

Blasformen

Michael Thielen, Klaus Hartwig, Peter Gust
von Kunststoffhohlkörpern

ISBN 3-446-22671-0

Leseprobe

Weitere Informationen oder Bestellungen unter
<http://www.hanser.de/3-446-22671-0> sowie im Buchhandel

3 Streckblasformen

3.1 Einführung

Im Streckblasverfahren werden qualitativ hochwertige Flaschen aus PET (Polyethylen-terephthalat) mit hervorragenden mechanischen, optischen und Barriereeigenschaften bei gleichzeitig niedrigem Gewicht hergestellt. Die stetige Substitution von Metall- und Glasverpackungen durch streckgeblasene PET-Flaschen führte in den vergangenen Jahren zu einem starken Wachstum dieser Technologie. Dieses Wachstum resultiert aus einer rasanten Entwicklung im Bereich der Maschinen- und Produktionstechnik sowie der Rohstoffe. Hierdurch werden immer neue Anwendungen für streckgeblasene PET-Flaschen erschlossen.

Im Streckblasverfahren wird ein Vorprodukt, der so genannte Preform, Spritzling oder Vorformling, temperiert und im thermoelastischen Temperaturbereich zum Formteil umgeformt. Für große Produktionsleistungen wird heute weit überwiegend der so genannte zweistufige Streckblasprozess eingesetzt. Hierbei findet die Herstellung des Preforms im Spritzgießverfahren und das Streckblasen dieses Preforms zu einer PET-Flasche in zwei getrennten Prozessschritten statt. Diese beiden stark unterschiedlichen Prozesse des Spritzgießens und des Streckblasens können somit separat und daher jeweils optimal betrieben werden. Im Streckblasprozess wird der Preform dann zunächst durch IR-Strahlung in einen Temperaturbereich von 90 bis 110 °C erwärmt und während des Umformvorgangs durch eine Reckstange in axialer Richtung verstrekt und mittels Luftdruck im Werkzeug radial ausgeformt (Bild 3.1). Die während der Umformphase in den Werkstoff eingebrachten biaxialen Deformationen führen zu Eigenschaftsverbesserungen des PET (vgl. Abschnitt 3.3).

Heute werden PET-Flaschen für nahezu alle Getränke und zunehmend auch für Haushaltschemikalien und Kosmetika eingesetzt. Bild 3.2 zeigt die breite Anwendbarkeit von PET-Flaschen. So werden heute neben den kohlensäurehaltigen Erfrischungsgetränken, den Mineralwässern und den stillen Wässern auch milch- und fruchthaltige Getränke, Tee- und Kaffeegetränke, Biere, Speiseöle, Lebensmittel sowie Reinigungs- und Körperpflegemittel in PET-Flaschen abgefüllt.

Das rasante Wachstum des PET-Marktes geht auf eine hohe Akzeptanz des Werkstoffs bei den Verbrauchern sowie den Unternehmen der Getränkeindustrie zurück. Diese hohe Akzeptanz basiert auf den positiven Eigenschaften des Werkstoffs und der PET-Flaschen:

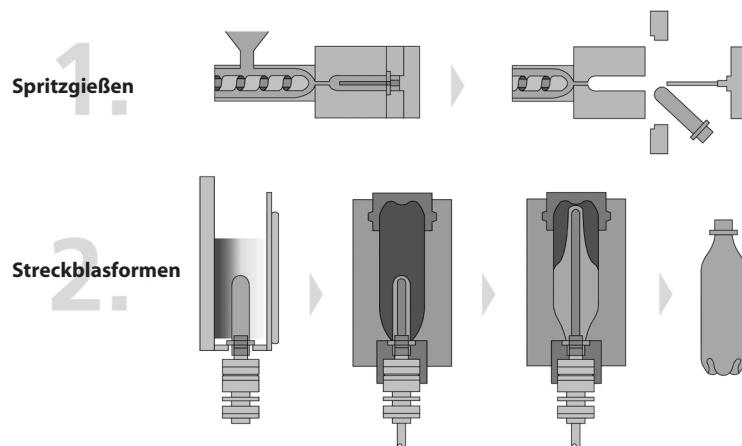


Bild 3.1: Prozessablauf beim Streckblasen; Spritzgießen und Streckblasformen (Bild: SIG Corpoplast)



Bild 3.2: Anwendungsbeispiele für PET-Flaschen (Bild: SIG Corpoplast)

- Transparenz und Glanz,
- Fall-/Bruchfestigkeit,
- Druckfestigkeit,
- Leichtgewichtigkeit,
- Wiederverschließbarkeit,

- Geschmacksneutralität,
- Gestaltungsfreiheit,
- Recyclingfähigkeit.

