

Bachelorarbeit im Studiengang Materialwissenschaften an
der Georg-August-Universität Göttingen

Entwicklung biobasierter Spannbänder
Adaption und Modifizierung geeigneter Prüfmethoden und
Bestimmung der mechanischen und physikalischen
Materialkennwerte.

Development of bio-based straps
Adaptation and modification of suitable testing methods and
determination of mechanical and physical material properties

angefertigt von

Paul Rübsamen-von Döhren

aus Jever

in der Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte an der Fakultät für
Forstwissenschaften und Waldökologie

Bearbeitungszeit: 18.04.2017 bis 11.07.2017

Betreuer/in: Philipp Sauerbier

Erstgutachter/in: Prof. Dr. Carsten Mai

Zweitgutachter/in: Kim Krause

Kurzfassung

Biologisch abbaubare und teilweise biobasierte Heißkleber und Garne wurden auf ihre Eignung zur Produktion von Spannbändern überprüft. Thermische Eigenschaften der Heißkleber, mechanische und morphologische Eigenschaften der Garne wurden untersucht und in Relation mit den herkömmlich verwendeten Rohstoffen gestellt. Dynamische Differenzkalorimetrie, zeigte dass Polycaprolacton-(PCL-)Heißkleber aufgrund ihrer niedrigen Schmelztemperatur nicht verwendet werden können, der BTA-Heißkleber hingegen eine vielversprechende Schmelztemperatur aufweist. Der Zugversuch zeigte das zum Reißen der Viskosegarne eine geringere Kraft, als bei dem herkömmlichen Garn, notwendig ist. Dennoch ist ihre Nutzung in biobasierten Spannbändern interessant.

Abstract

Thermal characteristics of hotmelt-systems, mechanical, and morphological characteristics of biobased yarns were investigated to determine the applicability for production of biobased tightening straps. The results were compared to the characteristics of customary raw materials. Differential scanning calorimetry showed that the melting temperature of Polycaprolactone-(PCL)-hotmelts is too low for the application. The melting temperature of BTA based hotmelt is in an encouraging range. Tensile tests on rayon yarns showed a lower maximum force than tests on customary PE-yarns. Nevertheless they seem to be an opportunity for the production of biobased straps.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	2
2.1. Thermische Eigenschaften von Polymeren	2
2.1.1. Glasübergang	2
2.1.2. Schmelztemperatur	3
2.1.3. Kristallisationsgrad	4
2.2. Mechanische Eigenschaften von Polymeren	4
2.2.1. Spannungs-Dehnungs-Diagramm	5
3. Material und Methoden	7
3.1. Materialien	7
3.2. Funktionsweise und Aufbau der Dynamischen Differenzkalorimetri- metrie	8
3.2.1. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)-Messung	9
3.2.2. Auswertung der DSC-Kurve	10
3.3. Zugversuch	10
3.3.1. Streifen-Zugversuch nach DIN EN ISO 1421	11
3.3.2. Probleme beim Ziehen der Spannbänder	11
3.4. Rasterelektronenmikroskop	12
3.4.1. Probenvorbereitung	12
3.4.2. Messung	12
4. Laborversuch	13
4.1. Entwicklung des Versuchsaufbaus	13
4.2. Versuchsaufbau	13
4.3. Produktion	14
5. Auswertung und Ergebnis	15
5.1. Thermische Eigenschaften der Hotmelts	15
5.2. Vergleich der DSC-Messungen	18
5.3. Mechanische Eigenschaften der Garne	19
5.3.1. Polyestergarn	19
5.3.2. Viskosegarn	21
5.3.3. Polyester Spannband	22
5.4. Morphologie der Garne	22
6. Diskussion	24
6.1. Eignung der Hotmelts für die Projektziele	24
6.1.1. Kristallinität der Hotmelts	25
6.2. Eignung der Garne für die Projektziele	25
6.3. Zusammenfassung	26

6.4. Ausblick	26
7. Literatur	27
A. Anhang	VII

Abkürzungsverzeichnis

BTA	Butandiol-Terephtalsäure-Adipinsäure
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
EVA	Ethylen-Vinylacetat
PCL	Polycaprolacton
PE	Polyester
PET	Polyethylenterephthalat
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
R	universelle Gaskonstante

Tabellenverzeichnis

1. Einwaage der Proben für die DSC-Messung	VII
2. Temperaturprogramm der DSC-Messung	VIII
3. Mittelwerte und Standardabweichung aus den Aufheizkurven . . .	VIII
4. Mittelwerte und Standardabweichung aus den Abkühlkurven . . .	IX
5. Beim Auswerten der Aufheizkurven ausgegebene Daten	X
6. Beim Auswerten der Abkühlkurven ausgegebene Daten	XI
7. Kristallinität der Hotmelts	XII

Abbildungsverzeichnis

1.	Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener Polymere	5
2.	Schematische Kraft-Dehnungs-Diagramme	6
3.	Strukturformel von Ethylen-Vinylacetat (EVA)	7
4.	Schematische Darstellung der dynamischen Differenzkalorimetrie	9
5.	Schematische DSC-Aufheizkurve	10
6.	DSC-Kurve von Plastomelt	15
7.	DSC-Kurve von Hotmelt 2974	16
8.	DSC-Kurve von Abifor	17
9.	DSC-Kurve von Ecoflex	18
10.	Kraft-Dehnungsdiagramme von Polyestergarn	20
11.	Kraft-Dehnungsdiagramme von Polyestergarn	20
12.	Kraft-Dehnungsdiagramme von Viskosegarn	21
13.	Kraft-Dehnungsdiagramme von Viskosegarn	22
14.	Kraft-Dehnungsdiagramme von Spannbändern	23
i.	Zugversuch an einem Einzelgarn	XIII
ii.	Zeichnung des Versuchsaufbaus: Spannvorrichtung	XIV
iii.	Zeichnung des Versuchsaufbaus: Wanne	XV
iv.	Foto der gebauten Spannvorrichtung	XVI
v.	Vergleich der DSC- Messungen von Abifor 1637	XVI
vi.	Vergleich der DSC- Messungen von Abifor 1639	XVII
vii.	Vergleich der DSC- Messungen von Ecoflex	XVII
viii.	Vergleich der DSC- Messungen von Plastomelt	XVIII
ix.	Vergleich der DSC- Messungen von Hotmelt 2971	XVIII
x.	Erste Messzyklen der DSC-Messungen.	XIX
xi.	Vergleich der Übersichtsaufnahmen der Garne.	XX
xii.	Vergleich der Detailaufnahmen der Garne.	XXI

1. Einleitung

Die Bachelorarbeit ist Teil einer Kooperation zwischen der in Northeim ansässigen TopStrap GmbH und der Abteilung Holzbiologie und Holzprodukte an der Georg-August-Universität Göttingen.

Ziel des Projekts ist es, bio-basierte, auf lange Sicht biologisch abbaubare Spannbänder für die Verpackungsindustrie und Ballpressen herzustellen. Die Herausforderung ergibt sich hierbei aus dem hochskalierten und kontinuierlichen Produktionsprozess in Kombination mit den eingesetzten Faser- und Klebstoffsystemen. Die bisherigen Spannbänder werden aus Polyestergarnen hergestellt, welche mit aus Ethylen-Vinyl Acetat bestehenden Hotmelts verklebt werden. Das hierbei eingesetzte Hotmelt wird mit einer eigens entwickelten Werkzeugdüse mit einer Temperatur von 160 °C auf die Fasern gebracht.

Um bio-basierte Spannbänder herzustellen, ist es notwendig, die Garne und das Hotmelt miteinander verbinden zu können. Gleichzeitig werden hochwertige Ausgangsstoffe benötigt, um die geforderten Eigenschaften zu erreichen. Die Materialien werden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie und Zugversuch untersucht, um thermische Eigenschaften und die Festigkeiten auf ihre Eignung zu überprüfen. Anschließend sollen Mischbänder aus bio-basiertem Garn und bisher verwendetem Hotmelt, aus bio-basiertem Hotmelt und bisher verwendetem Garn, sowie rein bio-basierte Spannbänder hergestellt werden. Dazu ist die Entwicklung eines labortauglichen Batch-Prozesses notwendig, um wirtschaftlich die benötigten Prozessparameter untersuchen zu können. Aufgrund verzögerter Lieferungen der biobasierten Materialien umfasst die Arbeit nur die Analyse dieser und die Entwicklung des Laborversuchs.

2. Theorie

Polymere sind das n -fache von kovalent verknüpften Monomeren. Monomere ($n = 1$) und Oligomere ($n > 1$, keine scharfe obere Grenze) werden nicht als Polymere ($n \gg 1$) bezeichnet, da sich im allgemeinen die Eigenschaften bei nur wenigen Wiederholeinheiten von den Eigenschaften der Moleküle mit vielen Wiederholeinheiten unterscheiden. Ein Polymer unterscheidet sich von einem beliebigen Makromolekül dadurch, dass es aus nur einer oder wenigen Monomerarten aufgebaut ist.

Ein Polymer aus nur einer Monomerart wird als Homopolymer, aus zwei Monomerarten als Copolymer bezeichnet. Bei Copolymeren kann anhand der Anordnung der Monomerbausteine in der Kette zwischen statistischen, alternierenden und blockförmigen Copolymeren unterschieden werden.[1]

2.1. Thermische Eigenschaften von Polymeren

Polymere lassen sich anhand ihrer thermischen Eigenschaften bestimmen. Glasübergangstemperatur (T_g) und im Fall von teilkristallinen Polymeren Schmelztemperatur (T_m) liefern viele Informationen über die Zusammensetzung und Struktur eines Makromoleküls.

2.1.1. Glasübergang

Vor dem Glasübergang sind amorphe Bereiche von Polymerwerkstoffen starr und unbeweglich, also fest. Nach Erreichen der Glasübergangstemperatur (T_g) erweichen sie aufgrund der "Mikrobrown'schen Bewegungen". Kühlt das Polymer wieder unter T_g ab, so erstarrt es erneut.[1]

Die Glasübergangstemperatur ist jedoch keine feste materialspezifische Größe. Sie hängt neben der Zusammensetzung und Struktur des Polymeren, auch von Druck und Heizrate bei der Messung ab. Bei Zunahme von Druck, Heizrate und Molmasse erhöht sich auch T_g . Um verschiedene Messungen miteinander vergleichen zu können, müssen diese unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

Die Glasübergangstemperatur steigt mit zunehmender Molmasse, weil bei kurzen Ketten mehr Kettenenden vorliegen, welche eine geringere lokale Dichte und höhere Mobilität als Atome in der Kettenmitte aufweisen. Bei langen Ketten sinkt der Einfluss von Kettenenden auf den Glasübergangspunkt der Gesamtkette, weshalb dieser steigt. [2, S. 42]

Da Polymere selten reine Molmassen, sondern eine Verteilung der selben aufweisen, verbreitert sich T_g mit größerer Molmassenverteilung.[3]

Bei Copolymeren verschiebt sich die Glasübergangstemperatur kontinuierlich mit

der Konzentration der reinen Komponenten. Im Folgenden werden die beiden Fälle, der statistischen Verteilung und Blockcopolymere betrachtet.

Es tritt bei statistischer Verteilung der Monomere in dem Copolymer eine Glas-temperatur zwischen den beiden einzelnen Glastemperaturen der reinen Polymere nach der Gordon-Taylor-Gleichung auf

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_g} + \frac{W_2}{T_g}. \quad (1)$$

Dabei entsprechen $W_{1,2}$ den Massebrüchen der Monomersorte auf den Gesamtmonomergehalt. Neben der Verteilung der Polymere muss auch die Art der Mischung und Bindung zwischen und in den Makromolekülen betrachtet werden.

Bei Blockcopolymeren findet man die Glastemperaturen der reinen Polymere, da diese nur an einigen wenigen Kontaktflächen vermischt sind, treten die Eigenschaften beider Polymere weiter in dem Polymer auf. [3, S. 768 f.]

2.1.2. Schmelztemperatur

Beim Schmelzen wandeln kristalline oder teilkristalline Feststoffe ihren Aggregatzustand thermisch um, sie werden zur weniger geordneten Flüssigkeit. Die Phasenumwandlung findet nur statt, wenn beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Für die freie Enthalpie gilt $\Delta G = 0$, sodass gilt:

$$T_m^\circ = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (2)$$

dabei ist ΔH_m die molare Schmelzenthalpie und ΔS_m die molare Schmelzentropie. Der beobachtete Schmelzpunkt T_m ist aufgrund von Verunreinigungen gegenüber T_m° erniedrigt:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} = \frac{R}{\Delta H_m} \ln(1 - x_v) \approx \frac{R}{\Delta H_m} \cdot x_v, \quad (3)$$

mit der universellen Gaskonstante (R) und dem Molenbruch der Verunreinigungen (x_v). Zu den Verunreinigungen zählen freie Kettenenden, Lösungsmittelreste und Salze. Außerdem hat die Kristallinität einen Einfluss auf die Schmelztemperatur (T_m). Durch unterschiedlich kristalline Bereiche im Polymer kommt es zu einer Verbreiterung der Schmelztemperatur zu einem Schmelzbereich ΔT_m . Wird dennoch von einer Schmelztemperatur gesprochen, ist die obere Begrenzung des Schmelzbereichs gemeint, da die größten Kristalle mit den geringsten Verunreinigungen bei den höchsten Temperaturen schmelzen. Die Begrenzung zu kleineren Temperaturen wird als T_k bezeichnet, da am linken Ende des Schmelzbereichs die Polymere zu kristallisieren beginnen können. [4, S. 377]

2.1.3. Kristallisationsgrad

Der Kristallisationsgrad (auch Kristallinität genannt) von Polymeren kann auf verschiedene Arten bestimmt werden. Mögliche Methoden sind beispielsweise Weitwinkelstreuung oder die Dichte des Polymers. [4, S. 355] Es ist aber auch möglich, nur anhand der DSC-Kurven die Kristallinität zu bestimmen, dazu wird die gemessene Schmelzwärme ΔH_m mit $\Delta H_{m,100\%}$, der Schmelzwärme einer vollständig kristallisierten Probe verglichen. Nach Formel 4 ergibt sich die Kristallinität α .

