 10 %) einer pseudo simultan biaxial verstreckten Folienbahn (Schrumpftemperatur 210°C) an den Querpositionen -300, 0 und +300 mm; Die Laufrichtung liegt vertikal, die Querrichtung der Folienbahn liegt horizontal in der Bildebene.

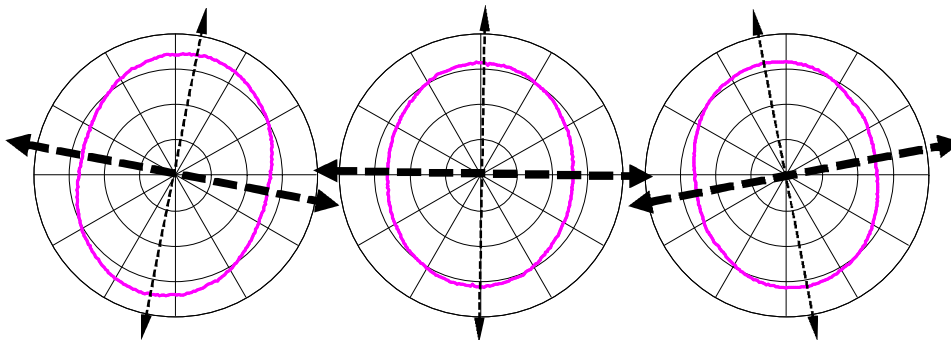


Abbildung 77: Polardiagramme der Kreisschrumpfmessungen (Skala von 0 bis 10 %) einer sequentiell biaxial verstreckten Folienbahn (Schrumpftemperatur 210°C) an den Querpositionen -300, 0 und +300 mm; Die Laufrichtung liegt vertikal, die Querrichtung der Folienbahn liegt horizontal in der Bildebene.

6 Diskussion

6.1 *Uniaxiale Verstreckung als Vorstufe der sequentiell biaxialen Verstreckung*

Die Anisotropie der Brechungsindizes (Tabelle 3 auf Seite 48) zeigt, dass bereits in der extrudierten Vorfolie eine geringe Vorzugsorientierung parallel zur Längsrichtung der Folienbahn vorhanden ist. Ursache für die Vorzugsorientierung in der Vorfolie ist das Abziehen der Schmelze aus der Düse und die thermische Kristallisation während der Abkühlung auf der Kühlwalze.

Während der Längsverstreckung extrudierter Polyesterfolienbahnen bis zum Reckverhältnis von 2 werden keine zusätzlichen, spannungsinduzierten Kristallite gebildet. Dies zeigt die 2-fach längs verstreckte Folie, die beim freien Tempern im Schrumpfofen bei 150°C annähernd auf ihre ursprünglichen Maße zurückschrumpft (Abbildung 15). Der geringe Anstieg der Dichte in diesem Bereich der Verstreckung lässt auf eine höhere Packungsdichte der orientierten trans-Makromolekülketten schließen, ohne dass diese eine räumliche Ordnungsstruktur in Form von Kristalliten einnehmen. Zudem ist der hohe Schrumpfwert der 2-fach längs verstreckten Folie ein Hinweis auf einen nahezu idealen Orientierungsprozess der Folie mit minimalem plastischem Verformungsanteil.

Bei Längsreckverhältnissen über dem Faktor 2 setzt spannungsinduzierte Kristallisation ein, begleitet von einem deutlichen Anstieg der Dichte und des Brechungsindex in Reckrichtung. Die längs orientierten kristallinen Bereiche unterdrücken das Relaxierungsbestreben der längs orientierten trans-Molekülketten der amorphen Bereiche beim anschließenden freien Tempern. Mit weiter steigendem Längsreckverhältnis steigt sowohl die Anzahl der vorhandenen Kristallite als auch deren durchschnittliche Größe, wodurch eine 3,5-fach längs verstreckte Folie einen Schrumpf in Längsrichtung von nur 6 % erreicht.

Der Anstieg des Querschrumpfs ab dem Längsreckverhältnis von 2,5 auf 15 % ist ein Hinweis darauf, dass das gesamte molekulare Netzwerk unter zunehmende Spannung versetzt wird und z.B. durch Kettenverschlaufungen und durch die seitliche „Fixierung“ der Folienbahn - auf Grund der Reibkraft zwischen der Folienoberfläche und der Reckwalzenoberfläche - ein Teil der trans-Molekülketten in Querrichtung orientiert wird.

Die zunehmende Stabilität des molekularen Netzwerks ab Längsreckverhältnissen von 3 führt nicht nur zu geringeren Schrumpfwerten in Längsrichtung beim freien Tempern, sondern hindert auch die längs orientierten Molekülketten bei der anschließenden Querverstreckung an deren Umorientierung in Querrichtung. Die dadurch steigenden Querreckkräfte führen zu einem instabilen Reckprozess mit Rissen der Folienbahn im Bereich der Querverstreckung.

Aus diesem Grund ist im sequentiellen Reckprozess ein für die mechanischen Endfolieneigenschaften ausreichend hohes Längsreckverhältnis zu wählen, ohne aber dabei durch ein zu hohes Längsreckverhältnis ein molekulares Netzwerk zu hoher Stabilität zu erzeugen.

6.2 Einfluss der molekularen Struktur biaxial ver Streckter Folienbahnen auf den molekularen Orientierungswinkel

Der molekulare Orientierungswinkel biaxial ver Streckter Folien gibt die Abweichung der Bruttoorientierungsrichtung – der statistisch wahrscheinlichsten Orientierungsrichtung der Gesamtheit der Molekülketten – von der Querrichtung der Folienbahn an.

Im uniaxialen Orientierungszustand wie er z.B. in längsver Streckten Fasern und Folien zu finden ist liegt die statistisch wahrscheinlichste Richtung sowohl der c-Achsenorientierung der Kristallite als auch der Molekülkettenachsen der nichtkristallinen Bereiche parallel zur Reckrichtung.

Bei echt simultan biaxialer Ver Streckung einer Folienbahn erfolgt auf Grund der gleichmäßigen und gleichzeitigen Ver Streckung in Längs- und Querrichtung die Einleitung der Reckkraft diagonal unter 45° . Der molekulare Orientierungswinkel wird dabei von der Richtung der eingeleiteten Reckkräfte bestimmt. Dass der molekulare Orientierungswinkel außerhalb des Mittenbereichs Absolutwerte über 45° annimmt, könnte auf Grund der Überlagerung des aus der Reckgeometrie resultierenden molekularen Orientierungswinkels – der in diesem Fall $\pm 45^\circ$ beträgt – und einer vom geometrischen Bowing beim Temperprozess verursachten zusätzlichen Drehung der Bruttoorientierungsrichtung verursacht werden.