Zusätzlich zu diesen Produkt-Vorteilen waren Kostenvorteile der PET-Flaschenproduktion für die Entwicklung dieses Marktes maßgeblich. Sowohl bei der Rohstoffherstellung als auch bei der Flaschenproduktion sind kontinuierlich Entwicklungen zur Reduzierung der Kosten und zur Steigerung der Produktionsleistung bei optimierter Produktqualität erfolgreich durchgeführt worden.

3.1.1 Anforderungen aus dem Verpackungsmarkt

Die hohe Produktionsleistung einerseits und das breite Anwendungsspektrum von PET-Flaschen andererseits führen zu hohen Qualitätsanforderungen hinsichtlich der Eigenschaften, der optischen Qualität und der niedrigen, zulässigen Toleranzen von PET-Flaschen. Anforderungen aus dem Verpackungsmarkt betreffen insbesondere die physikalischen Eigenschaften sowie die Geometrie.

Geometrische Anforderungen:

Unabhängig vom Einsatz der PET-Flaschen sind die geometrischen Toleranzen in einer PET-Flaschenproduktion extrem klein. Sowohl die Volumenschwankungen als auch die Durchmesser- und Höhenabweichungen in einer typischen PET-Flaschenproduktion liegen heute deutlich unter 1 %.

Physikalische Anforderungen

- Mechanische Anforderungen resultieren aus geforderten Steifigkeiten für die Staufestigkeit, der maximalen axialen Last, und der Griffsteifigkeit, der maximalen radialem Last. PET-Flaschen für kohlensäurehaltige Erfrischungsgetränke weisen eine hohe Druckfestigkeit auf. Schon bei Raumtemperatur liegt der Flaschen-Innendruck bei ca. 4 bar und steigt mit höheren Lagertemperaturen an.
- Thermische Anforderungen ergeben sich aus den Anwendungen der Flaschen für heißabfüllbare Produkte, die bei Temperaturen von ca. 82 °C bis 95 °C abgefüllt werden, sowie für beispielsweise wiederbefüllbare PET-Flaschen, die bei Temperaturen von 59 °C bis 65 °C gewaschen werden.

- Barriereeansforderungen hinsichtlich der Diffusion von Sauerstoff und Kohlensäure durch die PET-Flaschenwand sind zunehmend von Bedeutung. Für kohlensäurehaltige Getränke in kleinen Flaschen mit ihrem geringen Volumen/Oberflächenverhältnis ist ein Schutz gegen Verlust von Kohlensäure durch verbesserte Barriereeigenschaften erforderlich. Saft- und Fruchtsaft-, Sport- und Energie- sowie Tee- und Kaffeegetränke und besonders Biere benötigen Schutz vor Sauerstoffaufnahme, da dies zu Abbaureaktionen und starken Geschmacks- und Farbveränderungen führen kann.

Chemische Anforderungen

Hinsichtlich der chemischen Anforderungen ist in erster Linie die Resistenz gegenüber Laugen, die als Bandschmiermittel in der Abfüllindustrie verwendet werden, gefordert. Diese Bandschmiermittel führen bei Flaschen mit kohlensäurehaltigen Getränken im Bodenbereich zu Spannungsrißbildung. Die Lauge initiiert in Bereichen hoher lokaler Spannungen einen Kettenabbau (Abbau des Molekulargewichts, intramolekulare Korrosion), was in der Folge zu Rissen und einem Platzen der Flaschenböden führen kann.

Mikrobiologische Anforderungen

Für die Abfüllung sensibler Getränke müssen die Flaschen frei von Keimen, Hefen und Schimmeln sein. Dies kann intrinsisch durch Heißabfüllung (s.o.) oder aber durch die chemische Sterilisation mit zumeist Peroxid oder Peressigsäure erreicht werden. Häufig ist die chemische Sterilisation thermisch aktiviert, sodass die Flaschen auch hierfür verbesserte thermische Eigenschaften aufweisen müssen. Weiterhin muss das Flaschendesign eine rückstandsfreie Ausspülung der Chemikalien ermöglichen.