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100\%}}. \quad (4)$$

Problematisch kann diese Methode sein, wenn keine Kenntnis über $\Delta H_{m,100\%}$ vorliegt. Außerdem beeinflusst die Wahl von Integrationsgrenzen und Basisline die bestimmte Schmelzenthalpie ΔH_m . [5]

Für Copolymere, von denen nur eine Monomersorte zur Kristallisation beiträgt, wird die Kristallinität anhand $\Delta H_{m,100\%}$ des kristallisierbaren Monomers bestimmt. Damit es zur Kristallisation kommt, muss eine Kette der Länge L aus kristallisierbaren Monomeren vorliegen, sie wird minimal kristallisierbare Sequenzlänge L genannt. Die Kristallinität lässt sich daher auch als

$$\alpha = k \cdot (F_{krist})^L \quad (5)$$

beschreiben. F_{krist} beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass zwei der kristallisierbaren Monomere benachbart sind. [6]

2.2. Mechanische Eigenschaften von Polymeren

Kunststoffe lassen sich nach ihrem mechanischen Verhalten einteilen. Aus der Form des Spannungs-Dehnungs-Diagramms lassen sich energieelastische Polymere (wie Duroplaste und faserverstärkte Polymere), viskoelastische Polymere (z.B. Thermoplasten) und entropieelastische Polymere (Elastomere) unterscheiden (vergleiche Abbildung 1).

Auch der Elastizitätsmodul (E -Modul) eignet sich um Polymere zu einzuteilen. Feste Polymere haben einen hohen E -Modul, während der von Thermoplasten und Elastomeren jeweils geringer ist. [1, S. 12]

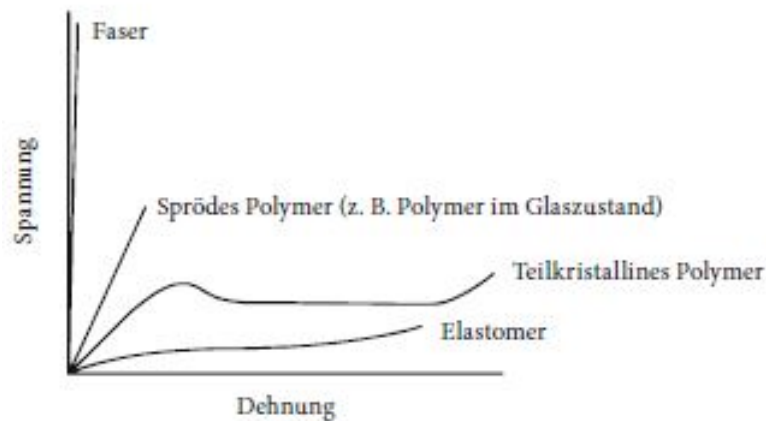


Abbildung 1: Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener Polymere.[1, S. 347]

2.2.1. Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Die verwendete Kraft F und die in der Probe erzeugte Verlängerung ΔL wird gemessen. Mit den Probendaten wie Dicke, Breite und Länge L_0 können Spannung σ und Dehnung ϵ bestimmt und ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abbildung 1) erstellt werden. A ist der aus Dicke und Breite bestimmte Probenquerschnitt.

$$\sigma = \frac{F}{A}; \quad \epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (6)$$

Die Steigung der Hookeschen Geraden, dem linear elastischen Bereich des Spannungsdehnungsdiagramms, entspricht dem Elastizitätsmodul (E -Modul). Er ist ein Maß für die Steifigkeit der Probe und hat die Einheit $1 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2} = 1 \text{ MPa}$. Zur Bestimmung des E -Modul kann das Hooksche Gesetz mit der Aussage, dass die Dehnung ϵ der Spannung σ direkt proportional ist, ausgenutzt werden: [7, S.14]

$$\epsilon = \frac{1}{E} \cdot \sigma \quad \rightarrow \quad E = \frac{\sigma}{\epsilon}. \quad (7)$$

Bei Polymeren muss verstärkt darauf geachtet werden, dass nur der elastische Bereich zur Bestimmung benutzt wird, da viskoelastisches Verhalten nicht linear ist.

Bei Textilien wird anstelle der Spannung die Kraft bestimmt, einige typische Kraft-Dehnungs-Diagramme sind in Abbildung 2 dargestellt.

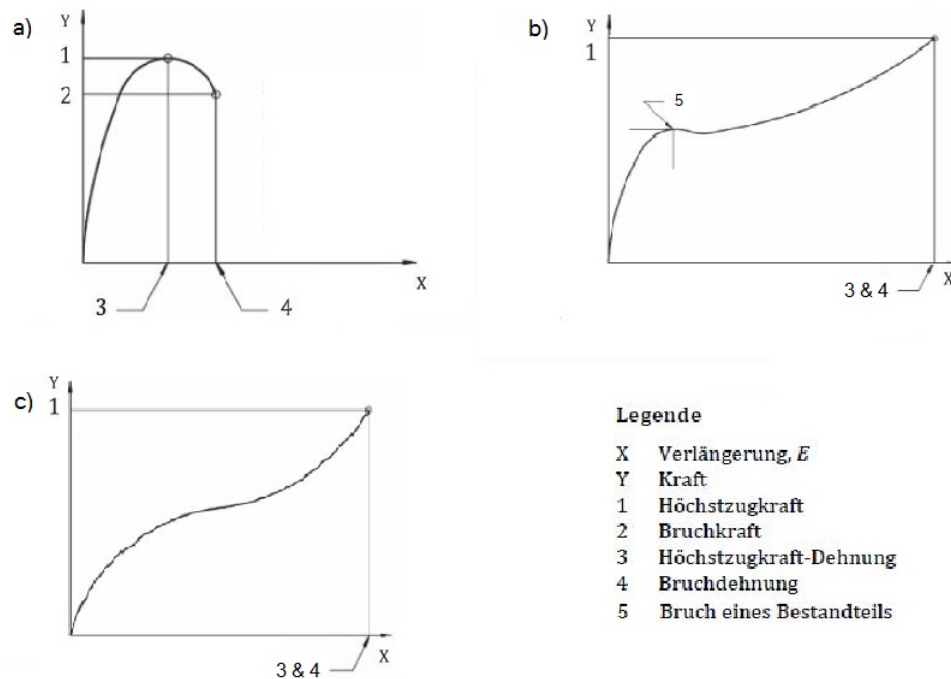


Abbildung 2: Schematische Kraft-Dehnungs-Diagramme mit Angabe der markanten Punkte. a) Bruch bei Bruchkraft kleiner der Höchstzugkraft; b) Bruch eines Bestandteils, mit anschließendem Bruch bei Höchstzugkraft c) Bruch bei Höchstzugkraft. Die Verlängerung wird üblicher Weise in % angegeben, beschreibt also die Dehnung ϵ . [8, bearbeitet]

3. Material und Methoden

3.1. Materialien

Für die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)-Versuche werden Hotmelts aus Ethylen-Vinylacetat (EVA) der Firmen *Paramelt* und *FAN-PAK*, Hotmelts aus Polycaprolacton (PCL) von der Firma *Abifor* und das Hotmelt *Ecoflex* aus Butandiol-Terephthalsäure-Adipinsäure-(BTA-)Copolyester von *BASF* verwendet. Beim Zugversuch werden Spannbänder von *TopStrap* aus Polyester-(PE-)Garn und EVA-Hotmelt, PE-Garne und Viskosegarne der Firma *Cordenka* getestet. EVA ist ein Copolymer aus den Monomeren Ethen und Vinylacetat mit statistischer Verteilung der Monomereinheiten im Polymer. Es ist teilkristallin, da Polyethylen kristallisierbar ist. Das Vinyl-Acetat kann als nicht an der Kristallisation beteiligt betrachtet werden.[6] Die Strukturformel des Polymers ist in Abbildung 3 dargestellt. Die getesteten EVA-Hotmelts sind unter den Handelsnamen Plastomelt und Hotmelt 2974 erhältlich.

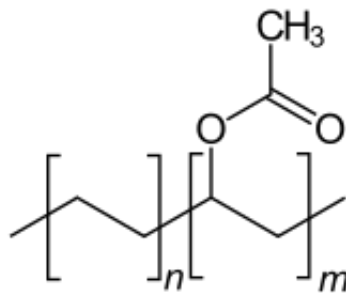


Abbildung 3: Strukturformel von EVA, mit n Ethylen- und m Vinyl-Acetat-Einheiten. Die Darstellung nur zweier nebeneinander liegender Segmente soll nicht andeuten, dass es sich um ein Blockcopolymer handelt. [9]

PCL ist ein teilkristalliner, linearer Polyester. Es ist biologisch abbaubares Polymer, da die Esterbindung durch Wasser gespalten und die übrigen Bestandteile durch einige Pilze und andere Mikroorganismen verstoffwechselt werden. [10][11] Die getesteten PCL-Hotmelts sind unter den Handelsnamen Abifor 1637 und Abifor 1639 erhältlich.

Bei Ecoflex handelt es sich um Poly(tetramethylen terephthalat- co - tetramethylen adipat)[12] einen synthetischen Polyester aus Butandiolisomer (tetramethylen), Terephthalsäure und Adipinsäure. Auch der BTA-Polyester lässt sich durch Wasser spalten und von Mikroorganismen abbauen. [11]

Bei Viskose (engl: Rayon) handelt es sich um eine 100 % Cellulose-basierte Faser. Die getesteten Viskosegarne haben eine Garnfeinheit (längenbezogene Masse) von

3680 dtex = 0.3680 gm^{-1} .

Bei dem zum Vergleich getesteten Spannband der Firma TopStrap handelt es sich um ein 7,5 mm breites „TopStrap WG 3000“, wie es für Umreifungssysteme oder Ballenpressen verwendet wird. Die verwendeten Polyesterfäden haben eine Garnfeinheit von 3000 Denier, das entspricht ungefähr 3300 dtex.

3.2. Funktionsweise und Aufbau der Dynamischen Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (englisch: *dynamic scanning calorimetry*, kurz: DSC) wird zur Bestimmung des thermischen Verhaltens von Materialien verwendet.

Es gibt zwei verschiedene Arten von DSC-Geräten, mit beiden wird die Temperaturänderung bei genau bekannter Wärmezufuhr gemessen.

Bei der Leistungs-Differenz (power compensation) DSC werden die Probe und die Referenz in zwei identischen Öfen auf die gleiche Temperatur gebracht. Dabei wird die Energiedifferenz zwischen den Öfen gemessen. Die Differenz der Heizleistung ist proportional zur spezifischen Wärme der Probe.[1, 13]

Bei der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (heat flux) befinden sich Probe und Referenz auf einer Metallplatte mit hoher Wärmeleitfähigkeit im selben Ofen (vergleiche Abbildung 4). Anstelle der Heizleistungsdifferenz, wird die Temperaturdifferenz mit Thermoelementen bei gleichbleibender Heizspannung gemessen. Die spezifische Wärme ist dabei proportional zum Temperaturunterschied. Die Messzeiten sind etwas länger als bei der Leistungs-Differenz DSC, dafür sind die Messungen etwas genauer. Zur quantitativen Bestimmung der spezifischen Wärme ist bei beiden Methoden eine Eichung notwendig.[1, 13]

Bei beiden Methoden wird zudem eine Referenz benötigt, deren Eigenschaften genaustens bekannt sein müssen und mit dem zu befüllendem Probepfännchen bzw. Probetiegel übereinstimmen sollten. Die Referenz sollte in dem zur Messung verwendeten Temperaturbereich keine Phasenumwandlung haben, daher eignet sich in dem Temperaturbereich von -30°C bis 300°C Aluminium für die Referenz- und Probepfännchen.[13]

Mit Hilfe der DSC lassen sich viele thermodynamische Vorgänge untersuchen. Die Temperaturen von Phasen- und Glasübergängen, sowie die bei den Reaktionen auftretenden Wärmeänderungen sind einfach messbar und ermöglichen es den Kristallisationsgrad, die Reinheit und die thermische Vorgeschichte von Proben zu bestimmen. [13, S. 7 f.]

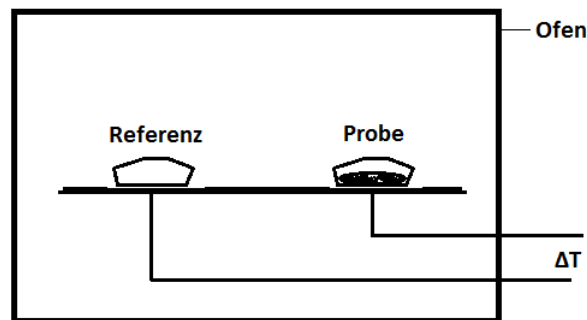


Abbildung 4: Schematische Darstellung der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie nach [14].

3.2.1. DSC-Messung

Für die Messung wurde eine dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie des Typs „DSC 200 F3 Maia“ verwendet. Vor Beginn der Messungen müssen die Proben vorbereitet werden. Dazu wurden ungefähr 5 mg des zu untersuchenden Polymers in einen Aluminiumtiegel mit Deckel, dessen Masse zuvor bestimmt wurde, gegeben. Das Polymer sollte dabei eine möglichst große Kontaktfläche mit dem Tiegelboden aufweisen, dazu eignen sich feines Pulver, oder flache Stücke. Da nur Ecoflex als Pulver vorlag, mussten die anderen Polymere vor dem Befüllen des Tiegels mithilfe einer Rasierklinge in sehr kleine Stücke geschnitten werden. Mit Hilfe eines Stempels wird der Deckel auf den Tiegel gedrückt, sodass dieser fest verschlossen ist. Damit aus der Probe austretende Gase (z.B. verdampfendes Wasser oder zersetztes Polymer) nicht zur Explosion des Tiegels führen, wird ein Belüftungsloch in den zuvor verschlossenen Deckel gestochen. Die Masse des Tiegels (mit enthaltendem Polymer) wird vor und nach der Messung nochmal überprüft. Die genauen Einwaagen der einzelnen Proben sind in Tabelle 1 im Anhang dargestellt.

Das für die Messung gewählte Temperaturprogramm (vergleiche Tabelle 2) deckt einen Bereich von -30°C bis 180°C ab. Die Messung beginnt bei -30°C , da keine tieferen Anwendungstemperaturen für die Spannbänder zu erwarten sind. Beim ersten Aufheizen wird die Temperatur für 5 min bei 100°C konstant gehalten, damit etwaiges Wasser aus den Proben verdampfen kann, ohne die temperaturlösten Graphen zu beeinflussen. Auch bei den Höchsttemperaturen wird 5 min isotherm verweilt, bevor die nächste temperaturabhängige Kurve aufgenommen wird. Die Heizraten betrugen $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. 180°C wurde als Höchsttemperatur gewählt, da alle Schmelzvorgänge abgeschlossen sein, aber sich die Polymere noch nicht zersetzen sollten.