Der Verlauf der Doppelbrechung entlang der Arbeitsbreite der echt simultan ver Streckten Folienbahn (Abbildung 67) zeigt eine annähernd ideale molekulare Isotropie an der Mittenposition. Die ansteigenden Doppelbrechungswerte lassen auf eine zum Rand hin ansteigende molekulare Anisotropie schließen. Bisher nicht veröffentlichte Untersuchungen der echt simultan ver Streckten Folienbahn mittels Röntgenweitwinkelstreuung (durchgeführt am Fraunhofer IAP, Potsdam) zeigen an der Mittenposition eine isotrope kristalline Orientierungsverteilung. Außerhalb des Mittenbereichs zeigen die Polfiguren der Röntgenweitwinkelstreuungsmessungen eine zunehmend uniplanar-axiale Textur [18] der kristallinen Bereiche. Der Verlauf des molekularen Orientierungswinkels in den Randbereichen des pseudo simultan ver Streckten Folienmusters (Kapitel 5.2.2.3) ist ebenfalls auf die Richtung der eingeleiteten Reckkräfte zurückzuführen. In unmittelbarer Nähe der Kluppe entspricht die Kristallitorientierungsrichtung in der Folienebene annähernd der eingeleiteten Kraftrichtung. Da die Reckkraft mit zunehmendem Abstand zur Kluppe geringer wird und zum Zeitpunkt der Längsbeschleunigung der Kluppe durch die nachfolgende Kluppe eine Gegenkraft entsteht, liegt die Bruttoorientierungsrichtung (Abbildung 26) zwischen zwei hintereinander liegenden Kluppen näher zur Querrichtung der Folienbahn als unmittelbar vor der Kluppe.

In sequentiell biaxial ver Streckten Folienbahnen muss von einer mehr oder weniger stark ausgeprägten biaxialen Textur ausgegangen werden. In Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter ist dabei der parallel zur Querrichtung orientierte Texturanteil in der Regel mindestens gleich, meist aber deutlich stärker ausgeprägt als der zur Längsrichtung parallele Texturanteil. Dies zeigen auch die Messungen des Brechungsindex und der mechanischen Eigenschaften in Längs- und Querrichtung. Spannungsinduzierte Kristallite wirken beim Tempervorgang im Querreckofen als Kristallitkeime für das weitere Wachstum der Kristallite durch thermische Kristallisation. Das richtungsabhängige Kristallitwachstum während des molekularen Neuordnungsprozesses beim Tempern wird deshalb wesentlich von der Anzahl der Kristallitkeime unmittelbar nach dem Ende der Querver Streckung bestimmt. Dies zeigt der im Vergleich zum Brechungsindex in Längsrichtung n_{MD} stärker ansteigende Brechungsindex in Querrichtung n_{TD} in Abbildung 41. Die Bruttoorientierungsrichtung ergibt sich in diesem Fall aus der Summe der beiden Kristallitpopulationen sowie der Vorzugsrichtung der nichtkristallinen

Matrix. Je höher dabei der Anteil der längs orientierten Kristallitpopulation und je geringer der Anteil der quer orientierten Kristallitpopulation ist, desto stärker weicht die Bruttoorientierungsrichtung außerhalb des Mittenbereichs von der Querrichtung der Folienbahn ab.

Wie bei der echt simultanen Verstreckung ist auch bei der sequentiell biaxialen Verstreckung anzunehmen, dass das geometrische Bowing zur Erhöhung des molekularen Orientierungswinkels führt. Die Höhe der geometrischen Auslenkung der Folienbahn bestimmt das Ausmaß der Verdrehung der Netzwerkstruktur aus seiner ursprünglichen Lage. Je höher das geometrische Bowing ist, desto stärker wird auch die zuvor quer orientierte Kristallitpopulation aus ihrer ursprünglichen Lage gedreht.

Offen bleibt, ob zusätzlich zu der von der geometrischen Auslenkung der Folienbahn verursachten Drehung der quer orientierten Kristallite eine weitere Drehung der Kristallite in der Folienebene auftritt, z.B. durch die Relaxation von orientierten amorphen Molekülketten, deren Enden mit Kristalliten verknüpft sind. Ein derartiger Relaxierungsvorgang könnte eine Rotation sowohl der längs als auch der quer orientierten Kristallitpopulation verursachen.

6.3 Möglichkeiten zur prozesstechnischen Beeinflussung und Optimierung des molekularen Orientierungswinkels

Als Polarisator-Schutzfolien aus Polyethylenterephthalat werden bevorzugt biaxial verstreckte Folien eingesetzt, deren Bruttoorientierungsrichtung auf der gesamten Folienfläche eine minimale Veränderung aufweist.

In Kapitel 6.2 wurde der Zusammenhang zwischen der Netzwerkstruktur und der molekularen Bruttoorientierungsrichtung erläutert. Dadurch wird deutlich, dass diejenigen Prozessparameter zur Beeinflussung des molekularen Orientierungswinkels geeignet sind, die sich auf die Bildung der längs und quer orientierten Texturkomponenten oder aber auf die geometrische Auslenkung der Folienbahn auswirken.

Die Entstehung der Texturkomponenten wird insbesondere vom Reckverhältnis in Längs- und Querrichtung bestimmt. Beispiele für den Einfluss des Längs- und Querreckverhältnisses auf den molekularen Orientierungswinkel sind in Kapitel 5.3.1.1 und in Kapitel 5.3.1.2 zu finden. Eine stärkere Orientierung der Folienbahn in Längsrichtung führt zu einer zunehmenden Abweichung der Bruttoorientierungsrichtung von der Querrichtung der Folienbahn. Wird stattdessen durch ein hohes Querreckverhältnis eine hohe molekulare Orientierung in Querrichtung erzeugt, dann nähert sich die Bruttoorientierungsrichtung zunehmend der Querrichtung der Folienbahn an.

Dies gilt für die simultan biaxiale und die sequentiell biaxiale Verstreckung gleichermaßen. Der Unterschied zwischen den beiden Reckmodi besteht in der resultierenden molekularen Struktur (siehe auch Kapitel 6.2). Bei der simultanen Verstreckung nähert sich mit abnehmendem Längsreckverhältnis und steigendem Querreckverhältnis die Richtung der eingeleiteten Reckkraft zunehmend der Querrichtung der Folienbahn an. Dadurch verringert sich auch die Abweichung zwischen der Bruttoorientierungsrichtung und der Querrichtung. Eine Erhöhung des Längsreckverhältnisses bei der sequentiell biaxialen Verstreckung führt nicht nur zur Erhöhung des längs orientierten Anteils der Molekülketten, sondern auch zu steigenden intermolekularen Bindungskräften im molekularen Netzwerk. Als Folge aus den erhöhten intermolekularen Bindungskräften behält ein größerer Anteil der längsorientierten Ketten auch nach der anschließenden Querverstreckung seine ursprüngliche Orientierungsrichtung bei. Dadurch findet man in der biaxial verstreckten Folienbahn einen höheren Anteil an längsorientierten Molekülketten, der zur zunehmenden Abweichung der

Bruttoorientierungsrichtung von der Querrichtung und einen dadurch bedingten steigenden molekularen Orientierungswinkel in den Randbereichen der Folienbahn führt.

Eine Minimierung des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite einer biaxial verreckten Folienbahn erreicht man also sowohl im sequentiellen als auch im simultanen Reckprozess mit Hilfe eines maximalen Querreckverhältnisses und eines minimalen Längsreckverhältnisses. Die Untergrenze für das minimale Längsreckverhältnis wird u.a. von der Gleichmäßigkeit der Verreckung (Dickengleichmäßigkeit, siehe Abbildung 19) und von den Anforderungen an die maximal zulässigen Schrumpfwerte sowie den in diese Richtung minimal zulässigen mechanischen Eigenschaften bestimmt. Das maximal mögliche Gesamtreckverhältnis und die damit verbundene Beeinträchtigung der Anlagenstabilität bei der Überschreitung der Grenzen der Prozessstabilität bestimmt die Obergrenze für das maximal erlaubte Querreckverhältnis im biaxialen Streckprozess.