Ästhetische Anforderungen

Die gute Ausformbarkeit des PET bietet vielfältige Gestaltungsmöglichkeiten für PET-Flaschen. Mit diesen Gestaltungsmöglichkeiten erfüllt die PET-Flasche Marketingfunktionen, die über die rein technischen Anforderungen (s.o.) weit hinausgehen. Die Kombination aus Flaschengeometrie, Farbe, Oberflächengestaltung, Etikett, Deckel und Gebindegestaltung wird gezielt zur Differenzierung des Produkts verwendet. Diese Marketingfunktion hat eine zentrale Bedeutung für den Erfolg eines Produkts und führt somit zu hohen ästhetischen Anforderungen an PET-Flaschen.

3.2 Der Rohstoff PET

3.2.1 Synthese von PET

Polyethylenterephthalat (PET) ist ein teilkristalliner Thermoplast. Es wird in einer Polykondensationsreaktion aus Terephtalsäure (TA) und Ethylenglykol (EG) bzw. seltener aus Dimethylterephthalat (DMT) und Ethylenglykol (EG) hergestellt. Die Polykondensation ist eine Gleichgewichtsreaktion, aus der für das Kettenwachstum kontinuierlich Wasser, freies Ethylenglykol und andere Monomere abgeführt werden. Für PET-Flaschenware ist der Herstellungsprozess heute zumeist zweistufig. In einer Schmelzphasenkondensation bei Temperaturen von 270 bis 300 °C und einem Vakuum (< 5 mbar) werden Molekulargewichte von ca. $M_n \approx 15\,000$ bis 25 000 erreicht. In der anschließenden Festphasenkondensation werden sphärische Partikel, so genannte Pellets, bei ca. 210 °C mit trockenem Gas umströmt, hierbei kristallisiert, und durch die weitere Polykondensation wird ein Molekulargewicht von $M_n \approx 25\,000$ bis 33 000 erreicht [1].

Der größte Anteil der heute verwendeten PET-Flaschenware ist ein PET-Copolymer mit zumeist geringen Anteilen von Cyclohexan Dimethanol (CHDM) oder Isophthalsäure (IPA). Der Copolymer-Anteil liegt zumeist zwischen 1 und 3 Gewichtsprozent.

3.2.2 Materialeigenschaften von PET

Die für den Streckblasprozess entscheidendste Eigenschaft des PET ist die Dehnverfestigung bzw. Selbstheilung: Beim Verstrecken des amorphen PET werden die Molekülketten stark orientiert und bilden dabei stabile, lamelare Strukturen aus. Dies wird auch als „dehnungsinduzierte Kristallisation“ bezeichnet und führt zu einem starken Anstieg der Festigkeit des Materials und hiermit verbunden zu der oben genannten Selbstheilung [2, 3]. Bild 3.3 zeigt am Beispiel einer uniaxial verstreckten Probe die Entstehung der kristallinen Bereiche und das Spannungs-/Dehnungsverhalten von PET.

Die dargestellten Spannungs-/Dehnungskurven zeigen das charakteristische Verstreckverhalten des PET. Zunächst steigt die Spannung nur geringfügig mit dem Verstreckgrad ($\lambda = l/l_0$), bis die Dehnverfestigung einsetzt und die Spannung bei weiterer Verstreckung exponentiell ansteigt. Wie für Kunststoffe typisch, gilt auch hier das Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetz: Bei höheren Temperaturen setzt die Dehnverfestigung später ein und die Spannungen sind geringer. Bei höheren Verstreckgeschwindigkeiten setzt die Dehnverfestigung früher ein und die Spannungen werden größer.