3.2.2. Auswertung der DSC-Kurve

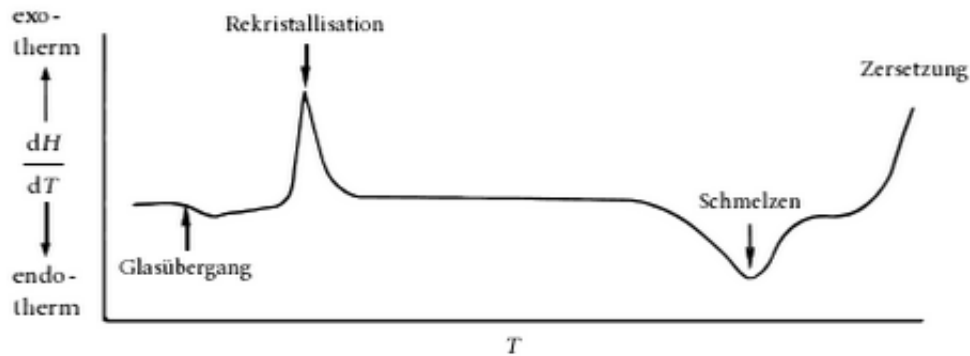


Abbildung 5: Schematische DSC-Aufheizkurve eines teilkristallinen Polymers mit Glasübergang, exothermer Kristallisation, endothermem Schmelzen und exothermer Zersetzung. [1]

Während des Erwärmens des Probe- und Referenzkörpers sollten sich beide Körper gleichermaßen erwärmen, sodass die Temperaturdifferenz zwischen diesen immer gleich bleibt. Bei einer Phasenumwandlung nimmt die Probe Energie auf, ohne dabei die Temperatur zu ändern. Dadurch fällt der Graph der DSC-Kurve bis zu einem Minimum bzw. steigt bis zu einem Maximum – je nachdem, ob die Reaktion endotherm oder exotherm verläuft – und fällt zurück auf die Basislinie (vergleiche Abbildung 5). Die Basislinie ist die Linie, welche durch das konstante Erhitzen des Referenztiegels entsteht und der auch die Probe die weitgehend folgt.[13]

Das Integral über die Fläche des Peaks ist die verbrauchte/freigewordene Wärmemenge der Phasenumwandlung.

Bei einem Glasübergang, der bei Polymeren, Gläsern und anderen amorphen Strukturen auftritt, gibt es keinen wohldefinierten Peak, wie beim Schmelzen oder Kristallisieren. Die Änderung entspricht eher einer Stufe, da der Übergang aufgrund verschiedener Molekülmassen eher kontinuierlich und kein richtiger Punkt ist. Bei weiteren Erwärmen tritt bei teilkristallinen Polymeren nach dem Glasübergang auch ein Schmelzpunkt auf. [13]

3.3. Zugversuch

Beim Zugversuch wird eine genormte Probe gleichmäßig und stoßfrei bis zum Bruch gedehnt. Die Dehngeschwindigkeit sollte dabei niedrig sein, da das Zugverhalten von der Prüfgeschwindigkeit abhängig ist. Das Verhalten des Werkstoffs wird bei stetig zunehmender Zugbeanspruchung in Probenachsenrichtung und bei gleichmäßiger Spannungsverteilung gemessen.[7, S. 374]

Die Probe wird dazu in der Einspannvorrichtung, den Greifbacken, platziert und

durch steigende Zugkraft gedehnt, bis die Probe bricht.

3.3.1. Streifen-Zugversuch nach DIN EN ISO 1421

Sowohl die Spannbänder als auch die Einzelgarne werden in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 1421 [8] gemessen. Dabei erfolgt eine an das Verfahren 1-Streifenprüfverfahren angelehnte Bestimmung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung.

Die Prüfung erfolgte an einer Zugprüfmaschine von *Zwick/Roell* bis 10 kN. Es wurden keine selbstspannende Einspannklemmen, aber Pappe als Klemmenbeilage verwendet. Die Dehnung wurde über die Traverse der Einspannklemmen, nicht über ein an zwei Bezugspunkten orientiertes Dehnungsmessgerät bestimmt. Vor dem Zugversuch, wurden die Proben nicht konditioniert, sondern bei Raumtemperatur gelagert, die Eintauchzeit der nassen Proben betrug 12 statt 24 Stunden. Die Breite der Probekörper entsprach den produktionsbedingten Abmessungen der Spannbänder ($7,5 \pm 1$ mm), beziehungsweise Einzelgarne, nicht den in der Norm vorgegebenen $50 \pm 0,5$ mm.

3.3.2. Probleme beim Ziehen der Spannbänder

Beim Ziehen der Spannbänder könne verschiedene Probleme auftreten. Die beiden häufigsten sind Schlupf und Klemmenbrüche. Durch die harten Kanten der Klemmen kann das Band beschädigt werden, sodass es bevorzugt an der Klemme reißt. Deshalb sollen nach Norm kein Brüche, die einen geringeren Abstand als 5 mm von der Klemme haben, berücksichtigt werden. Aufleimen von weiteren Spannbändern, verringert die Klemmenbrüche, erhöht aber den Schlupf beim Zugversuch. Da auch Schlupf, bei asymmetrischer oder Verschiebung um mehr als 2 mm, ein Ausschlusskriterium ist, muss eine andere Lösung gefunden werden. Um zu überprüfen, ob eine Messung geeignet ist, wurden die Bänder in einem Abstand von 2 mm von der Klemme markiert, wurde die Markierung während des Zugversuchs zwischen die Klemmen gezogen, wurde die Messung verworfen.

Das bisher beste Verfahren, Schlupf und Klemmenbrüche zu minimieren, ist, das Band einmal um eine Pappe zu legen und mit weiteren Pappen zur seitlichen Armierung in den Spannbaken einzuspannen. Die Verwendung von Holz-, Kunststoff- oder Aluminiumplättchen könnte die Zahl der auswertbaren Versuche weiter erhöhen. Die Optimierung wird aufgrund der verspäteten Materialienlieferung erst nach Abgabe der Arbeit erfolgen.

Für die Einzelgarne wurde der Versuch weiter verbessert. Durch Umwickeln der Klemmen mit dem Garn, wird Schlupf deutlich verringert. Klemmenbrüche der Garne können mit den Pappstreifen fast gänzlich vermieden werden. Abbildung i zeigt die Einspannung bei einem Zugversuch eines Einzelgarns.

3.4. Rasterelektronenmikroskop

Um die mikroskopische Struktur der Garne zu untersuchen und die Oberfläche der Filamente zu charakterisieren wurden die Garne mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet.

3.4.1. Probenvorbereitung

Die Garne wurden mit Kohlenstoffklebepads auf Probenhalter geklebt, dabei wurde das Garn aufgefächert, sodass die Filamente möglichst parallel liegen. Durch sanftes Andrücken des Garns mit der verwendeten Pinzette wurde versucht zu große Höhenunterschiede zu vermeiden. Jeweils drei Probenhalter wurden mit einer Garnart präpariert, dabei wurden Handschuhe getragen um die Proben nicht zu verunreinigen, außerdem wurden die Proben nur mit einer Pinzette, oder am Rand des Probenhalters berührt, um die Proben nicht zu beschädigen. Da die Garne selbst nicht leitend sind, wurden sie mit Kohlenstoff beschichtet. Dazu werden sie auf den Probehaltern in eine Kammer mit einem hinter einer Blende platzierten Kohlenstoffdraht gestellt. In der Kammer wurde ein Vakuum gezogen, die Blende, nach vorherigem Glühen zur Reinigung des Drahtes, zur Seite gedreht und die Spannung soweit erhöht, dass der Draht durchbrennt und dabei die Kammer inklusive der Proben mit Kohlenstoff beschichtet.

3.4.2. Messung

Für die Aufnahmen wurde das REM der Abteilung Kristallographie der Fakultät für Geowissenschaften und Geographie verwendet.

Je ein Probenhalter pro Garn wurde in die verfahrbare Halterung in der Messkammer gesteckt. Die Messkammer wurde evakuiert, bis ein Hochvakuum erreicht ist. Der Probenhalter wurde in die Normalposition unter den Elektronenstrahl gefahren und letzter eingeschaltet. Mit der Maus können der Probenhalter bewegt, die Vergrößerung gewählt und der Fokus sowie Astigmatismus korrigiert werden. Auf der Probe wurden geeignete Positionen für Übersichts- und Detailaufnahmen angefahren. Nach Optimierung des Bildes durch Korrektur von Astigmatismus und des Fokuses, sowie der Helligkeit und des Kontrastes wurden Aufnahmen gespeichert. Während der Messung konnten die Durchmesser der Filamente durch die Software optisch bestimmt werden, dazu wurde eine Linie von einem Rand des Filaments zu dem anderem Rand gezogen, die Länge der Linie wurde anhand des Maßstabs der gewählten Auflösung bestimmt.

Anschließend wurde der Elektronenstrahl ausgeschaltet und der Druck in der Kammer wieder erhöht, danach der Probenhalter ausgebaut.

4. Laborversuch

Die Produktion der Spannbänder bei der Firma TopStrap benötigt große Mengen an Garn und Kleber, damit eine Produktionslinie betrieben werden kann. Um dennoch Proben herstellen zu können, muss ein Laborverfahren entwickelt werden. Das zu entwickelnde Verfahren sollte reproduzierbar, an den Produktionsschritten der Firma orientiert und mit geringen Mengen der Ausgangsmaterialien realisierbar sein.

Dabei müssen zwei Dinge besonders beachtet werden. Erstens sollte die Kontaktzeit zwischen Kleber und Garn einheitlich und kurz realisierbar sein. Zweitens muss die Vorspannung der Fäden einheitlich eingestellt werden können.

4.1. Entwicklung des Versuchsaufbaus

Erste Ideen sahen vor, den Faden an einer Stelle zu fixieren, durch Umlenk-Rollen zu führen und die Fadenspannung am Ende festzulegen. Die Idee beinhaltete noch einige Probleme, so würde durch die Umlenk-Rollen keine einheitliche Fadenspannung erreicht werden können, da die Fäden außen weiter auseinander liegen würden, als in dem zu klebenden Bereich.

Der nächste Gedankenschritt beinhaltete einen mit Hotmelt gefüllten Behälter, durch welchen die Garne gezogen werden. Dieser Behälter sollte eine Durchführung an der das überflüssige Hotmelt abgestriffen werden kann enthalten. Dabei ist jedoch erneut die einheitliche Realisierung einheitlicher Fadenspannungen problematisch. Außerdem würde die Verweildauer in dem Hotmelt für die einzelnen Abschnitte variieren.

Als Konsequenz aus den vorherigen Überlegungen trafen wir die Entscheidung im Labor keinen kontinuierlichen Prozess, wie im Unternehmen, nachzuahmen, sondern einen Batch-Prozess zu entwickeln. Die Garne sollten gleichzeitig in Hotmelt getaucht werden, um einheitliche Kontaktzeiten zu realisieren. Anschließend soll der Kleber abgestriffen werden. Dazu bedarf es einer Halterung, an der die Fäden einzeln befestigt und ihre Fadenspannung eingestellt wird. Zusätzlich muss eine gleichmäßig beheizbare Wanne hergestellt werden, in der das Hotmelt aufgeschmolzen und in die Halterung eingetaucht werden kann. In den angehängten Abbildungen ii und iii sind Zeichnungen des geplanten Aufbaus zu sehen.

4.2. Versuchsaufbau

Der Aufbau zur Herstellung der Spannbänder im Batchversuch besteht aus einem hölzernen C-Profil, über dessen Frontseite die Garne gespannt werden, und einer beheizbaren Wanne, in welcher der Heißkleber erhitzt wird. Um die Garne spannen zu können, werden sie einzeln an (Flügel-)Schrauben befestigt und für den richtigen

Abstand zueinander durch Kämmen geführt. Um den überschüssigen Kleber von den Bändern entfernen zu können, werden Metalledurchführungen verwendet. Diese Durchführungen lassen sich auf zwei stabilisierenden Metallstangen bewegen. Die Metallstangen sind abweichend von den Zeichnungen hinzugekommen, um das Abstreifen des Hotmelts zu erleichtern. Die Garne müssen an beiden Seiten einzeln befestigt werden.

Das C-Profil, noch ohne Flügelschrauben und Kämmen ist in Abbildung iv dargestellt.

4.3. Produktion

Die Garne werden über die Frontseiten gespannt, die Fadenspannung für jeden Faden einzeln angepasst und das C-Profil mit den Frontseiten in das heiße Hotmelt getaucht. Nach definierter Tauchzeit wird das Profil angehoben und der überschüssige Kleber innerhalb der nächsten 5 Sekunden abgestrichen.

Bei der dargestellten Produktion handelt es sich nur um den Plan zur Umsetzung. Aufgrund der Lieferschwierigkeiten der Garn- und Hotmeltkomponenten konnten bis zur Abgabe der Arbeit noch keine Spannbänder im Batchversuch hergestellt werden.

5. Auswertung und Ergebnis

Die aus den Messungen erhaltenen Datensätze wurden mit Python 2,7 verarbeitet und geplottet, die dazu geschriebene Skripte sind angehängt (Seite XXVII ff.).

5.1. Thermische Eigenschaften der Hotmelts

Von jedem Hotmelt wurden vier Proben gemessen. Die im Folgenden genannten Werte sind mit der Standardabweichung als Fehler angegebene Mittelwerte, der durch die Analysesoftware *Protheus Analysis* ausgegebenen Werte. In Tabelle 5 und 6 sind im Anhang die ausgegebenen Werte aufgeführt.

Da das erste Aufheizen die thermische Vorgeschichte eliminiert, lassen sich die zweiten Heizzyklen der Messungen untereinander gut vergleichen. Aufheizen oder Abkühlen bezeichnet, sofern nicht explizit anders erwähnt, den Vorgang im zweiten Heizzyklus.

Analog zu den in Abschnitt 2.1.2 gewählten Bezeichnungen wird beim Beschreiben der Abkühlkurven die obere Temperatur des Kristallisationsbereichs mit $T_k^\downarrow$ bezeichnet, die Temperatur, bei der die Kristallisation abgeschlossen ist, wird mit $T_{k,end}^\downarrow$ bezeichnet. Der Pfeil nach unten („↓“) soll verdeutlichen, dass es sich um einen Wert aus der Abkühlkurve handelt.