Eine vollständig homogene Bruttoorientierung entlang der Arbeitsbreite, deren Orientierungsrichtung z.B. parallel zur Querrichtung der Folienbahn liegt, ist aber auf Grund der nicht vollständig zu vermeidenden geometrischen Auslenkung der Folienbahn während des Tempervorgangs im biaxialen Reckprozess kontinuierlicher Folienbahnen nicht zu erreichen. Die geometrische Auslenkung dreht insbesondere die quer orientierte Texturkomponente aus seiner ursprünglichen Lage und resultiert somit in einer Abweichung des molekularen Orientierungswinkels von der Querrichtung der Folienbahn.

Da die geometrische Auslenkung der Folienbahn maßgeblich von der Spannung der Folienbahn in den Temperzonen abhängig ist, muss zur Verringerung der geometrischen Auslenkung die Bahnspannung im Bereich der Temperzonen erhöht werden. Dies kann z.B. durch die Verringerung der Folientemperatur oder einer geringeren Verweilzeit der Folienbahn in der Temperzone erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der geometrischen Auslenkung durch die Erhöhung der Bahnzugspannung besteht in der Verbreiterung der Kluppspur („Nachstrecken“) im Bereich der maximalen Tempertemperatur des Lsim- oder Querreckofens.

6.4 Beziehung zwischen makroskopischen Eigenschaften und dem molekularen Orientierungswinkel

Geometrisches Bowing

Abbildung 78 zeigt den mittleren Orientierungswinkel $\alpha_{\pm 300}$ (Definition siehe Kapitel 4.2) als Funktion des geometrischen Bowings von 90 sequentiell und 140 simultan biaxial verstreckten Folienbahnen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit an der Pilotanlage im Technologiezentrum der Firma Brückner produziert und ausgewertet wurden.

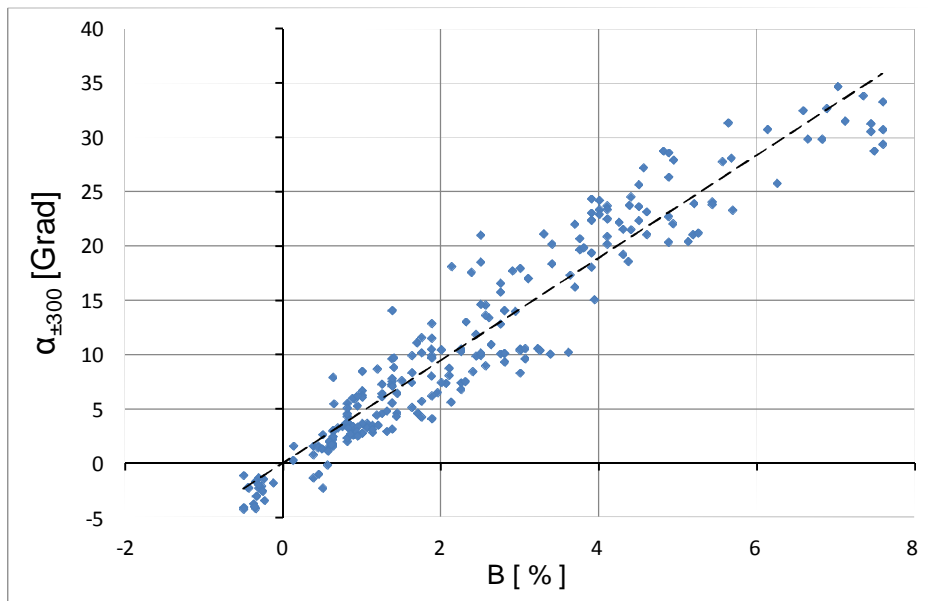


Abbildung 78: Mittlerer Orientierungswinkel $\alpha_{\pm 300}$ als Funktion des geometrischen Bowings B für simultan und sequentiell verstreckte Folienbahnen.

Trotz eines annähernd linearen Zusammenhangs zwischen dem mittleren Orientierungswinkel und dem geometrischen Bowing sind im obigen Diagramm auch Wertepaare zu finden, die deutlich von der Ausgleichskurve abweichen. Ein geometrisches Bowing von 3 % entspricht einem mittleren Orientierungswinkel zwischen 9° und $17,5^\circ$, ebenso sind für einen mittleren Orientierungswinkel von etwa 10° geometrische Bowingwerte zwischen 1,5 und 3,5 % zu finden.

Eine Erhöhung des Längsreckverhältnisses von 3,0 auf 3,5 (siehe Kapitel 5.3.1.1) bei ansonsten konstanten Reckparametern führt fast zu einer Verdopplung des mittleren Orientierungswinkels, während das geometrische Bowing nur von 3,9 auf 4,4 % ansteigt. Der erhöhte Anteil an längs orientierten Molekülketten in der 3,5-fach längs verstreckten Folienbahn resultiert in einer Bruttoorientierungsrichtung, die außerhalb der Mittenposition stärker von der Querrichtung abweicht als die Bruttoorientierung in der 3-fach längs verstreckten Folienbahn. Der Schrumpf in Längsrichtung der Folienbahn wird dabei wesentlich weniger stark vom höheren Längsreckverhältnis beeinflusst, wodurch die geometrische Auslenkung der Folienbahn in den Temperzonen auf Grund des in Längsrichtung frei werdenden Schrumpfs nur eine geringfügige Änderung erfährt. Durch die entsprechende Wahl der Reckparameter besteht also die Möglichkeit, das geometrische Bowing und die Bruttoorientierungsrichtung in unterschiedlicher Weise zu beeinflussen. Daran erkennt man, dass keine

allgemein gültige Verknüpfung zwischen der Bruttoorientierungsrichtung und dem geometrischen Bowing existieren kann.

An dieser Stelle sollte allerdings auch die Aussagekraft des geometrischen Bowings hinterfragt werden. Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit erläutert, beschreibt das geometrische Bowing lediglich die Auslenkung einer auf die Folie aufgetragenen Linie. Zwischen dem geometrischen Bowing und der Vorzugsorientierung der kristallinen oder der amorphen Bereiche oder auch der Bruttoorientierungsrichtung besteht keine direkte Verbindung. Bereits aus der theoretischen Überlegung heraus war nicht zu erwarten, dass die Hauptrichtung makroskopischer, anisotroper Eigenschaften mit dem geometrischen Bowing korreliert. Dies wurde durch die Polardiagramme der mechanischen Eigenschaften und des thermischen Schrumpfs bestätigt. Ein hohes geometrisches Bowing kann deshalb lediglich als Indikator für inhomogene Eigenschaften entlang der Arbeitsbreite von Folienbahnen dienen.

Im Gegensatz dazu steht die Bruttoorientierungsrichtung in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Orientierungszustand der Molekülketten in der Folienebene und damit auch mit der daraus resultierenden Anisotropie der makroskopischen Folieneigenschaften und deren (In)Homogenität entlang der Arbeitsbreite verreckter Folienbahnen.