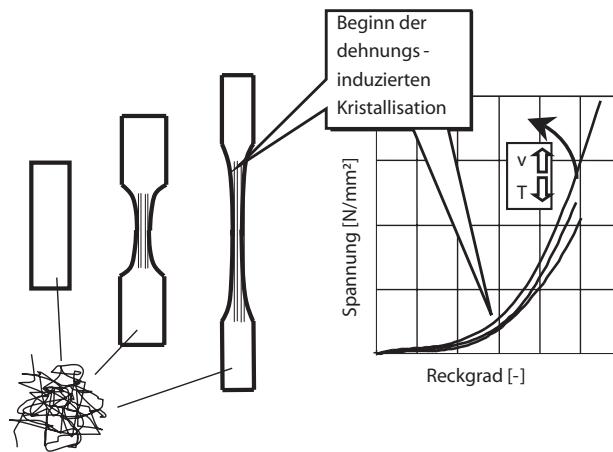
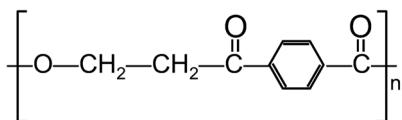


Bild 3.3: Dehnverfestigung von PET (Bild: SIG Corpoplast)

Somit ist bei der Diskussion des Materialverhaltens von PET immer das Verhalten des amorphen, unverstreckten PET und das des kristallinen, verstreckten PET zu differenzieren. Tabelle 3.1 stellt Materialeigenschaften des PET im amorphen und im verstreckten, kristallinen Zustand gegenüber. Der Kristallisationsgrad des teilkristallinen PET variiert in den Grenzen von ca. 2 bis 60 %, je nach Zustand bzw. Vorbehandlung. Die Schmelztemperatur liegt im Bereich von 260 °C, der Bereich größten Kristallwachstums bei Tem-

Tabelle 3.1: Materialeigenschaften von PET



Polyethylenterephthalat (PET) wird durch Polykondensation aus

- Terephthalsäure dimethylester
- Ethylenglykol

hergestellt. Copolymeren sind bspw.

- Isophthalsäure (IPA)
- Cyclohexan Dimethanol (CHDM)
- Diethylenglykol (DEG)

	Amorph ($\kappa \sim 0\%$)	Teilkristallin ($\kappa \sim 40\%$)
Dichte [g/cm³]	1,335	1,38
Schmelztemperatur	- 260 °C / $\kappa = 100\%$	
Erweichungstemperatur [°C]	78	105
E-Modul [10^9 Pa]	2,6	14,9
Reißfestigkeit [cN/tex]	11,8	43
Wärmekapazität [kJ/kgK]	1600 (100 °C)	-
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	0,15 (100 °C)	-
i. Viskosität [dL/g]	0,72 - 0,84	-
Permeabilität CO_2 [10^{-19} m²/sPa]	21	6,6
Permeabilität O_2 [10^{-19} m²/sPa]	5,5	1,9
Permeabilität H_2O [10^{-14} m²/s]	0,6	0,1

peraturen von 130 bis 150 °C (verstreckt) bzw. von 170 bis 210 °C (amorph, unverstreckt) und der Glasübergangsbereich bei 74 bis 85 °C. Die biaxiale Umformung von PET findet in einem Temperaturbereich von 80 bis 120 °C statt.

Im Temperaturbereich der Umformung ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit von nicht-orientiertem PET sehr gering [2]. Während der Umformung wird das Material sehr stark orientiert; die Umformgrade (l/l_0) betragen heute über 4,5 in Umfangs- und ca. 3 in Längsrichtung. Die sich bildenden lamellaren Kristallstrukturen führen zu einem Kristallisationsgrad von ca. 25 % bis maximal 35 % in der Flaschenwand und weiterhin zu einer Fixierung der hoch orientierten amorphen Bereiche des Formteils. Da infolge der starken Verstreckung keine sphärolithischen Überstrukturen gebildet werden können, bleibt das PET vollständig transparent. Mit der Kristallisation und der Orientierung des PET steigen die Festigkeit, die Reißdehnung und die Dichte [3]. Proportional zur Zunahme der Dichte steigen auch die Barriereeigenschaften des PET.