Plastomelt

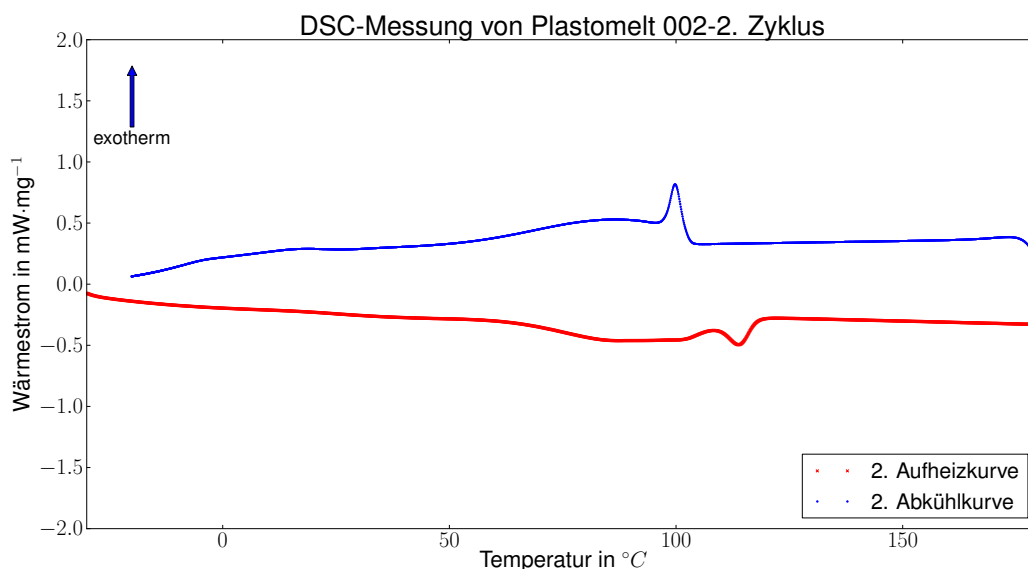


Abbildung 6: DSC-Kurve einer Plastomelt-Probe.

Die Aufheizkurve des EVA-Hotmelts *Plastomelt* zeigt einen verbreiterten Schmelzbereich, der bei einer Kristallisationstemperatur von ungefähr $T = 60^\circ\text{C}$ beginnt (vergleiche Abbildung 6). Neben dem breiten Schmelzbereich tritt auch ein definierter Schmelzpeak bei $T_{m,peak} = 113,83 \pm 0,05^\circ\text{C}$ auf. Der definierte Peak beginnt bei $T_k = 110,38 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Abgeschlossen ist der Schmelzvorgang mit einer Schmelzenthalpie von $\Delta H_m = 54 \pm 4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ bei der Schmelztemperatur $T_m = 117,9 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Beim Abkühlen tritt Kristallisation auf, sie beginnt bei $T_k^\downarrow = 102,6 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Das Maximum des ersten Kristallisationspeaks liegt bei $T_{k,peak}^\downarrow = 99,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$, abgeschlossen ist dieser Peak bei $T_{k,end}^\downarrow = 97,2 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Bis zu einer Temperatur von $T \approx 60$ tritt ein exothermer Wärmestrom auf. Die Kristallisationsenthalpie des gesamten Bereichs beträgt $\Delta H_k^\downarrow = 48 \pm 6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Hotmelt2974

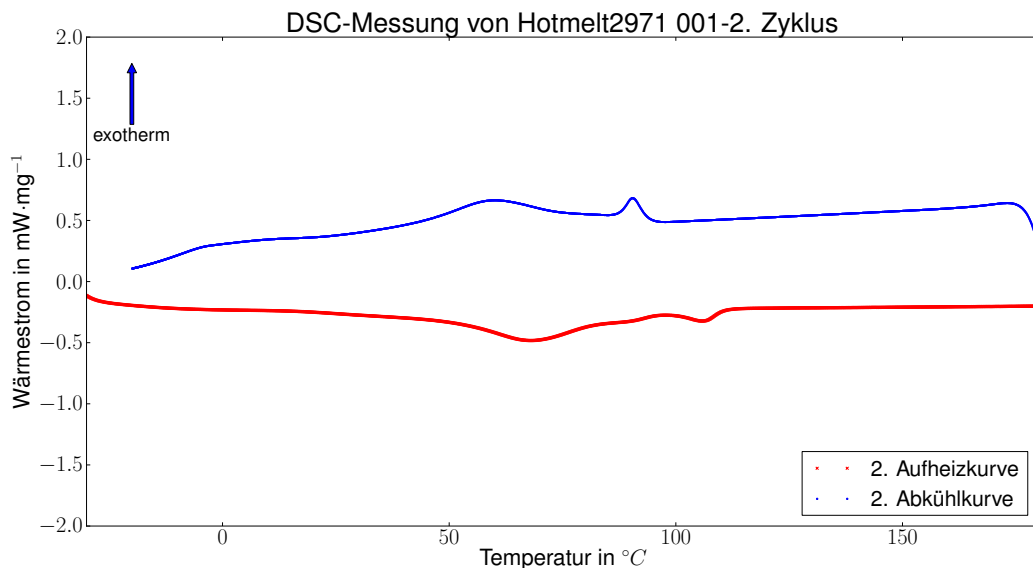


Abbildung 7: DSC-Kurve einer HM2974-Probe.

Das EVA-Hotmelt *HM2974* beginnt bei $T_k = 47 \pm 5^\circ\text{C}$ zu schmelzen. Der größte Schmelzpeak liegt bei $T_{m,peak} = 67,7 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Bei $T_m = 110,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ist das Hotmelt vollständig geschmolzen, bis zu dieser Temperatur wurde eine Schmelzenthalpie von $\Delta H_m = -50 \pm 11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ aufgewendet.

Beim Abkühlen lässt sich eine Kristallisation mit zwei überlagerten Peaks erkennen, sie beginnt bei einer Temperatur von $T_k^\downarrow = 93 \pm 6^\circ\text{C}$ der kristallisierende Anteil des Hotmelts ist bei $T_{k,end}^\downarrow = 40,6 \pm 2,1^\circ\text{C}$ vollständig kristallisiert (vergleiche

Abbildung 7). Die höchste Wärmedifferenz zwischen Probe und Referenz tritt bei $T_{k,peak}^{\downarrow} = 60,0 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ auf. Während des gesamten Schmelzvorgangs wurde eine Kristallisationsenthalpie von $\Delta H_k^{\downarrow} = 49 \pm 3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ freigesetzt.

Abifor

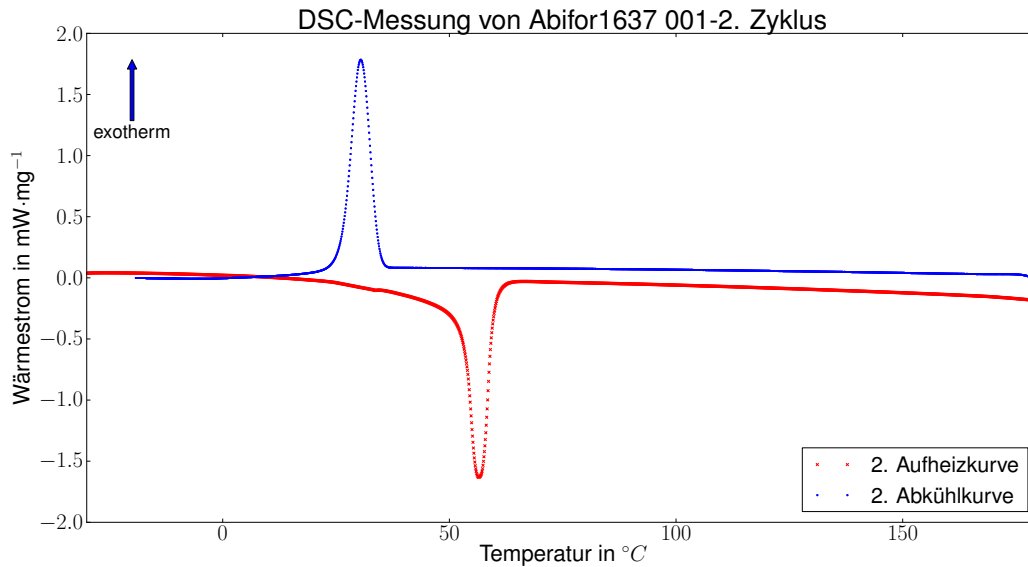


Abbildung 8: DSC-Kurve einer Abifor-Probe.

Die in Abbildung 8 dargestellte Aufheizkurve des aus PCL bestehenden Hotmelts 1637 von *Abifor* weist einen Schmelzbereich von $T_k = 52,8 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ bis $T_m = 60,1 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ auf, der Peak liegt bei $T_{m,peak} = 56,6 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Beim Schmelzen wurde eine Enthalpie von $\Delta H_m = -66 \pm 8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ frei.

Beim Abkühlen tritt bei $T_{k,peak}^{\downarrow} = 30,4 \pm 0,6^{\circ}\text{C}$ ein Kristallisationspeak auf. Die im Bereich von $T_{k,end}^{\downarrow} = 25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ bis $T_k^{\downarrow} = 34,4 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ von der Basislinie abweichende Fläche symbolisiert eine Kristallisationsenthalpie von $\Delta H_k^{\downarrow} = 59 \pm 4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Das PCL Hotmelt 1639 verhält sich beim Aufheizen ähnlich wie Hotmelt 1637. Der Kristallisationspeak liegt bei $T_{m,peak} = 56,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, auch die Kristallisationstemperatur $T_k = 52,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ und die Schmelztemperatur $T_m = 60,0 \pm 0,8^{\circ}\text{C}$ weichen nur geringfügig von den vorherigen ab. Die Schmelzenthalpien beider Hotmelts liegen jeweils im Fehlerbereich der anderen, die von *Abifor* 1639 beträgt $\Delta H_m = -62 \pm 7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Abkühlkurve weist einen etwas abweichenden Verlauf auf. Der Kristallisationsvorgang beginnt bei $T_k^{\downarrow} = 31,4 \pm 1,1^{\circ}\text{C}$, hat seinen Peak bei $T_{k,peak}^{\downarrow} = 26 \pm 2^{\circ}\text{C}$ und ist vollständig abgeschlossen wenn $T_{k,end}^{\downarrow} = 20,1 \pm 1,1^{\circ}\text{C}$

erreicht wird (vergleiche Abbildung 8). Die dabei auftretende Kristallisationsenthalpie ist mit $\Delta H_k^\downarrow = 56 \pm 3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ebenfalls etwas geringer.

Ecoflex

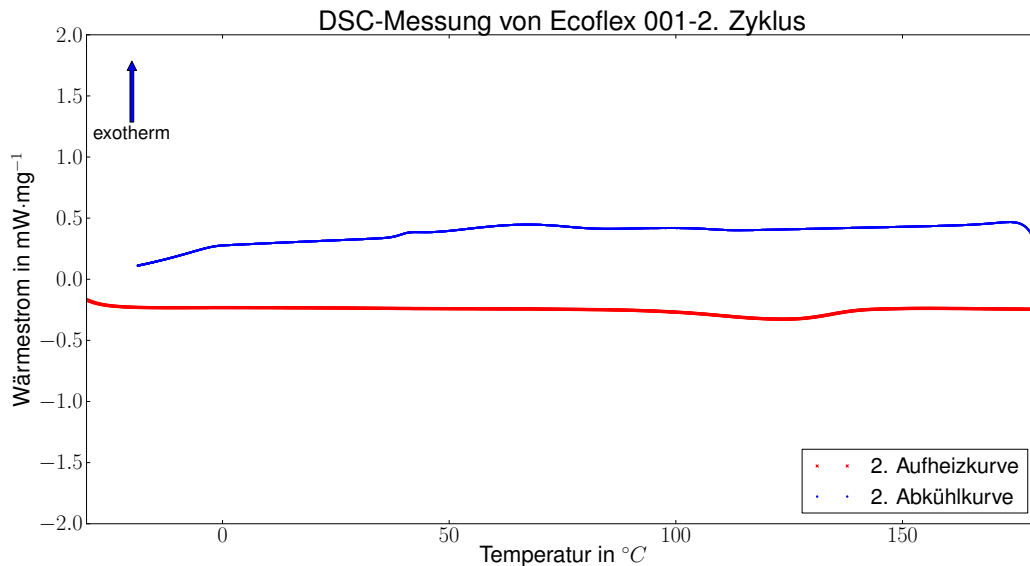


Abbildung 9: DSC-Kurve einer Ecoflex-Probe.

Ecoflex weist beim Erhitzen im Bereich von $T_k = 97 \pm 3^\circ\text{C}$ bis $T_m = 141,7 \pm 0,8^\circ\text{C}$ eine Abweichung von der Basisline auf, am stärksten ist diese Abweichung bei $T_{m,peak} = 124 \pm 1^\circ\text{C}$. Dabei findet eine Enthalpieänderung von $\Delta H_m = -15,7 \pm 1,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ statt. Beim Abkühlen tritt ein breiter Peak auf, er beginnt mit einer Temperatur von $T_k^\downarrow = 113 \pm 5^\circ\text{C}$, hat sein Maximum bei $T_{k,peak}^\downarrow = 66 \pm 2^\circ\text{C}$ und endet mit einer Temperatur von $T_{k,end}^\downarrow = 36,8 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 9 lassen sich drei lokale Maxima in der Wärmestromdifferenz erkennen. Die Kristallisationsenthalpie beträgt wenn über die Fläche aller drei Peaks integriert wird $\Delta H_k^\downarrow = 18 \pm 5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

5.2. Vergleich der DSC-Messungen

Vergleicht man die vier Messungen eines Hotmelts untereinander, so fällt auf, dass der Verlauf der Messungen meist ähnlich, jedoch nicht identisch ist (vergleiche Abbildung v - Abbildung ix im Anhang). Dies ist auch an den großen Standardabweichungen erkennbar.

Bei Betrachtung der ersten Aufheizzyklen lässt sich für alle Proben eine Übereinstimmung von erster und zweiter Aufheizkurve feststellen (vergleiche Abbildung x im Anhang). Die Hotmelts können also mehrmals geschmolzen werden.