Thermischer Schrumpf

Die Temperaturabhängigkeit der Schrumpfkurven (Polardiagramme in Abbildung 74) ist ein Hinweis darauf, dass sich der Schrumpfmechanismus bei niedrigen Schrumpftemperaturen vom Mechanismus bei hohen Schrumpftemperaturen unterscheidet. Bei niedrigen Schrumpftemperaturen erreichen die Molekülketten der amorphen Bereiche keine ausreichende Mobilität, da das molekulare Netzwerk von den vorhandenen Kristalliten weitgehend stabil gehalten wird. Bei den Relaxierungsprozessen bei niedrigen Schrumpftemperaturen handelt es sich wahrscheinlich um frei werdende Spannungen, die während des Abkühlens der Folienbahn unmittelbar nach dem Verlassen der Temperzonen in Längs- und Querrichtung der Folienbahn eingefroren werden. Die Maximal- und Minimalschrumpfwerte bei niedrigen Schrumpftemperaturen liegen deshalb in den Hauptrichtungen der Folienbahn. Bei hohen Schrumpftemperaturen dagegen wird parallel zur Bruttoorientierungsrichtung der geringste Schrumpf frei, senkrecht zur Bruttoorientierungsrichtung schrumpft die Folie maximal. Das Relaxierungsverhalten der Molekülketten bei hohen Schrumpftemperaturen wird also unmittelbar vom molekularen Orientierungszustand der kristallinen und nichtkristallinen Molekülketten bestimmt. Bei hohen Schrumpftemperaturen wird das Relaxierungsbestreben der amorphen trans-Molekülketten am stärksten parallel zur c-Achsenorientierung der kristallinen Bereiche unterdrückt, wodurch ein Minimum des anisotropen Schrumpfs in diese Richtung entsteht.

Auf Grund des temperaturabhängigen Verhaltens des anisotropen Schrumpfs liefern Schrumpfwerte, die bei nur einer bestimmten Schrumpftemperatur gemessen werden, jeweils nur eine Teilinformation des anisotropen Schrumpfverhaltens teilkristalliner Folien. Vor allem bei niedrigen Schrumpftemperaturen besteht kein Zusammenhang zwischen der molekularen Bruttoorientierungsrichtung und den Hauptrichtungen des anisotropen Schrumpfs.

Elastizitätsmodul

Polyesterfolienbahnen werden in der Regel in Rollenschneidemaschinen zu Streifen unterschiedlicher Breite geschnitten und anschließend wieder aufgewickelt. Die geschnittenen Folienbahnen werden häufig in Nachverarbeitungsprozessen in Rolle-zu-Rolle-Verfahren beschichtet oder laminiert. Zur Vermeidung von Falten werden über Walzen Zugspannungen in Längsrichtung der geschnittenen Folienbahnen eingebracht. Die Grenze der maximal zulässigen Bahnzugspannung wird dabei vom Elastizitätsmodul der Folienbahn in Längsrichtung bestimmt. Die Inhomogenität des anisotropen Elastizitätsmoduls entlang der Arbeitsbreite der Folienbahnen führt zu unterschiedlichen Belastungsgrenzen der Folien entlang der Arbeitsbreite. Messungen mit polarisiertem Licht wie z.B. die Doppelbrechungsmessung oder die Messung des molekularen Orientierungswinkels lassen keine Aussage über die Höhe des Elastizitätsmoduls teilkristalliner Folien zu. Der Grund hierfür ist, dass sich die Umorientierungsvorgänge während der thermischen Kristallisation beim Tempervorgang in unterschiedlicher Weise auf den Brechungsindex und auf den Elastizitätsmodul auswirken. An der Mittenposition der Arbeitsbreite ab Tempertemperaturen über 150°C führt die thermische Kristallisation zu einem stärkeren Anstieg des Brechungsindex in Querrichtung der Folienbahn als in Längsrichtung (Abbildung 72). Der Anstieg des Brechungsindex in Querrichtung resultiert aus der Neuordnung von Molekülketten, die vor dem Kristallisationsvorgang noch nicht parallel zur Querrichtung liegen, sich aber während des Tempervorgangs umorientieren und an bereits bestehende querorientierte Kristallite anordnen. Der Anstieg des Elastizitätsmoduls in Querrichtung während der thermischen Kristallisation beruht also darauf, dass einerseits in zunehmendem Maße Molekülketten in Querrichtung orientiert liegen und andererseits Molekülketten vom amorphen in den kristallinen Zustand übergehen.

In Längsrichtung beruht die weitere Kristallisation vorwiegend darauf, dass die bereits in Längsrichtung orientierten Molekülketten amorpher Bereiche in kristalline Ordnungsstrukturen übergehen. Der Übergang von bereits orientierten Ketten aus dem amorphen Zustand in einen dreidimensionalen Ordnungszustand führt nur noch zu einem geringen Anstieg des Brechungsindex in Längsrichtung. Die zunehmende Anzahl an Kristalliten bewirkt bei der mechanischen Beanspruchung auf Zug eine höhere Stabilität, da die Molekülketten in den kristallinen Bereichen der Valenzwinkeländerung einen höheren Widerstand bieten als Molekülketten in amorphen Bereichen. Die thermische Kristallisation verstreckter Folien wirkt sich deshalb auf den Brechungsindex und auf den Elastizitätsmodul in unterschiedlicher Weise aus.

Die Messung der Brechungsindizes oder der Doppelbrechung lassen also nicht auf die Höhe des Elastizitätsmoduls oder auf die Differenz zwischen maximalem und minimalem Elastizitätsmodul in der Folienebene schließen.

Da aber das Maximum des Elastizitätsmoduls in der Folienebene parallel zur Bruttoorientierungsrichtung zu finden ist, gibt die Messung des molekularen Orientierungswinkels zumindest Aufschluss über die Richtung des maximalen Elastizitätsmoduls. Diese Information ist insbesondere bei weiterverarbeitenden Prozessschritten im Rolle-zu-Rolle-Verfahren von Bedeutung.

6.5 Möglichkeiten und Grenzen der messtechnischen Erfassung des molekularen Orientierungswinkels in biaxial verstreckten Folienbahnen

Zur Ableitung des Molekülorientierungswinkels aus der Müller Matrix werden in vollständigen Polarimetern rotierende Polarisations-elemente eingesetzt (Abbildung 7). Zur fehlerfreien Erstellung der Müller Matrix soll die Messposition während der Dauer einer Messsequenz nicht verändert werden. Bei der in modernen biaxialen Polyesterfolienrekanlagen üblichen Bahngeschwindigkeit von 500 Metern pro Minute bewegt sich die Folienbahn während einer Messsequenz (das langsamere der beiden Verzögerungsplättchen rotiert mit etwa 5 Hz) um 1,6 Meter weiter. Auch minimale Änderungen des Orientierungszustandes innerhalb dieser Strecke führen zur fehlerhaften Ableitung der Müller Matrix aus den Einzelwerten und dadurch auch zu falschen Werten für die Retardation und den molekularen Orientierungswinkel.

Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren zur Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels verzichtet auf rotierende Elemente. Durch die Aufspaltung des Messstrahls mittels eines diffraktiven optischen Elements in 40 Teilstrahlen gelingt die gleichzeitige Analyse aller Polarisationsrichtungen auf dem Analysator-Array. Zudem führt beim vorliegenden Messverfahren im Unterschied zum vollständigen Polarimeter die für eine Messsequenz benötigte Zeitdauer von etwa 10^{-2} Sekunden nicht zu Messfehlern. Durch die Integration der Photonenzahl auf den Photoelementen des Analysators für die Dauer einer Messsequenz wird der Mittelwert des molekularen Orientierungswinkels über der auf der Folienbahn gemessenen Strecke gebildet.