In der PET-Flaschenwand sind die lamellaren Kristallstrukturen in einer amorphen, hochorientierten Matrix eingebunden. Dabei verbinden einzelne Polymerketten benachbarte Kristallite. Diese Verbindungsmoleküle (engl. „tie molecules“) sind besonders stark orientiert. Diese hohen eingefrorenen Orientierungen neigen zu Relaxation, wodurch streckgeblasene PET-Flaschen bei erhöhten Temperaturen nicht formstabil sind. Schon bei Temperaturen von ca. 50 °C finden Fließvorgänge in den stark orientierten amorphen Bereichen des PET statt, die über längere Zeiträume zu einer Deformation der Flasche führen können. Für Anwendungen mit thermischen Belastungen, wie beispielsweise bei waschbaren PET-Mehrwegflaschen oder heißabfüllbaren PET-Flaschen für Fruchtsäfte, werden die PET-Flaschen durch gezielte Prozessführung beim Streckblasen relaxiert und thermisch stabilisiert.

Für das Materialverhalten des PET sind weitere Parameter von großer Bedeutung.

Die Viskosität des Materials

Die Länge der Molekülketten ist direkt proportional zum Molekulargewicht und entscheidend für die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften der PET-Flasche. Typischerweise wird das Molekulargewicht über die Viskosität bzw. die intrinsische Viskosität (i.V. [dl/g]) bestimmt. Diese wiederum wird heute als charakterisierende Größe in der PET-Verarbeitung verwendet. Mit steigender Viskosität setzt beim Verstrecken die Dehnverfestigung früher ein, und die Spannungen nehmen dementsprechend zu. Darauf hinaus sind die amorphen Bereiche höher orientiert, und der Kristallinitätsgrad steigt. PET-Flaschen mit hoch orientierten und kristallinen Wandungen neigen stärker zum Schrumpfen, reduzieren aber auch die Aufweitung unter Innendruck bspw. bei koh-

lensäurehaltigen Erfrischungsgetränken. Somit ergeben sich je nach Anwendung – mit oder ohne Kohlensäure / Innendruck – unterschiedliche Spezifikationen für das zu verwendende Material:

- Kohlensäurehaltige Erfrischungsgetränke: i.V. ~ 0,80 bis 0,82 dl/g
- Stilles Wasser, Speiseöl, Saft, Kaffee etc.: i.V. ~ 0,76 bis 0,78 dl/g

Der Copolymer-Anteil

Der größte Teil des heute verarbeiteten PET ist kein Homopolymer, sondern ein Copolymer. Der Copolymer-Anteil verzögert und reduziert die Kristallisation, sowohl die dehnungsinduzierte als auch thermisch induzierte Kristallisation. Dies verbreitert das gesamte Prozessfenster, indem es die Gefahr der thermischen Kristallisation beim Aufheizen und die des Überstreckens beim Streckblasen reduziert.

- Kristallisation der Preforms beim Aufheizen: Beim Aufheizen von beispielsweise dickwandigen Preforms für wiederbefüllbare PET-Flaschen kann nur durch die Verwendung von PET-Copolymeren die Kristallisation während des Aufheizvorgangs unterbunden werden.
- Überrecken des Materials: Dies wird auch als „Weißbruch“ bezeichnet und ist an einer Weißfärbung bzw. leichten Transluzenz der überreckten Bereiche zu erkennen. Hier wird die amorphe Matrix zwischen den dehnungsinduziert kristallinen Strukturen so weit gerekelt, bis intramolekulare Fehlstellen entstehen und freies Volumen gebildet wird. Die Brechung des Lichtes an diesen Fehlstellen reduziert die Transparenz.

Mit zunehmendem Copolymer-Anteil nimmt die Glasübergangstemperatur um bis zu 5 °C ab. Dies wiederum kann bei thermischer Belastung die Eigenschaften der PET-Flaschen so verändern, dass diese beispielsweise unter Innendruck stark aufweiten.

Die Feuchtigkeit des PET

Wie oben beschrieben, wird bei der Polykondensation von PET unter Wärme und Vakuum kontinuierlich Wasser abgeführt. Diese Reaktion ist reversibel, was beispielsweise beim Rezyklieren von PET durch Hydrolyse ausgenutzt wird. PET ist somit hygroskopisch; amorphes PET bindet bis zu 9000 ppm Wasser. Durch Aufnahme von Wasser nehmen sowohl die Viskosität als auch die Glasübergangstemperatur ab; die Glasübergangstemperatur nimmt je nach Kristallinitätsgrad um bis zu 10 °C ab, und die Viskosität kann um bis zu 0,03 dl/g abnehmen.