5.3. Mechanische Eigenschaften der Garne

Die wichtigste Eigenschaft der fertigen Bänder ist die Zugfestigkeit R_m . Diese ist für einzelne Garne schwer zu bestimmen, da der Probendurchmesser nicht genau bestimmbar ist. Stattdessen wird die maximale Zugkraft $F_{\max}$ bestimmt. Ebenfalls von Bedeutung sind die Bruchdehnung und der E -Modul. Letzterer kann ebenso wie die Zugfestigkeit aufgrund der Probendurchmesser nur ungenau bestimmt werden.

Da die Bänder nicht nur unter idealen Bedingungen verwendet, sondern auch der Witterung ausgesetzt werden, wurden die Eigenschaften feuchter Bänder ebenfalls bestimmt. Feucht und nass stehen im Folgenden für den über 12 Stunden vor der dem Zugversuch vorhandenen Kontakt mit Wasser, eine Bestimmung der Feuchte durch an den Versuch angeschlossene Dartrocknung erfolgte nicht.

5.3.1. Polyestergarn

Die in Abbildung 10 dargestellten Kraft-Dehnungs-Diagramme weisen einen kleinen linearen Bereich bis zu einer Dehnung von ca. 2 % bei 40 N auf. Im folgenden nimmt die Dehnung des Garns bei gleicher Krafterhöhung stärker zu, bevor sich bei etwa 6 % Dehnung erneut ein lineares Verhältnis mit geringerer Steigung einstellt. Dem linearen Verhalten folgt ein erster Kraftabfall, nach dem das Garn bis zum Bruch noch weiter verformt wird. Die Maximalkraft betrug im Mittel $F_{\max} = 230 \pm 10$ N, bei einer mittleren Bruchdehnung von $A = 21 \pm 5$ %.

Die nassen Polyestergarne weisen einen ähnlichen Verlauf auf, wie die trockenen. Einzelne Messungen weichen jedoch bereits bei geringeren Dehnungen voneinander ab (vergleiche Abbildung 11). Erkennbar ist die größere Abweichung auch an den Standardabweichungen der Mittelwerte von Maximalkraft $F_{\max} = 222 \pm 30$ N und Bruchdehnung $A = 24 \pm 8$ %. Ausfälle aufgrund von Schlupf treten bei den nassen Garnen häufiger auf, als im trockenem Zustand.

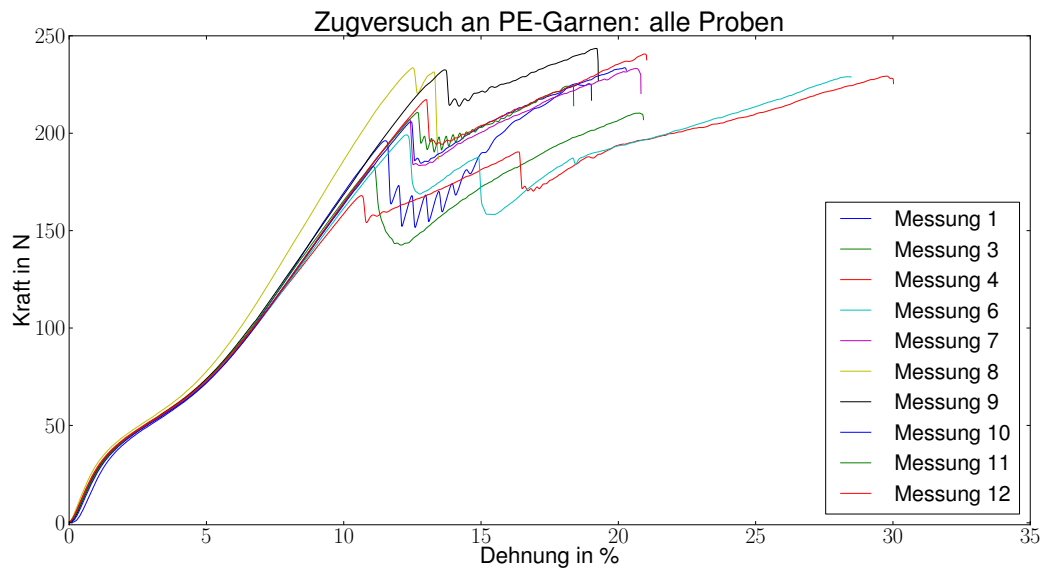


Abbildung 10: Kraft-Dehnungsdiagramme von Polyestergerarn 3300 dtex.

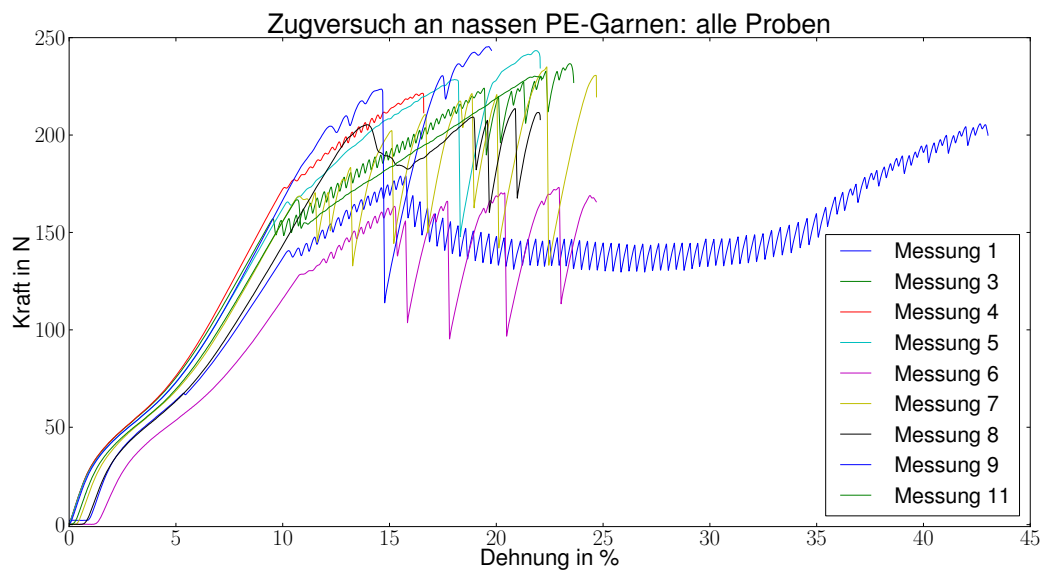


Abbildung 11: Kraft-Dehnungsdiagramme von vor der Messung für 12 Stunden in Wasser gelagertem Polyestergerarn 3300 dtex.

5.3.2. Viskosegarn

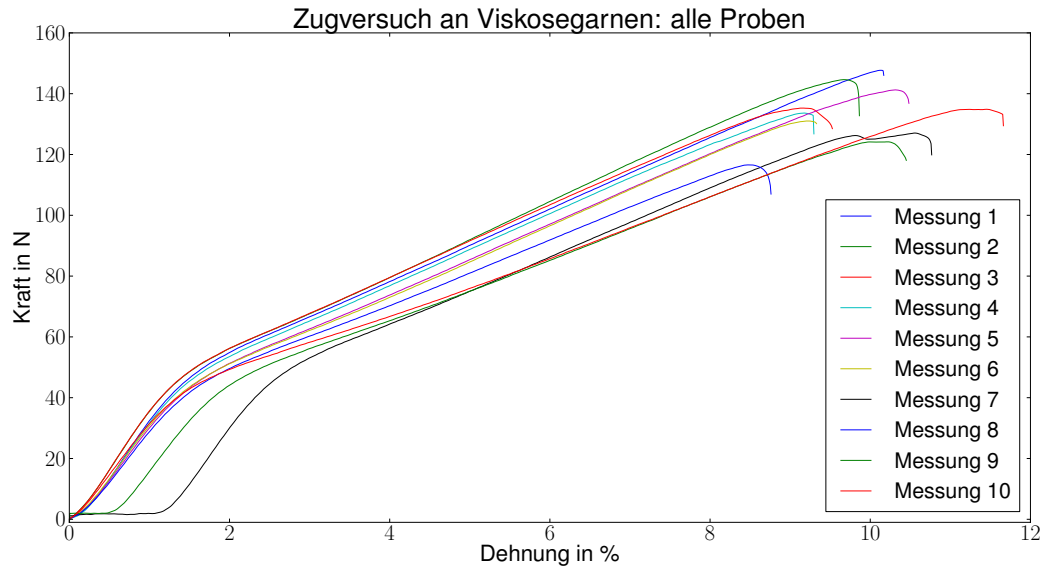


Abbildung 12: Kraft-Dehnungsdiagramme von Viskose Filament Garn 3680 dtex.

Das Viskosegarn zeigt im Zugversuch ein lineares Verhalten bei sehr geringen Dehnungen, bei ca. 50 N stellt sich eine neue geringere Steigung ein, mit welcher das Garn bis zum Bruch verformt wird (vergleiche Abbildung 12). Der Bruch erfolgt im Mittel nach einer Maximalkraft von $F_{\max} = 134 \pm 10$ N bei einer Bruchdehnung von $A = 10,0 \pm 0,9$ %.

Abbildung 13 zeigt, dass sich die Viskosegarne im nassen Zustand anders Verhalten als trocken. Schon bei geringen Kräften tritt eine große Verformung auf. Mit zunehmender Dehnung wird mehr Kraft benötigt um das Garn um die gleiche Länge zu verformen. Das Garn bricht bei Erreichen der deutlich geringeren Maximalkraft $F_{\max} = 100 \pm 20$ N mit einer Bruchdehnung von $A = 25 \pm 2$ %.

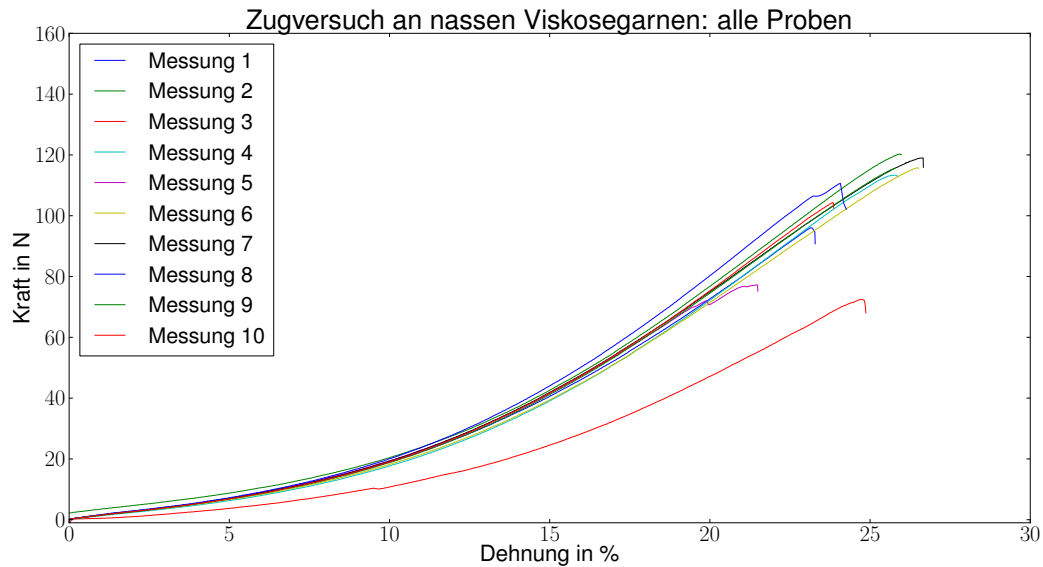


Abbildung 13: Kraft-Dehnungsdiagramme von vor der Messung für 12 Stunden in Wasser gelagertem Viskose Filament Garn 3680 dtex.

5.3.3. Polyester Spannband

Von den herkömmlichen Spannbandern aus Polyester wurden erste Messungen an der Prüfmaschine vorgenommen. Die meisten Versuche mussten aufgrund von Schlupf oder Brüchen in der Einspannung verworfen werden. Die 4 auswertbaren Messungen weisen eine mittlere Zugfestigkeit von 512 ± 8 MPa auf. Dies entspricht bei einer Querschnittsfläche der Bänder von $7,5 \text{ mm}^2$ einer Maximalkraft von $F_{\max} = 3840 \pm 60 \text{ N}$ (vergleiche Abbildung 14). Da in dem Band 18 Garne verarbeitet sind beträgt die durchschnittliche Maximalkraft der einzelnen Garne $F_{\max, \text{Garn}} = 213 \pm 4 \text{ N}$.

5.4. Morphologie der Garne

Die Viskosefasern weisen eine glatte Oberfläche auf. An einigen Stellen treten Verdickungen auf, oder fehlt etwas Material. Sie haben einen mittleren Durchmesser von $15,4 \mu\text{m}$. Die PE-Garne weisen eine sehr raue Oberfläche auf. Die Fasern haben oberflächliche Risse senkrecht zur Faserrichtung, sodass sie bei kleinen Vergrößerungen an Bambus erinnern. Bei höheren Vergrößerungen sieht es nach einem Häutungsvorgang aus. Die PE-Filamente haben einen größeren Durchmesser von $37 \mu\text{m}$. Detail und Übersichtsaufnahmen beider Garne befinden sich im Anhang in Abbildung xi und Abbildung xii.