Die Genauigkeit der Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels wird maßgeblich vom eingesetzten Auswerteverfahren bestimmt. Die 9° -Teilung des Sensorarrays wäre für den Einsatz zur Inline-Messung nicht ausreichend. Erst durch die fourieranalytische Verarbeitung des detektierten Intensitätsmusters wird die erforderliche Messgenauigkeit von weniger als einem Grad erreicht.

Die Schwankung der Messwerte einer Inline-Messung liegt dagegen im Bereich von mehreren Grad und damit deutlich über der Winkelauflösung des Sensors. Diese Änderungen beruhen auf realen Änderungen des molekularen Orientierungswinkels in der Folienebene, wie sie beispielsweise bereits durch geringfügige örtliche Änderungen der Lufttemperatur während der Verstreckung im Reckofen entstehen können.

Bei Vergleichsmessungen zwischen inline und offline gemessenen molekularen Orientierungswinkeln trat eine maximale Abweichung von $0,8^\circ$ auf. Die im Labor gemessenen molekularen Orientierungswinkel befanden sich ausnahmslos im Bereich zwischen den Minimal- und Maximalwerten der Inline-Messung (Abbildung 30).

Im Gegensatz zum geometrischen Bowing besitzt der molekulare Orientierungswinkel in Form der Bruttoorientierungsrichtung einen realen Bezug zur molekularen Struktur und damit auch zum anisotropen Verhalten der Folien unter thermischer oder mechanischer Beanspruchung.

Zur Inline-Qualitätsüberwachung verstreckter Folienbahnen ist deshalb der molekulare Orientierungswinkel gegenüber dem geometrischen Bowing zu bevorzugen.

7 Zusammenfassung

Da Kunststofffolien – insbesondere PET-Folien – auf Grund ihres günstigen Eigenschaftsprofils bei gleichzeitig relativ niedrigen Rohstoffpreisen vermehrt als hochwertige funktionelle Folien z.B. in der Elektronik und Elektrotechnik eingesetzt werden, steigt auch der Anspruch der Folienhersteller an die Folienqualität und die Verringerung des Ausschusses während der Produktion. Im Hinblick auf eine lückenlose Prozess- und Qualitätsüberwachung gewinnt die Inline-Messung von Struktur- und Folieneigenschaften deshalb zunehmend an Bedeutung.

Der Einsatz eines Sensors zur Inline-Messung der Bruttoorientierungsrichtung stellt einen ersten Schritt in Richtung der lückenlosen Prozess- und Qualitätskontrolle dar. Auch im Rahmen der Optimierung des Eigenschaftsprofils biaxial ver Streckter Folienbahnen bietet die Inline-Messung des molekularen Orientierungswinkels große Vorteile: die Auswirkung der Änderung von Prozessparametern kann unmittelbar im Inline-Messsignal beobachtet werden, wodurch sich die für die Optimierung der Folieneigenschaften benötigte Zeitdauer erheblich verkürzt.

Das zentrale Ziel dieser Arbeit war die Analyse und Optimierung des molekularen Orientierungswinkels entlang der Arbeitsbreite biaxial ver Streckter Folienbahnen für deren Verwendung in Polarisator-Schutzfolien. Durch die eingehende Untersuchung der Einflüsse der Parameter des Reckprozesses auf den molekularen Orientierungswinkel wurde das Längs- und Querreckverhältnis, die Recktemperatur sowie die Tempertemperatur als die wesentlichen Stellgrößen zur Beeinflussung und Optimierung der Bruttoorientierungsrichtung herausgearbeitet.

Die Untersuchungen der uniaxial ver Streckten Folienbahnen gaben in einem ersten Schritt Aufschluss über grundsätzliche Zusammenhänge zwischen der molekularen Bruttoorientierungsrichtung, Prozessparametern, der Folienmorphologie und ausgewählten Folieneigenschaften.

Die Auswertung von mehr als 200 biaxial ver Streckten Folienbahnen zeigte die Zusammenhänge zwischen dem molekularen Orientierungswinkel und Prozessparametern einerseits, sowie die Auswirkung der molekularen Bruttoorientierungsrichtung auf das anisotrope Verhalten der Folien unter thermischer oder mechanischer Beanspruchung andererseits auf. Das geometrische Bowing, welches in der Literatur als Ursache für inhomogenes Verhalten anisotroper Folieneigenschaften entlang der Arbeitsbreite genannt wird, zeigte eine tendenzielle Abhängigkeit zum mittleren Orientierungswinkel biaxial ver Streckter Folienbahnen. Prozessparameter, die eine Erhöhung bzw. Verringerung des geometrischen Bowings zur Folge hatten, führten auch zu einer Erhöhung bzw. Verringerung des mittleren Orientierungswinkels. Trotzdem ist eine generelle Übertragbarkeit zwischen dem molekularen Orientierungswinkel und dem geometrischen Bowing nicht gegeben. Die Polardiagramme der Kreisschrumpfmessungen zeigten, dass sich die Richtung des maximalen und minimalen Folienschumpfs in der Folienebene je nach eingestellter Temperatur beim freien Tempern im Heißluftofen veränderte. Vor allem bei hohen Schrumpftemperaturen – teilweise lagen diese nur 30 bis 50°C unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers – bestimmte der molekulare Orientierungswinkel die Richtung des minimalen Schumpfs. Die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften zeigte, dass die Maximalwerte des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit sowie die Minimalwerte der Bruchdehnung dann auftreten, wenn die Zugprüfung parallel zum molekularen Orientierungswinkel durchgeführt wird. Erstaunlicherweise traten in echt simultan ver Streckten Folienproben die deutlichsten Abweichungen bezüglich der Anisotropie entlang der Arbeitsbreite auf: während an der Mittenposition der Folienbahn eine nahezu perfekte Isotropie der

mechanischen Eigenschaften gemessen wurde, betragen z.B. die Maximalwerte der Bruchdehnung an den Rändern fast das Doppelte der Minimalwerte.

Die Charakteristik des molekularen Orientierungswinkels und dessen Verlauf entlang der Arbeitsbreite werden im Wesentlichen von der Hauptorientierungsrichtung der Texturkomponenten bestimmt. Die Beschaffenheit der molekularen Textur wird einerseits vom Reckmodus und andererseits von den Reckparametern festgelegt.