Die Löslichkeit des Wassers beschränkt sich auf die amorphen Bereiche, wodurch verstrechtes PET entsprechend dem Kristallinitätsgrad eine proportional niedrigere Löslichkeit aufweist. Bei Raumtemperatur bzw. den typischen Lager- und Transportbedingungen von Flaschen binden diese bis zu 5000 ppm Wasser.

Das in den Preforms gebundene Wasser reduziert als „intramolekulares Schmiermittel“ die Ausbildung von kristallinen Strukturen beim Verstrecken und kann sich negativ auf den Aufheizvorgang auswirken.

Während des Lagerns und Transportes von leeren PET-Flaschen reduziert sich durch die Aufnahme von Wasser die Glasübergangstemperatur, was später bei wenigen Anwendungen zu einer merklichen Veränderung der Flascheneigenschaften führen kann. Dies ist besonders bei der Heißabfüllung der Fall, wo die Reduktion der Glasübergangstemperatur zu einer starken Deformation während der Heißabfüllung führen kann.

Thermische Eigenschaften

Bild 3.4 zeigt das Transmissionsspektrum des PET und das Planksche Strahlungsspektrum eines schwarzen Strahlers bei 2400 K. Danach ist das Absorptionsverhalten des PET stark von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung abhängig.

Die effektive Eindringtiefe der Strahlungswärme in den PET-Preform kann durch Integration über das Strahlungsspektrum und Wichtung mit der Intensitätsverteilung des schwarzen Körpers berechnet werden. Diese so genannte integrale Eindringtiefe bezeichnet den Punkt im Strahlengang durch die Preformwand, bei dem bereits 63 % der Strah-

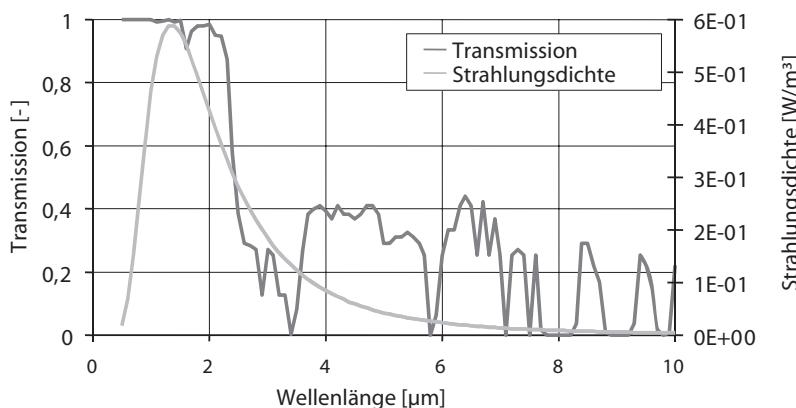


Bild 3.4: Transmissionsspektrum von PET

lungswärme absorbiert wurden. Für eine mittlere Strahlertemperatur von 2150 K wird eine integrale Eindringtiefe von nur 0,37 mm berechnet [4]. Somit wird der größte Anteil der Strahlungswärme bereits an der Preformoberfläche bzw. in wandnahen Schichten absorbiert. Mit abnehmender Strahlertemperatur verringert sich die Eindringtiefe, und mit höheren Strahlertemperaturen werden größere Eindringtiefen erreicht. Dieses Absorptionsverhalten ist Ursache dafür, dass beim Streckblasen von PET mit sehr hohen Strahlertemperaturen und gleichzeitiger konvektiver Kühlung der Oberflächen gearbeitet wird.

Die für den Aufheizvorgang des PET relevanten thermischen Stoffdaten sind in Bild 3.5 dargestellt. Hier sind spez. Volumen, die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität für amorphes PET dargestellt. Die Messungen wurden bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt, sodass das PET nicht kristallisierte. Für die Betrachtung des Abkühlvorgangs beim Spritzgießen können diese Stoffdaten ebenfalls angesetzt werden. Hingegen sind diese Stoffdaten nicht für die Betrachtung des Abkühlvorgangs beim Streckblasen anzuwenden, da hier das Material teilkristallin und nicht amorph vorliegt. Sowohl die Werte für die Dichte als auch für die Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität sind im teilkristallinen Zustand je nach Kristallinitätsgrad deutlich höher.