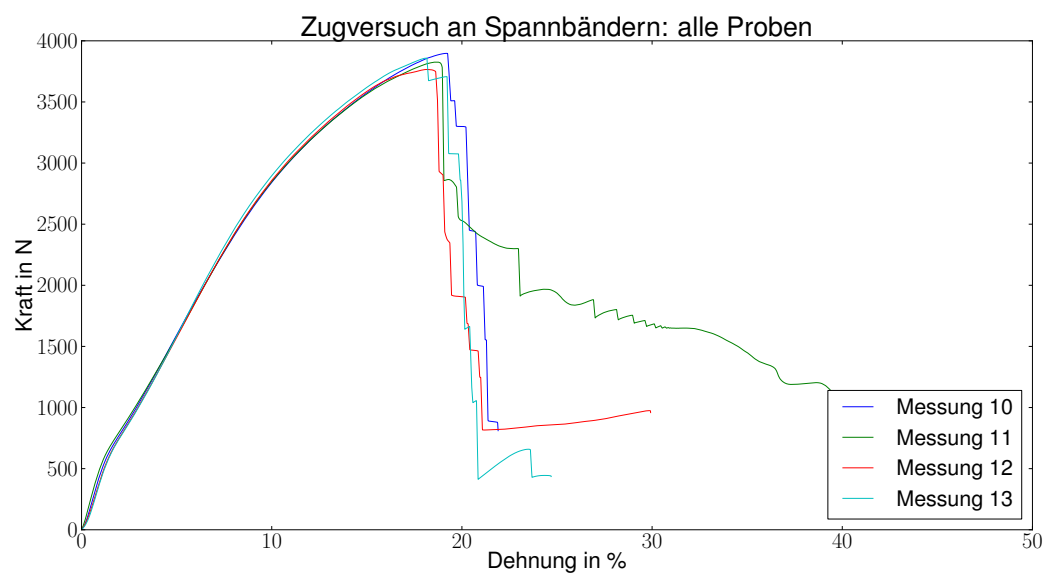


Abbildung 14: Kraft-Dehnungsdiagramme von herkömmlichen Spannbändern aus EVA-Hotmlet und PE-Garn

6. Diskussion

6.1. Eignung der Hotmelts für die Projektziele

Das Hotmelt verklebt die Garne miteinander. Um möglichst große seitliche Belastungen aushalten zu können, muss das Hotmelt in die Einzelfilamente der Garne eindringen und sie untereinander verkleben. Die Hotmelts müssen, um in Spannbändern verwendbar zu sein, einige Kriterien erfüllen. Es ist wichtig, dass das Hotmelt mehrmals schmelzen und erstarren kann, ohne dass sich die Eigenschaften groß verändern. Diese Wiederverwertbarkeit ist notwendig, da die Bänder vollständig mit Kleber umhüllt werden, anschließend der überschüssige Kleber in einer Wanne aufgefangen und wieder in den Heizzyklus gegeben wird. Durch diese Wiederverwertbarkeit reduzieren sich die Abfallmengen erheblich. Ein weiteres Kriterium, ist dass die Verarbeitungstemperatur der Hotmelts mit den Produktionsschienen erreicht werden kann. Da die Spannbänder nicht nur unter klimatisierten Bedingungen, sondern auch im Außenbereich angewandt werden, muss eine thermische Stabilität im Bereich der Umgebungstemperaturen (von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ an kalten Wintertagen bis ungefähr $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Sommer in der Sonne) gewährleistet sein. Möglichst homogen verteilte Eigenschaften erleichtern die Verarbeitung.

In Tabelle 3 und Tabelle 4 sind die Mittelwerte der aus den DSC-Messungen bestimmten Umwandlungstemperaturen dargestellt. Es fällt auf, dass die Hotmelts von Abifor und das Hotmelt 2971 eine niedrige Kristallisationstemperatur aufweisen.

Der Schmelzvorgang beginnt bei den PCL-Varianten von Abifor jeweils knapp über $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, das Hotmelt 2971 weist sogar eine Kristallisationstemperatur von unter $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Dennoch eignet sich das bisher verwendete EVA-Hotmelt Hotmelt 2971 im Gegensatz zu den Schmelzklebern aus PCL, da PCL einen vergleichsweise schmalen Schmelzbereich aufweist und bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ vollständig geschmolzen ist. Damit liegt der Schmelzpunkt zwischen den in der Literatur zu findenden Schmelzpunkten für PCLs von $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ [15] bzw. $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16].

Das EVA-Hotmelt weist einen sehr breiten Schmelzbereich auf, so ist es erst bei $110,4 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ vollständig geschmolzen, deshalb eignet es sich besser als die PCL-Hotmelts bei hohen Temperaturen. Der vom Hersteller angegebene Erweichungspunkt beträgt $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17], bei dieser Temperatur sind jedoch schon große Teile des Hotmelts geschmolzen, allerdings auch noch nicht alle Kristalle aufgelöst. Auch die zweite EVA-Hotmelt-Variante (PlastoMelt) hat ihre Schmelztemperatur über $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, sie liegt bei $117,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Damit liegen beide Hotmelts in dem von der Firma Paramelt angegebenen Schmelzbereich von $105\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18] für EVA-Hotmelts. Allerdings beginnt Plastomelt abweichend von dem Datenblatt, bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer schwachen endothermen Reaktion. Die frühen Reaktionen weisen auf eine breite Molmassenverteilung und eine große Zahl von Verunreinigungen in beiden Hot-

melts hin. Für die Verunreinigungen spricht, dass eine Hotmelt-Verbindung nicht nur aus dem Polymer besteht, sondern auch weitere Zusätze zum Modifizieren der Eigenschaften beinhaltet.

Das Hotmelt Ecoflex weist den höchsten Schmelzbereich auf, es ist erst bei $141,7 \pm 0,8^\circ\text{C}$ vollständig geschmolzen. Damit liegt es deutlich höher als die in dem für *Ecoflex F Bend C1200* von BASF veröffentlichtem Datenblatt gefundene Schmelztemperatur von 115°C [19]. Zur Verarbeitung müssen wahrscheinlich die Temperaturen im Prozess erhöht werden, der Einfluss der höheren Temperaturen auf die Garne ist noch nicht bekannt.

6.1.1. Kristallinität der Hotmelts

Die Kristallinität der Hotmelts lässt sich mit Hilfe von Schmelzenthalpien bei einer (berechneten) Kristallinität von 100 % nach Formel 4 berechnen. Der mittlere Kristallisationsgrad und die Standardabweichungen sind in Tabelle 7 dargestellt. Die berechnete Kristallinität der PCL-Hotmelts ist mit $\alpha \approx 80\%$ am größten, die EVA-Hotmelts weisen zueinander ähnliche Kristallisationsgrade von $\alpha \approx 18\%$ und Ecoflex den kleinsten Kristallisationsgrad $\alpha \approx 11\%$ auf.

Da jedoch nicht bekannt ist, welche Co-Polymere und Zusätze in den einzelnen Schmelzklebern verwendet werden, handelt es sich bei den Angaben nur um grobe Richtwerte. Für Ecoflex dürfte die Abweichung am größten sein, da die Schmelzenthalpie von 100 % kristallisiertem Polyethylenterephthalat (PET) stammt. Bei Ecoflex handelt es sich um Butandiol-Terephthalsäure-Adipinsäure (BTA)-Copolymer. Für dieses konnte kein Literaturwert gefunden werden, weshalb die Schmelzenthalpie des häufigeren Polyesters PET zur Berechnung verwendet wurde.

6.2. Eignung der Garne für die Projektziele

Die Garne sorgen in den Spannbändern für die Zugfestigkeit (in Faserrichtung). Für eine sichere Verpackung sollten die Spannbänder an von dem verpackten Objekt ausgeübten Kräfte angepasst sein.

Die Viskosegarne weisen ungefähr 58 % der maximalen Zugkraft der Polyethylengarne auf. Für ein Spannband mit der gleichen Reisskraft sind sie dennoch potentiell geeignet. Die Reisskraft kann durch die Anzahl der Fäden im Band beeinflusst werden. Wie der Vergleich des Polyester Spannbands mit dem Polyester garn zeigt, gehen die Maximalkräfte additiv in das Band ein. Das Band hätte aufgrund der sich gleichzeitig vergrößernden Querschnittsfläche jedoch immer eine kleinere Zugfestigkeit.

Das größere Problem könnte darstellen, dass die Viskosegarne etwa 25 % ihrer maximalen Zugkraft einbüßen, wenn sie nass sind. Bei einer der Witterung ausgesetzten Anwendung, müsste beachtet werden, dass die Reisskraft durch Regen oder Luftfeuchtigkeit sinken könnte. Wie stark dieser Effekt im fertigen Spannband

ist muss noch untersucht werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass die Reißkraft im Spannband weniger stark sinkt, da durch das in die Filamente eindringende Hotmelt Wasser von der Viskose schwerer aufgenommen werden kann. EVA-Hotmelt würde die Garne gegen flüssiges Wasser abschirmen, ist aber für gasförmiges Wasser durchlässig. Die Wasserdampfdurchlässigkeit von EVA beträgt $4,5 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \text{h}^{-1})^{-1}$ [20].

Welchen Einfluss die unterschiedlichen Oberflächen der Polyester und Viskosegarne auf die Haftung des Klebers haben, muss weiter untersucht werden. Durch die dünneren Filamente haben die glatten Viskosegarne eine größere Oberfläche, an der das Hotmelt haften kann, als die rauerer PE-Garne.

6.3. Zusammenfassung

Durch die Messungen mussten die beiden biologisch abbaubaren PCL-Hotmelts ausgeschlossen werden, da der Schmelzbereich für eine Anwendung bei hohen Umgebungstemperaturen nicht geeignet ist. Mit Ecoflex und den Viskosegarnen von Cordenka wurden erste vielversprechende Garn- und Hotmeltkomponenten zur Produktion biobasierter Spannbänder gefunden. Noch nicht geklärt sind die Qualität der Verklebung beider Komponenten und die Problematik der mit Feuchtigkeit der Garne sinkenden Bruchkraft.

6.4. Ausblick

Mit den beiden verbliebenen biobasierten Komponenten werden erste Laborversuche vorgenommen. Dabei sind Mischprodukte aus biobasiertem bzw. biologisch abbaubarem Werkstoff mit den herkömmlichen Werkstoffen, sowie beide Reinformen geplant. Mit den im Laborversuch hergestellten Spannbänder soll die Zugfestigkeit, die Wasseraufnahme und die mit ihr einhergehende Änderung der mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

Liefert die Produktion im Labor zufriedenstellende Ergebnisse, werden die Versuche mit biologisch abbaubaren Komponenten auf den Prozess im Unternehmen übertragen.

Außerdem sollen weitere potentiell geeignete biobasierte Hotmelt- und Garnsysteme analysiert werden.

7. Literatur

- [1] TIEKE, Bernd: *Makromolekulare Chemie*. John Wiley and Sons, 2014. – ISBN 978-3-527-68353-6. – ProQuest Ebook Central, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/subgoettingen/detail.action?docID=1734314>
- [2] BORMUTH, André: *Untersuchung der Polymerdynamik in Abhängigkeit von Kettenlänge, Temperatur und Druck mit Hilfe von Molekulardynamik Simulationen*, TU-Darmstadt, Diss., 2012. – http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/3265/1/Dissertation_Bormuth_onlineversion.pdf
- [3] WUNDERLICH, Bernhard: *Thermal Analysis of Polymeric Materials* -. 2005. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer Science and Business Media, 2005. – ISBN 978-3-540-23629-0
- [4] LECHNER, M. D. ; GEHRKE, Klaus ; NORDMEIER, Eckhard H.: *Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 5. Aufl. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 2014. – ISBN 978-3-642-41769-6
- [5] SCHUBNELL, Dr. M.: *Bestimmung der Kristallinität bei Polymeren aus DSC- Messungen*. Website, 2001. – https://de.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Simple/0/polymere_kristallinitaetdsctausercom13ds1213.pdf Zugriff am 03.07.17
- [6] BROGLY, M. ; NARDIN, M. ; SCHULTZ, J.: Effect of vinylacetate content on crystallinity and second order transitions in ethylene-vinylacetate copolymers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 64 (1997), 6, Nr. 10, 1903–1912. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970606\)64:10<1903::AID-APP4>3.0.CO;2-M](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970606)64:10<1903::AID-APP4>3.0.CO;2-M). – DOI 10.1002/(SICI)1097-4628(19970606)64:10<1903::AID-APP4>3.0.CO;2-M. – ISSN 1097-4628
- [7] WEISSBACH ; DAHMS ; JAROSCHEK: *Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. 18. Aufl. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 2012. – ISBN 978-3-6-58-03-9
- [8] DIN EN ISO 1421:2017-03: *Mit Kautschuk oder Kunststoff beschichtete Textilien – Bestimmung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung (ISO 1421:2016); Deutsche Fassung EN ISO 1421:2016*. NORM,
- [9] ROLAND.CHEM - WIKIPEDIA NUTZER: *Ethylen-Vinylacetat-Copolymer*. Website, 2016. – <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ethylen-Vinylacetat.svg> Zugriff am 03.07.17

- [10] BENEDICT, Christine V. ; CAMERON, J. A. ; HUANG, Samuel J.: Polycaprolactone degradation by mixed and pure cultures of bacteria and a yeast. In: *Journal of Applied Polymer Science* 28 (1983), Nr. 1, 335–342. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1983.070280129>. – DOI 10.1002/app.1983.070280129. – ISSN 1097–4628
- [11] SEILNACHT, T.: *Kunststoffe und Umwelt*
- [12] TAYLOR AND FRANCIS GROUP: *Polymers: A Properties Database*. 2017
- [13] JOSEPH D. MENCZEL, R. Bruce P.: *Thermal Analysis of Polymers - Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, 2009. – ISBN 987–0–471–76917–0
- [14] FRICK, Achim ; STERN, Claudia: *DSC-Prüfung in der Anwendung* -. M : Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2006. – ISBN 978—3–4–46–43–6
- [15] CASERI, Walter: *Poly(ϵ -caprolactone)*. Website, . – <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03123> Zugriff am 05.07.17
- [16] CHEMIE.DE: *Polycaprolacton*. Website, . – <http://www.chemie.de/lexikon/Polycaprolacton.htm> Zugriff am 05.07.17
- [17] FAN-PAK POLSKA (Hrsg.): *Technical data sheet-HM 8062*. Poznan: FAN-PAK Polska
- [18] PARAMELT BV (Hrsg.): *Technical data sheet-Plastomelt 9567*. 1. RJ Heerhugowaard, NL: Paramelt BV, 11 2014. – paramelt.com
- [19] MATERIALDATACENTER: *Ecoflex F Blend C1200*. Ludwigshafen: BASF. – created: 02.07.2017 Source: www.materialdatacenter.com
- [20] REICHELT CHEMIETECHNIK GMBH + CO.: *Ethylenvinylacetat*. Website, . – <http://www.rowak.ch/de/glossar/ethylenvinylacetat.php?filetype=pdf> Zugriff am 05.07.17
- [21] LENDLEIN, A. ; MALSCH, G. ; KOSMELLA, H.J. ; KAMUSEWITZ, H. ; KELCH, S. ; SCHARNAGL, N.: *Verfahren zur Herstellung eines alternierenden Multiblockcopolymers mit Formgedächtnis*. <https://www.google.com/patents/W02008068072A1?c1=de>. Version: Juni 12 2008. – WO Patent App. PCT/EP2007/059,583

A. Anhang

Tabellen

Tabelle 1: Einwaage der Proben für die DSC-Messung. Gewogen wurden der leere Aluminiumtiegel, das in den Tiegel gegebene Hotmelt und der verschlossene Tiegel vor und nach der DSC-Messung. Der Fehler der Messungen ist auf der Waage mit $\sigma = 0,01$ mg angegeben.