Die echt simultane Verstreckung führt nur an der Mittenposition der Folienbahn zu einer uniplanaren Textur mit isotroper Orientierung der amorphen und kristallinen Bereiche. Mit zunehmender Nähe zum Folienrand steigt auf Grund der während der Verstreckung auftretenden Scherkräfte der uniplanar-axiale Charakter, wodurch auch die Brechungsindizes, die mechanischen Eigenschaften und der thermische Schrumpf der Folie vergleichbar zur uniaxialen Verstreckung stark anisotrop werden. Die Vorzugsrichtung der Textur wird dabei von der Richtung der eingeleiteten Reckkräfte sowie der überlagerten geometrischen Auslenkung während des Temperns - dem geometrischen Bowing - bestimmt. Der pseudo simultane Reckmodus, bei dem die Verstreckung nur im ersten Teil der Verstreckung gleichzeitig in Längs- und Querrichtung erfolgt, führt ebenfalls zu einem uniplanar-axialen Orientierungstyp in der Folie. Die Vorzugsrichtung wird dabei einerseits vom Ablauf der Verstreckung in Längs- und Querrichtung und andererseits von der Höhe des Längs- und Querreckverhältnisses bestimmt. Im sequentiell biaxialen Reckmodus wird durch hohe Längsreckverhältnisse und niedrige Querreckverhältnisse ein biaxialer Orientierungstyp erzeugt. Die parallel zur Folienlaufrichtung orientierte Kristallitpopulation wird bei der anschließenden Querreckung mit steigendem Querreckverhältnis zunehmend aufgebrochen und umorientiert. Stoppt man den Querreckvorgang bevor die Zerstörung und Umorientierung der längs orientierten Kristallitpopulation abgeschlossen ist, sind an der Mittenposition der biaxial verstreckten Folie zwei Kristallitpopulationen mit zueinander senkrechten Vorzugsrichtungen und einer entsprechenden Orientierungsverteilung zu beobachten. Der aus den beiden Kristallitpopulationen und der Orientierungsverteilung der nichtkristallinen Bereiche resultierende molekulare Orientierungswinkel wird maßgeblich vom Anteil an Kristalliten mit Längsorientierung beeinflusst. Mit steigendem Querreckverhältnis verringert sich der Anteil der längs orientierten Kristallite, wodurch die Bruttoorientierungsrichtung mehr und mehr in Querrichtung gedreht wird. Auch im sequentiellen Reckmodus überlagert sich das geometrische Bowing der aus der molekularen Orientierungsverteilung der Bruttoorientierungsrichtung und wirkt sich somit auf den molekularen Orientierungswinkel aus.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Domininghaus, H.: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. Springer, Berlin - Heidelberg 2005 (6. Aufl.); S. 1054
- [2] Shih, W.K.: "Shrinkage modeling of polyester shrink film", in: Polymer Engineering & Science 34 (1994), Nr. 14, S. 1121.
- [3] Ward, I.M.: Mechanical Properties of Solid Polymers. Wiley, London - New York - Sydney - Toronto 1971; S. 77.
- [4] Retting, W.: Mechanik der Kunststoffe. Hanser, München-Wien 1992; S. 23f.
- [5] Retting, W.: Mechanik der Kunststoffe. Hanser, München-Wien 1992; S. 36.
- [6] Kuhn, W., Grün, F.: "Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe", in: Colloid & Polymer Science 101 (1942), Nr. 3, S. 248.
- [7] Crawford, S.M., Kolsky, H.: "Stress Birefringence in Polyethylene", in: Proceedings of the Physical Society 64, S. 119.
- [8] Ward, I.M.: Mechanical Properties of Solid Polymers. Wiley, London - New York - Sydney - Toronto 1971; S. 258.
- [9] Teitge, A., Chen, D., Kugler, J., Lindner, P., Zachmann, H.G.: "Chain conformations in oriented poly(ethylene terephthalate)", in: Physica B: Condensed Matter 156-157 (1989), S. 417.
- [10] Saunders, L. S., I.M. Ward, J.I. Cail, R.F.T. Stepto: "Experimental studies and molecular modelling of the stress-optical and stress-strain behaviour of poly(ethylene terephthalate). Part I: Infra-red spectroscopic investigation and modelling of chain conformation and orientation changes on drawing", in: Polymer 48 (2007), Nr. 5, S. 1360.
- [11] Miyake, A.: "The infrared spectrum of poly(ethylene terephthalate). II. Polyethylene-d4 terephthalate", in: Journal of Polymer Science 38 (1959), Nr. 134, S. 497.
- [12] Schmidt, P.G.: "Polyethylene terephthalate structural studies", in: Journal of Polymer Science 1 (1963), Nr. 4, S. 1271.
- [13] Heffelfinger, C. J., Schmidt, P.G.: "Structure and Properties of Oriented Poly(Ethylene Terephthalate) Films", in: Journal of Applied Polymer Science 9 (1965), Nr. 8, S. 2661.
- [14] Chandran, P., Jabarin S.: "Biaxial Orientation of Poly(EthyleneTerephthalate)", ANTEC 1991.
- [15] Chandran, P., S. Jabarin: "Biaxial Orientation of Poly(EthyleneTerephthalate). Part I: Nature of the Stress-Strain Curves", in: Advances in Polymer Technology 12 (1993), Nr. 2, S. 119.
- [16] Jabarin, S.A.: "Strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate)", in: Polymer Engineering & Science 32 (1992), Nr. 18, S. 1341.
- [17] Jabarin, S.A.: "Orientation Studies of Poly(Ethylene Terephthalate)", in: Polymer Engineering & Science 24 (1984), Nr. 5, S. 376.
- [18] Heffelfinger, C. J., Burton, R.L.: "X-Ray determination of the crystallite orientation distributions of polyethylene terephthalate films", in: Journal of Polymer Science 47 (1960), Nr. 149, S. 289.
- [19] Jarvis, D.A., Hutchinson, I.J., Bower, D.I., Ward, I.M.: "Characterization of biaxial orientation in poly(ethylene terephthalate) by means of refractive index measurements and Raman and infra-red spectroscopies", in: Polymer 21 (1980), Nr. 1, S. 41.
- [20] Retting, W.: Mechanik der Kunststoffe. Hanser, München-Wien 1992; S. 80.