Acetaldehyd-Gehalt

Durch thermische Degradation des PET beim Spritzgießen entstehen, begünstigt durch Restfeuchte im hygroskopischen PET, geringe Mengen Acetaldehyd (AA) im PET. Wenn

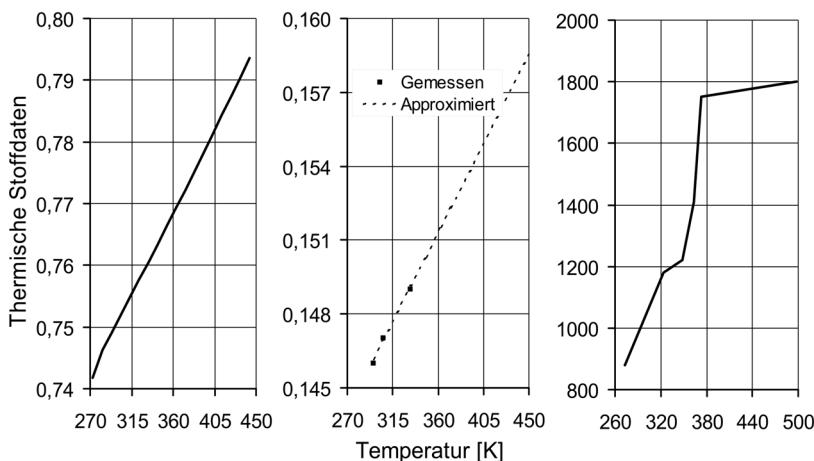


Bild 3.5: Thermische Stoffdaten von PET (links: spez. Volumen V [cm^3/g], Mitte: Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK], rechts: spez. Wärmekapazität c_p [kJ/kgK])

Acetaldehyd durch Migration aus der PET-Flaschenwand in bspw. Mineralwässer gelangt, erzeugt es einen ausgesprochenen Apfelgeschmack, der als solcher nicht akzeptabel ist, aus medizinischer Sicht jedoch als vollkommen unbedenklich gilt (AA kommt in deutlich höheren Konzentrationen beispielsweise in Zitrusfrüchten vor). Durch moderne Synthesemethoden und eine optimierte Prozessführung beim Spritzgießen wird der Anteil des entstehenden Acetaldehyd auf geringe Konzentrationen von < 4 ppm reduziert. Somit ist heute eine geschmackliche Beeinflussung beispielsweise bei Mineralwässern ausgeschlossen.

3.3 Grundlagen der PET-Streckblastechnik

Hinsichtlich der Prozessführung werden zwei Verarbeitungskonzepte unterschieden:

- einstufiger Prozess bzw. Verfahren aus erster Wärme und
- zweistufiger Prozess bzw. Verfahren aus zweiter Wärme.

Wie aus den Bezeichnungen bereits hervorgeht, unterscheiden sich die Prozesse prinzipiell in der Temperaturgeschichte der verarbeiteten Thermoplaste. Dieser Unterschied wird in Bild 3.6 aufgezeigt.

Für beide Verfahren werden die Preforms heute fast ausschließlich im Spritzgießverfahren produziert. Hierbei werden bereits die Formteilöffnung und ggf. das Verschlussgewinde passgenau mit sehr geringen Toleranzen hergestellt. Nach dem Einspritzen werden

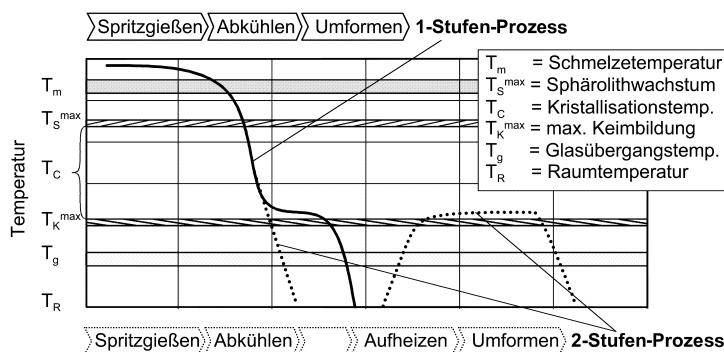


Bild 3.6: Temperaturführung im Streckblasverfahren