Probe	Masse in mg			
	Tiegel	Hotmelt	ges, vor	ges, nach
Referenz I	38,96	0,00	38,96	38,96
Referenz II	39,17	0,00	39,17	39,17
PM_002	39,26	5,01	44,28	44,27
PM_003	39,39	6,12	45,51	44,21
PM_004	39,89	4,76	44,65	44,62
PM_005	39,55	5,20	44,77	44,74
HM_001	39,15	5,43	44,59	44,61
HM_002	39,00	5,13	44,12	44,10
HM_003	39,50	4,89	44,39	44,75
HM_004	39,65	5,10	44,75	45,06
A1637_001	39,29	5,88	45,17	45,12
A1637_002	39,74	5,13	44,89	44,87
A1637_003	39,61	5,27	44,90	44,88
A1637_004	39,45	4,96	44,40	44,38
A1639_001	39,12	7,00	46,12	46,10
A1639_002	39,59	5,16	44,76	44,75
A1639_003	39,89	5,17	45,05	45,06
A1639_004	39,54	5,16	44,72	44,67
EF_001	39,11	5,90	45,01	44,99
EF_002	39,90	5,32	44,81	44,78
EF_003	39,86	5,76	45,40	45,37
EF_004	39,44	5,75	44,80	44,79

Tabelle 2: Temperaturprogramm der DSC-Messungen. Die T_1 ist die Starttemperatur des jeweiligen Abschnitts, T_2 die Endtemperatur, h ist die Heizrate, mit der die Temperatur sich zwischen diesen Temperaturen ändert.

Abschnitt	T_1	T_2	$h[\text{Kmin}^{-1}]$	Dauer [min]
1	-30	100	10	13
2	100	100	0	5
3	100	180	10	8
4	180	180	0	5
5	180	-30	10	21
6	-30	-30	0	5
7	-30	180	10	21
8	180	180	0	5
9	180	-30	10	21

Tabelle 3: Mittelwerte und Standardabweichung der beim Aufheizen bestimmten Umwandlungstemperaturen und Schmelzenthalpien

Polymer	Probe	Schmelzbereich			
		$T_k[^\circ\text{C}]$	$T_m[^\circ\text{C}]$	Peak [°C]	$\Delta H_m[\text{J}\cdot\text{g}^{-1}]$
PlastoMelt	Mittelwert	110,38	117,9	113,83	-54
	Stdw	0,05	0,2	0,05	4
Hotmelt2971	Mittelwert	47	110,4	67,7	-50
	Stdw	5	0,5	0,1	10,
Abifor-1637	Mittelwert	52,8	60,1	56,6	-66
	Stdw	0,3	0,3	0,2	8
Abifor-1639	Mittelwert	52,0	60,0	56,48	-62
	Stdw	0,5	0,8	0,1	7
Ecoflex	Mittelwert	97	141,7	124	-16
	Stdw	3	0,8	1	1,1

Tabelle 4: Mittelwerte und Standardabweichung der beim Abkühlen bestimmten Umwandlungstemperaturen und Kristallisationsenthalpien

Polymer	Probe	Kristallisationsbereich			
		$T_{k,end}^{\downarrow} [^{\circ}\text{C}]$	$T_k^{\downarrow} [^{\circ}\text{C}]$	$\text{Peak}^{\downarrow} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta H_k [\text{J}\cdot\text{g}^{-1}]$
PlastoMelt	Mittelwert	97,2	102,6	99,70	49
	Stdw	0,3	0,3	0,09	6
Hotmelt2971	Mittelwert	41	94	60,0	49
	Stdw	3	6	0,3	3
Abifor-1637	Mittelwert	25	34,4	30,4	58
	Stdw	1,1	0,3	0,6	5
Abifor-1639	Mittelwert	20	31	26	56
	Stdw	1,1	1,1	2	3
Ecoflex	Mittelwert	36,8	80	66	18
	Stdw	0,5	30	2	5

Tabelle 5: Aus den Daten bestimmte Umwandlungstemperaturen und die aus der Integration über die von der Basislinie abweichende Fläche bestimmten Umwandlungsenthalpien. Ausgewertet mit *Netzsch Thermal Analysis*.

Polymer	Probe	Schmelzbereich			
		T_k [°C]	T_m [°C]	Peak [°C]	ΔH_m [J·g ⁻¹]
PlastoMelt	Datenblatt	105	120		
	PM_002	110,4	117,7	113,8	-54,40
	PM_003	110,3	118,0	113,8	-48,72
	PM_004	110,4	118,0	113,8	-57,37
	PM_005	110,4	118,0	113,9	-56,26
Hotmelt2971	Datenblatt			95	
	HM_001	42,7	110,9	67,7	-63,25
	HM_002	43,2	109,8	67,7	-59,73
	HM_003	51,3	110,5	67,6	-42,67
	HM_004	51,4	110,5	67,8	-45,78
Abifor					
	1637_001	52,8	59,8	56,7	-71,95
	1637_002	52,5	60,1	56,8	-58,49
	1637_003	53,0	60,3	56,5	-60,53
	1637_004	52,8	60,1	56,4	-71,53
	1639_001	51,4	60,2	56,6	-68,01
	1639_002	52,3	59,1	56,4	-52,09
	1639_003	51,8	60,9	56,4	-63,06
	1639_004	52,3	59,9	56,5	-64,57
Ecoflex					
	EF_001	93,9	141,4	123,7	-15,66
	EF_002	98,9	142,7	125,1	-15,29
	EF_003	95,6	141,3	123,0	-17,20
	EF_004	99,3	141,2	123,4	-14,75

Tabelle 6: Aus den Daten bestimmte Umwandlungstemperaturen und die aus der Integration über die von der Basislinie abweichende Fläche bestimmten Umwandlungsenthalpien. Ausgewertet mit *Netzsch Thermal Analysis*.

Polymer	Probe	Kristallisationsbereich			
		$T_{k,end}^{\downarrow} [^{\circ}\text{C}]$	$T_k^{\downarrow} [^{\circ}\text{C}]$	Peak $^{\downarrow} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta H_k [\text{J}\cdot\text{g}^{-1}]$
PlastoMelt					
	PM_002	97,4	102,6	99,7	53,05
	PM_003	96,9	102,7	99,7	40,18
	PM_004	97,4	102,8	99,8	52,30
	PM_005	97,0	102,3	99,6	48,79
Hotmelt2971					
	HM_001	39,5	94,2	60,0	50,73
	HM_002	39,8	94,5	60,0	50,95
	HM_003	39,4	100,0	59,6	49,45
	HM_004	43,7	86,9	60,3	45,28
Abifor					
	1637_001	26,1	34,4	30,8	58,58
	1637_002	23,9	34,7	29,7	52,24
	1637_003	25,2	34,2	30,4	62,70
	1637_004	26,3	34,2	30,8	57,97
	1639_001	19,4	29,9	24,7	56,65
	1639_002	19,8	31,8	27,3	52,38
	1639_003	19,4	31,5	25,2	56,66
	1639_004	21,6	32,4	27,3	56,94
Ecoflex					
	EF_001	36,9	82,9	67,1	12,18
	EF_002	36,2	45,5	67,0	19,04
	EF_003	37,3	77,0	65,0	21,96
	EF_004	36,8	113,2	65,0	20,65

Tabelle 7: Kristallinität (α) der einzelnen Hotmelts, berechnet nach Formel 4 mit den Literaturwerten für EVA: $\Delta H_{m,100} = 293 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [6]; PCL: $\Delta H_{m,100} = 293 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [21] und PET= $\Delta H_{m,100} = 293 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [5].

Polymer	Probe	$\Delta H_m [\text{J}\cdot\text{g}^{-1}]$	$\Delta H_{m,100} [\text{J}\cdot\text{g}^{-1}]$	$\alpha [\%]$
PlastoMelt	Mittelwert	-54	293	18,5
	Stdw	4	293	1,4
Hotmelt2971	Mittelwert	-50	293	18,0
	Stdw	11	293	3,5
Abifor-1637	Mittelwert	-66	78,7	83,4
	Stdw	8	78,7	9,0
Abifor-1639	Mittelwert	-62	78,7	78,7
	Stdw	7	78,7	8,8
Ecoflex	Mittelwert	-16	140	11,2
	Stdw	1,1	140	0,76
Abkühlen:				
PlastoMelt	Mittelwert	49	293	16,6
	Stdw	6	293	2,1
Hotmelt2971	Mittelwert	49	293	16,8
	Stdw	3	293	0,9
Abifor-1637	Mittelwert	58	78,7	73,5
	Stdw	5	78,7	5,5
Abifor-1639	Mittelwert	56	78,7	70,7
	Stdw	3	78,7	2,8
Ecoflex	Mittelwert	18	140	13,2
	Stdw	5	140	3,2

Abbildungen

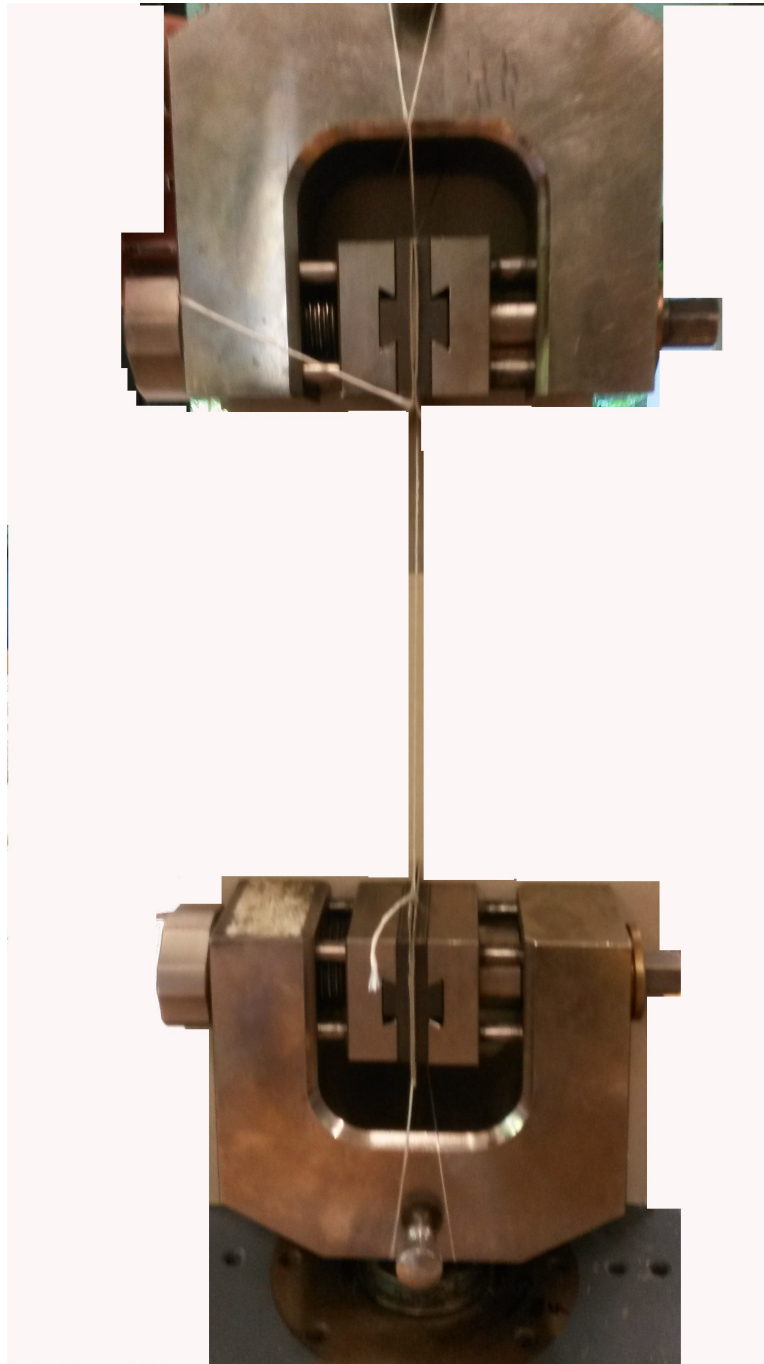


Abbildung i: Zugversuch an einem Einzelgarn, die untere Klemme steht, die obere hängt am Kraftarm und wird nach oben gezogen. Zur besseren Sichtbarkeit des Fadens wurde der Hintergrund größtenteils aus der Aufnahme gelöscht.

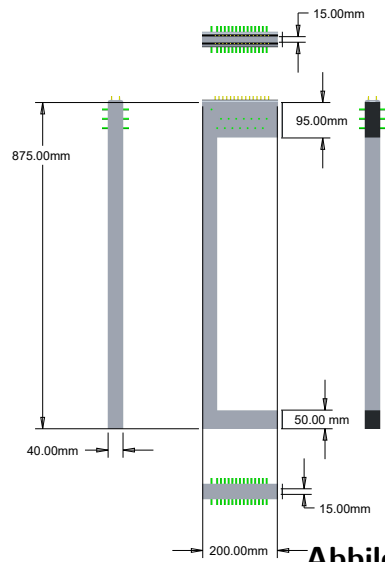


Abbildung ii: Zeichnung der geplanten Spannvorrichtung. Die Fäden sollen mit der unteren schwarz dargestellten Platte fest fixiert werden, parallel nebeneinanderliegend zu der in oberen Frontseite des C-Profils geführt werden. Dort sollen sie von der zweiten schwarzen Platte befestigt, jedoch die Fadenspannungen der einzelnen Fäden durch aufwickeln auf die grünen Stäbe angepasst werden. Beim Eintauchen sollen die Fäden parallel nebeneinanderliegend in den Kleber getaucht werden.