- [21] Retting, W.: "Mehrachsiges Orientierungszustände und mechanische Eigenschaften hochpolymerer Werkstoffe", in: *Colloid & Polymer Science* 259 (1981), Nr. 1, S. 52.
- [22] Retting, W.: *Mechanik der Kunststoffe*. Hanser, München-Wien 1992; S. 81 f.
- [23] Heffelfinger, C. J.: "A survey of film processing illustrated with poly(ethylene terephthalate)", in: *Polymer Engineering & Science* 18 (1978), Nr. 15, S. 1163.
- [24] Farrow, G., Ward, I.M.: "Crystallinity in poly (ethylene terephthalate): A comparison of X-ray, infra-red and density measurements", in: *Polymer* 1 (1960), S. 330.
- [25] Daubeny, R., Bunn, C.W., Brown, C.J.: "The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate", in: *Proceedings for the Royal Society of London* 226 (1954), Nr. 1167, S. 531.
- [26] Matthews, R.G., Aji, A., Dumoulin, M.M., Prud'homme, R.E.: "The effects of stress relaxation on the structure and orientation of tensile drawn poly(ethylene terephthalate)", in: *Polymer* 41 (2000), Nr. 19, S. 7139.
- [27] Maruhashi, Y., Asada, T.: "Structure and Properties of Biaxially Stretched Poly(Ethylene Terephthalate) Sheets", in: *Polymer Engineering & Science* 36 (1996), Nr. 4, S. 483.
- [28] Salem, D.R.: "Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of strain rate", in: *Polymer* 33 (1992), Nr. 15, S. 3182.
- [29] Petermann, J., Rieck, U.: "Morphologies and mechanical properties of pet films crystallized under high strain rates", in: *Journal of Polymer Science* 25 (1987), Nr. 2, S. 279.
- [30] Gohil, R.M.: "Morphology-Property Relationships in Oriented PET Films: Microstructural Reorganization during Heat Treatment", in: *Journal of Applied Polymer Science* 52 (1994), Nr. 7, S. 925.
- [31] Cakmak, M., White, J.L., Spruiell, J.E.: "Structural Characterization of Crystallinity and Crystalline Orientation in Simultaneously Biaxially Stretched and Annealed Polyethylene Terephthalate Films", in: *Journal of Polymer Engineering* 6 (2002), Nr. 1, S. 291.
- [32] Jabarin, S.A.: "Crystallization Behaviour of Poly(ethylene Terephthalate)", in: *Polymer Engineering & Science* 29 (1989), Nr. 18, S. 1259.
- [33] Chang, H., Schultz, J.M., Gohil, R.M.: "Morphology of Biaxially Stretched Poly(ethylene terephthalate) Films", in: *Journal of Macromolecular Science* 32 (1993), Nr. 1, S. 99.
- [34] Ramesh, C., Gupta, V.B., Radhakrishnan, J.: "Changes in the morphology of drawn poly(ethylene terephthalate) yarn on taut and free annealing", in: *Journal of Macromolecular Science* 36 (1997), Nr. 2, S. 281.
- [35] Bhatt, G.M., Bell, J.P.: "Thermal Shrinkage of Oriented Semicrystalline Poly(ethylene Terephthalate)", in: *Journal of Polymer Science* 14 (1976), Nr. 4, S. 575.
- [36] De Vries, A.J., Bonnebat, C., Beautemps, J.: "Uni- and biaxial orientation of polymer films and sheets", in: *Journal of Polymer Science* 58 (1977), Nr. 1, S. 109.
- [37] Pakhomov, P.M., Shablygin, M.V., Tsaplin, V.A., Baranova, S.A., Vysotskaya, Z.P.: "The Molecular Mechanism of Shrinkage of Polyethylene Terephthalate", in: *Polymer Science U.S.S.R.* 25 (1983), Nr. 3, S. 672.
- [38] Prevorsek, D.C., Tirpak, G.A., Harget, P.J., Reimschuessel, A.C.: "Effects of thermal contraction on structure and properties of PET fibers", in: *Journal of Macromolecular Science* 9 (1974), Nr. 4, S. 733.

- [39] Mody, R., Lofgren, E.A., Jabarin, S.A.: "Shrinkage Behavior of Oriented Poly(Ethylene Terephthalate)", in: *Plastic film & sheeting* 17 (2001), Nr. 2, S. 152.
- [40] Blumentritt, B.F.: "Anisotropy and dimensional stability of biaxially oriented poly(ethylene terephthalate) films", in: *Journal of Applied Polymer Science* 23 (1979), Nr. 11, S. 3205.
- [41] Gohil, R.M.: "Morphology-Property Relationships in Oriented PET Films: A Role of In-Plane Crystalline Orientation Distribution on the Film Properties", in: *Journal of Applied Polymer Science* 48 (1993), Nr. 9, S. 1635.
- [42] Yamada, T., Nonomura, C., Matsuo, T.: "Analyses of bowing phenomena in successive transverse stretching and thermosetting process for biaxially oriented film", in: *International Polymer Processing* 10 (1995), Nr. 4, S. 334.
- [43] Yamada, T., Nonomura, C.: "Attempt to reduce bowing distortion in tentering of a film", in: *Journal of Applied Polymer Science* 52 (1994), Nr. 10, S. 1393.
- [44] Yamada, T., Nonomura, C.: "An attempt to simulate the bowing phenomenon in tenter with simple models", in: *Journal of Applied Polymer Science* 48 (1993), Nr. 8, S. 1399.
- [45] Kim, G.H., Kang, C.-K., Chang, C.-G., Ihm, D.W.: "Molecular orientation angle of biaxially stretched poly(ethylene terephthalate) films", in: *European Polymer Journal* 33 (1997), Nr. 10-12, S. 1633.
- [46] Retting, W.: "Orientierung, Orientierbarkeit und mechanische Eigenschaften von thermoplastischen Kunststoffen", in: *Colloid & Polymer Science* 253 (1975), Nr. 10, S. 852.
- [47] Retting, W.: *Mechanik der Kunststoffe*. Hanser, München-Wien 1992; S. 101.
- [48] Retting, W.: *Mechanik der Kunststoffe*. Hanser, München-Wien 1992; S. 86.
- [49] Boger, S.: *Inline-Bestimmung der Orientierung in den nichtkristallinen Bereichen von Polymerfasern mittels der Methode der polarisierten Fluoreszenz*, Dissertation 2002.
- [50] Jungnickel, B.-J.: "Determination of the orientation in poly(ethylene terephthalate) films by comparison of birefringence and X-ray diffraction", in: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 125 (1984), Nr. 1, S. 121.
- [51] Gohil, R.M., Salem, D.R.: "Orientation Distribution in the Noncrystalline Regions of Biaxially Drawn Poly(ethylene terephthalate) Film: A Chain-Intrinsic Fluorescence Study", in: *Journal of Applied Polymer Science* 47 (1993), Nr. 11, S. 1989.
- [52] Slusallek, K., Zachmann, H.G.: "Einfluss des Verstreckens und Temperns auf das Dehnungs- und Bruchverhalten von Polyäthylenterephthalat", in: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 53 (1976), Nr. 1, S. 35.
- [53] Samuels, R.J.: "Quantitative Structural Characterization of the mechanical Properties of Poly(ethylene Terephthalate)", in: *Journal of Polymer Science* 10 (1972), Nr. 5, S. 781.
- [54] Retting, W.: *Mechanik der Kunststoffe*. Hanser, München-Wien 1992; S. 89.
- [55] Krämer, H., Dietz, W.: "Optische Anisotropie in orientierten Polymeren", in: *Colloid & Polymer Science* 260 (1982), Nr. 7, S. 685.
- [56] Biangardi, H.J.: "Die Orientierung der kristallinen und der nichtkristallinen Bereiche in verstreckten Polyethylenterephthalat-Folien", in: *Die Makromolekulare Chemie* 179 (1978), Nr. 8, S. 2051.
- [57] R. A. Chipman, "Polarimetry", Chapter 22 in *Handbook of Optics II*. 2. Auflage, Herausgeber: M. Bass, McGraw-Hill, New York, 1995.

- [58] Samuels, R.J.: "Application of refractive index measurements to polymer analysis", in: *Journal of Applied Polymer Science* 26 (1981), Nr. 4, S. 1383.
- [59] Clauß, B., Salem, D.R.: "Characterization of the non-crystalline phase of oriented poly(ethylene terephthalate) by chain-intrinsic fluorescence", in: *Polymer* 33 (1992), Nr. 15, S. 3193.
- [60] Faisant de Champchesnel, J.B., Bower, D.I., Ward, I.M., Tassin, J.F., Lorentz, G.: "Development of molecular orientation in sequentially drawn PET films", in: *Polymer* 34 (1993), Nr. 18, S. 3763.
- [61] Liebing, D.: Einfluss der Verarbeitungsparameter beim Thermoformen auf Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von Polyethylenterephthalat, Dissertation 2008.
- [62] Farrow, G., Preston, D.: "Measurement of crystallinity in drawn polyethylene terephthalate fibres by X-ray diffraction", in: *British Journal of Applied Physics* 11 (1960), Nr. 8, S. 353.
- [63] Flores, A., Pieruccini, M., Stribeck, N., Funari, S.S., Bosch, E., Baltá Calleja, F.J.: "Structure formation in poly(ethylene terephthalate) upon annealing as revealed by microindentation hardness and X-ray scattering", in: *Polymer* 46 (2005), Nr. 22.
- [64] Dumbleton, J.H., Bowles, B.B.: "X-ray determination of crystallinity and orientation in poly(ethylene terephthalate)", in: *Journal of Polymer Science* 4 (1966), Nr. 6, S. 951.
- [65] Dumbleton, J.H.: "Chain Folding in Oriented Poly(ethylene Terephthalate)", in: *Journal of Polymer Science* 7 (1969), Nr. 4, S. 667.
- [66] Cunningham, A., Davies, G.R., Ward, I.M.: "Determination of molecular orientation by polarized infrared radiation in an oriented polymer of high polarizability", in: *Polymer* 15 (1974), Nr. 11, S. 743.
- [67] Yoshii, T., Yoshida, H., Kawai, T.: "Effect of structural relaxation of glassy PET on crystallization process observed by the simultaneous DSC–XRD and DSC–FTIR", in: *Thermochimica Acta* 431 (2005), Nr. 1-2, S. 177.
- [68] Chandran, P., Jabarin, S.: "Biaxial Orientation of Poly(ethylene Terephthalate). Part III: Comparative Structure and Properties of Simultaneously and Sequentially Oriented PET", ANTEC: Wiley 1993.
- [69] Fischer, E.W., Fakirov, S.: "Structure and properties of polyethyleneterephthalate crystallized by annealing in the highly oriented state. Part 1: Morphological structure as revealed by small-angle X-ray scattering", in: *Journal of Materials Science*.
- [70] Yeh, P.: "Fundamentals of Display Optics", SID Digest 2008.

9 Anhang

Tabelle 15: Reckparameter der längs verstreckten PET-Folien aus Abbildung 15.

Längsreck- Verhältnis	Reckspalt- Länge	Geschwindigkeit		Reckwalzen- Temperatur im Längsreckwerk	Dicke der MD- verstreckten Folie
		Vorfolie	MD- verstreckte Folie		
[-]	[mm]	[m / min]	[m / min]	[°C]	[µm]
1.5	100	12	18	84	127
2.0	100	12	24	84	96
2.5	100	10	25	84	95
3.0	100	8	24	84	99
3.5	100	8	28	84	101
4.0	100	8	32	84	103

Tabelle 16: Temperaturen in den Reck- und Temperzonen der echt simultan biaxial verstreckten Folien aus Abbildung 24.

Temperatur [°C]						
Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9
95	85	90	165	240	240	125

Tabelle 17: Prozessparameter der simultan biaxial verstreckten Folien aus Abbildung 26 und Abbildung 28.

Reck- Modus	Endfolien- Geschwindigkeit [m/min]	r _L	r _Q	Temper- temperatur [°C]	Längs- Reckzonen	Quer- Reckzonen	Temper-Zonen
simultan	24	3	3,4	210	Z3	Z3 & Z4	Z6-Z9

Tabelle 18: Prozessparameter der sequentiell biaxial verstreckten Folien aus Abbildung 37.

Reck- Modus	Endfolien- Geschwindigkeit [m/min]	r _L	r _Q	Querreck- temperatur [°C]	Temper- temperatur [°C]	Quer- Reckzonen	Temper-Zonen
sequentiell	24	3	3,4	102	70	Z3 & Z4	Z6-Z9
sequentiell	24	3	3,4	102	120	Z3 & Z4	Z6-Z9
sequentiell	24	3	3,4	102	150	Z3 & Z4	Z6-Z9
sequentiell	24	3	3,4	102	180	Z3 & Z4	Z6-Z9

sequentiell	24	3	3,4	102	210	Z3 & Z4	Z6-Z9
sequentiell	24	3	3,4	102	240	Z3 & Z4	Z6-Z9

Tabelle 19: Prozessparameter der sequentiell biaxial verstreckten Folien aus Tabelle 6.

Reck-Modus	Endfolien-Geschwindigkeit [m/min]	r _L	Querrecktemperatur [°C]	Quer-Reckzonen	Temper-zonen
sequentiell	24	3	102	3 und 4	6 bis 9

Tabelle 20: Temperaturprofil in den Temperzonen 6 bis 9 der sequentiell biaxial verstreckten Folien aus Kapitel 5.3.1.2.

Temperatur [°C]			
Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9
99	130	200	100

Tabelle 21: Prozessparameter der sequentiell biaxial verstreckten Folien aus Abbildung 33.

Reck-Modus	Endfolien-Geschwindigkeit [m/min]	r _L	Querrecktemperatur [°C]	Quer-Reckzonen	Temper-zonen
sequentiell	37	2,3	93	3 und 4	6 bis 9

Tabelle 22: Temperaturprofil in den Temperzonen 6 bis 9 der sequentiell biaxial verstreckten Folien aus Abbildung 33 und Abbildung 34.

Temperatur [°C]			
Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9
120	160	160	150

Tabelle 23: Temperaturen in den Reck- und Temperzonen der simultan biaxial verstreckten Folien aus Abbildung 47.

Temperatur [°C]						
Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9
95	97	150	210	210	210	190

Tabelle 24: Temperaturen in den Reck- und Temperzonen der simultan biaxial verstreckten Folien mit Längsrelaxierung in einer der Zonen 4 bis 9 (Abbildung 49).

Temperatur [°C]						
Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9
95	97	150	210	210	210	190

Tabelle 25: Temperaturen in den Reck- und Temperzonen der simultan biaxial verstreckten Folien mit gleichzeitiger Längs- und Querrelaxierung (Abbildung 55).

Temperatur [°C]						
Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9
95	97	150	210	210	210	190

Tabelle 26: Temperaturen in den Reck- und Temperzonen der mit unterschiedlichen Reckprofilen simultan biaxial verstreckten Folien (Abbildung 58).

Temperatur [°C]						
Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9
95	97	150	210	210	210	190

Tabelle 27: Temperaturen in den Reck- und Temperzonen der mit unterschiedlichen Reckprofilen pseudo-simultan biaxial verstreckten Folien (Abbildung 74).

Temperatur [°C]						
Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6	Zone 7	Zone 8	Zone 9
95	97	150	210	210	210	190

PERSÖNLICHE ANGABEN

Alois Körber

Geburtsdatum: 18.06.1982
Geburtsort: Bad Reichenhall

AUSBILDUNG

Sep. 1988 – Juli 2001 Schulausbildung mit Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife am Staatlichen Landschulheim Marquartstein

Okt. 2002 – Okt. 2006 Studium Produktionstechnik an der Fachhochschule Rosenheim
Abschluss: Dipl.-Ing. (FH)
Diplomarbeitsthema: „Doppelbrechungsmessung an uniaxial verstreckten Polymerfolien“

Okt. 2006 – März 2008 Studium Wirtschaftsingenieurwesen-Master an der Fachhochschule Rosenheim;
Abschluss: MBA & Eng.
Masterarbeitsthema: „Optimierung der Infrarot-Heizung in sequentiellen Folienrekanlagen“

Seit April 2008 Promotion am Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik (LVT) der Technischen Universität München (Wissenschaftszentrum Weihenstephan)
Externe Anfertigung der Dissertation bei der Fa. Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG

BERUFLICHER WERDEGANG

Seit April 2008 Entwicklungsingenieur bei der Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG, Abteilung Zentrale Entwicklung