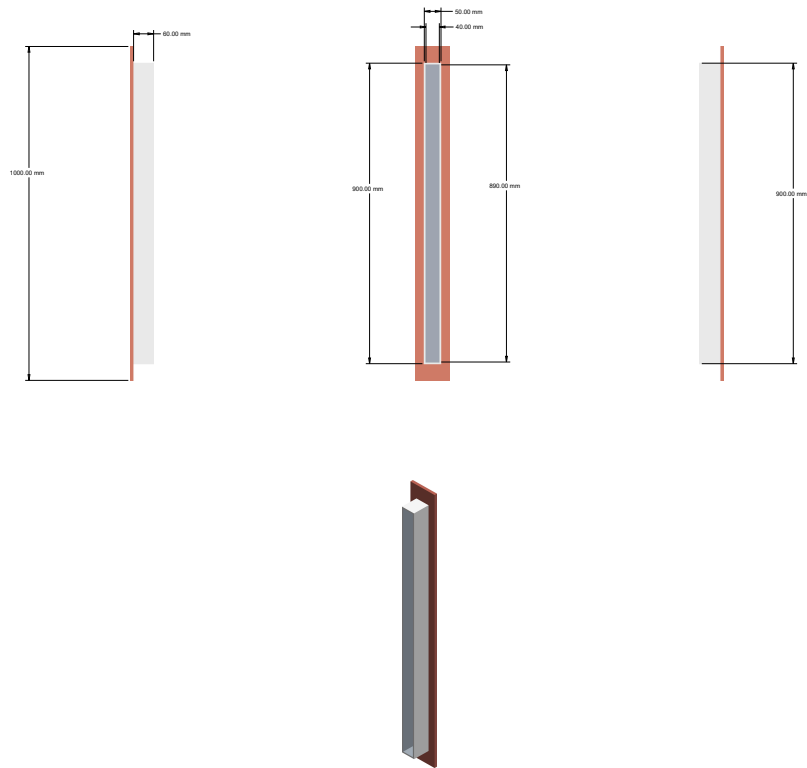


Abbildung iii: Wanne für den Versuchsaufbau, positioniert auf einer Metalplatte (kupferfarben) zur besseren Wärmeverteilung bei Beheizen mit Heizplatten.

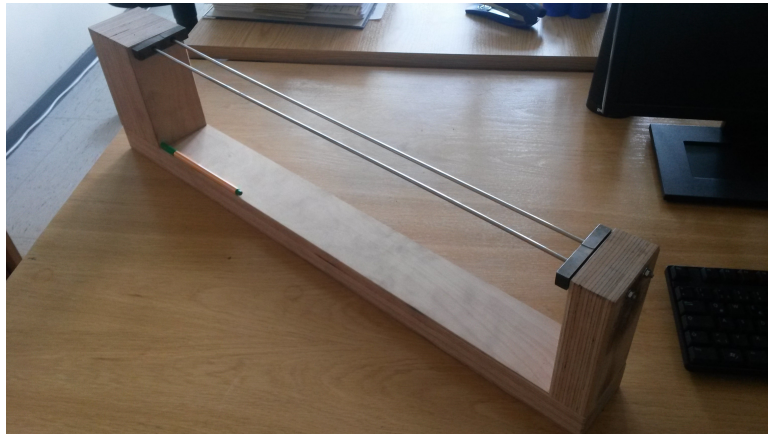


Abbildung iv: Die Spannvorrichtung der Garne für den Laborversuch, noch ohne die Flügelschrauben und Kämmе zur Führung der Garne.

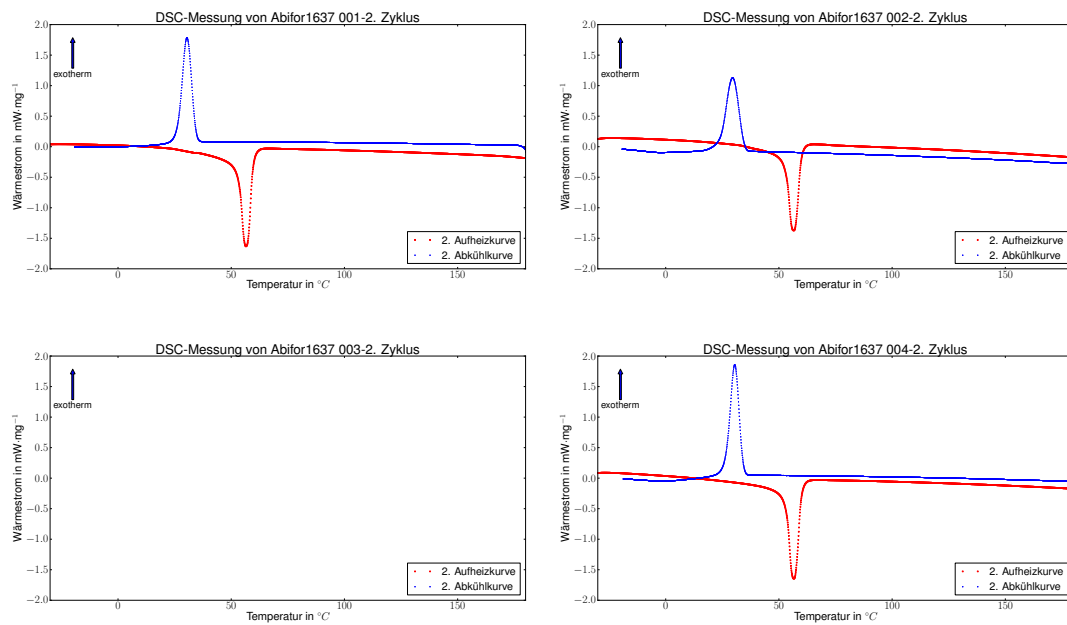


Abbildung v: Vergleich der DSC- Messungen von Abifor 1637

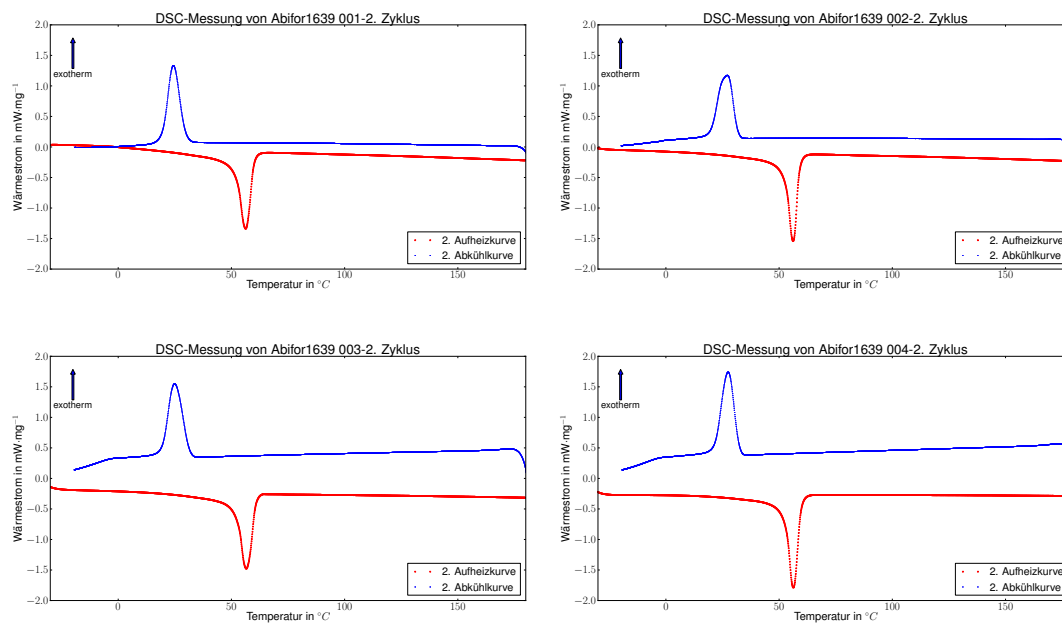


Abbildung vi: Vergleich der DSC- Messungen von Abifor 1639

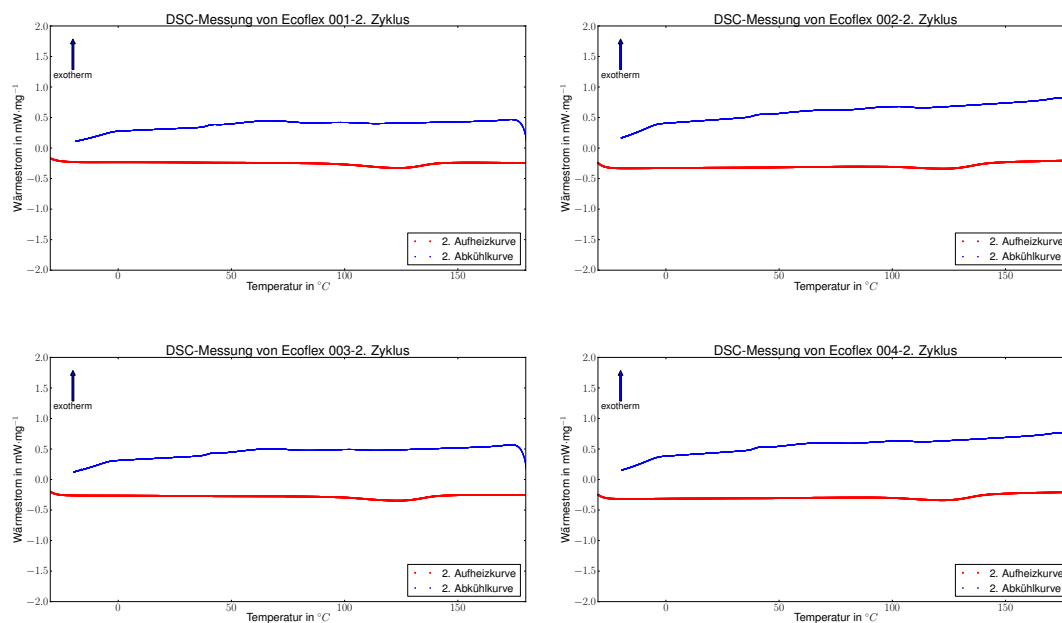


Abbildung vii: Vergleich der DSC- Messungen von Ecoflex

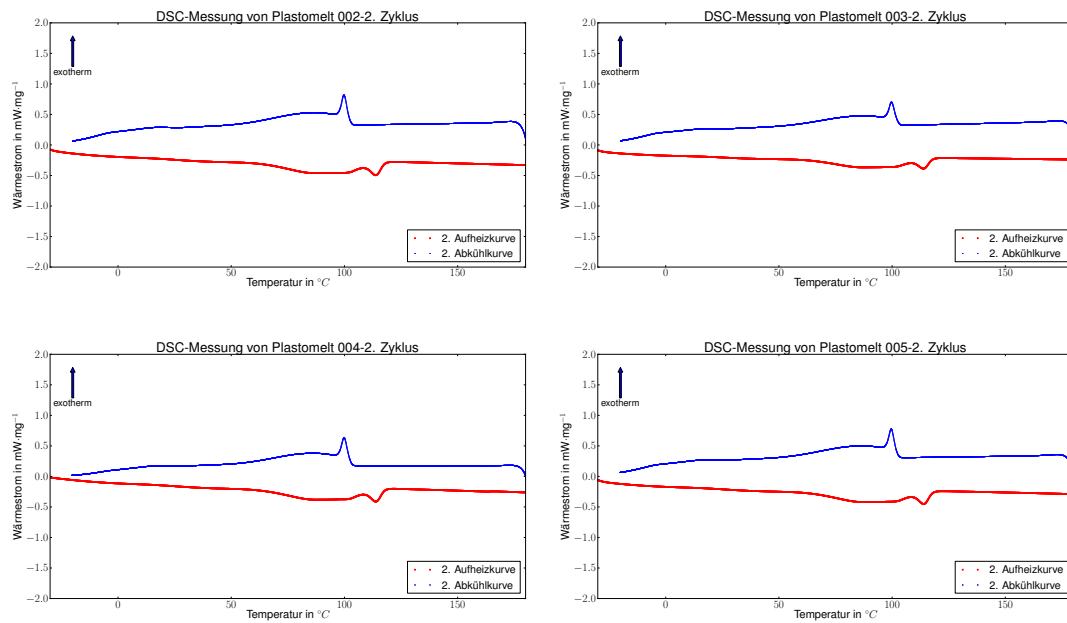


Abbildung viii: Vergleich der DSC- Messungen von Plastomelt

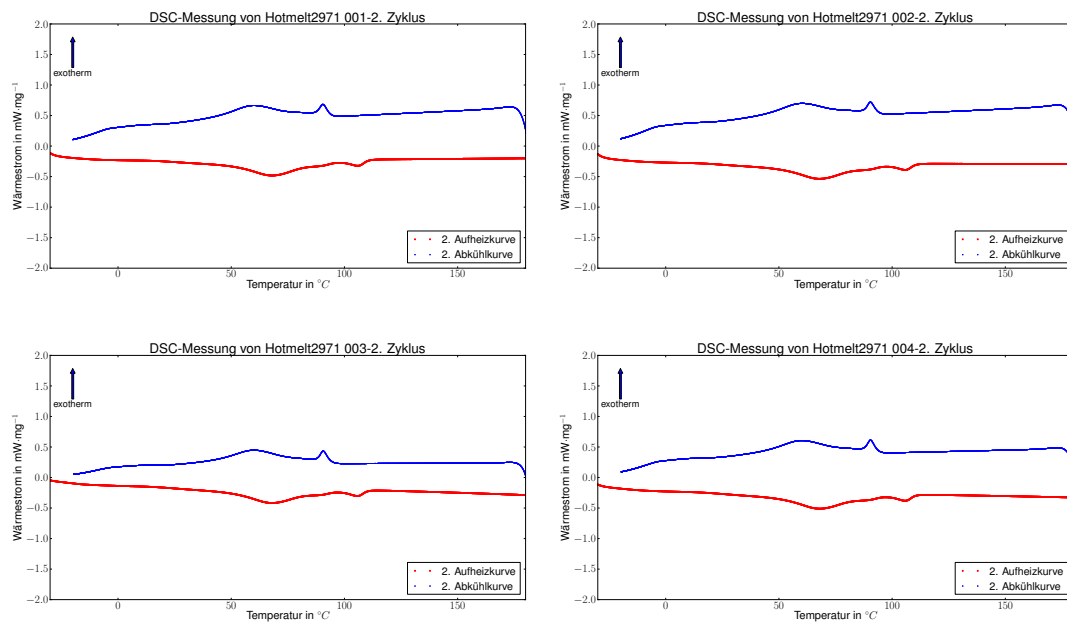


Abbildung ix: Vergleich der DSC- Messungen von Hotmelt 2971

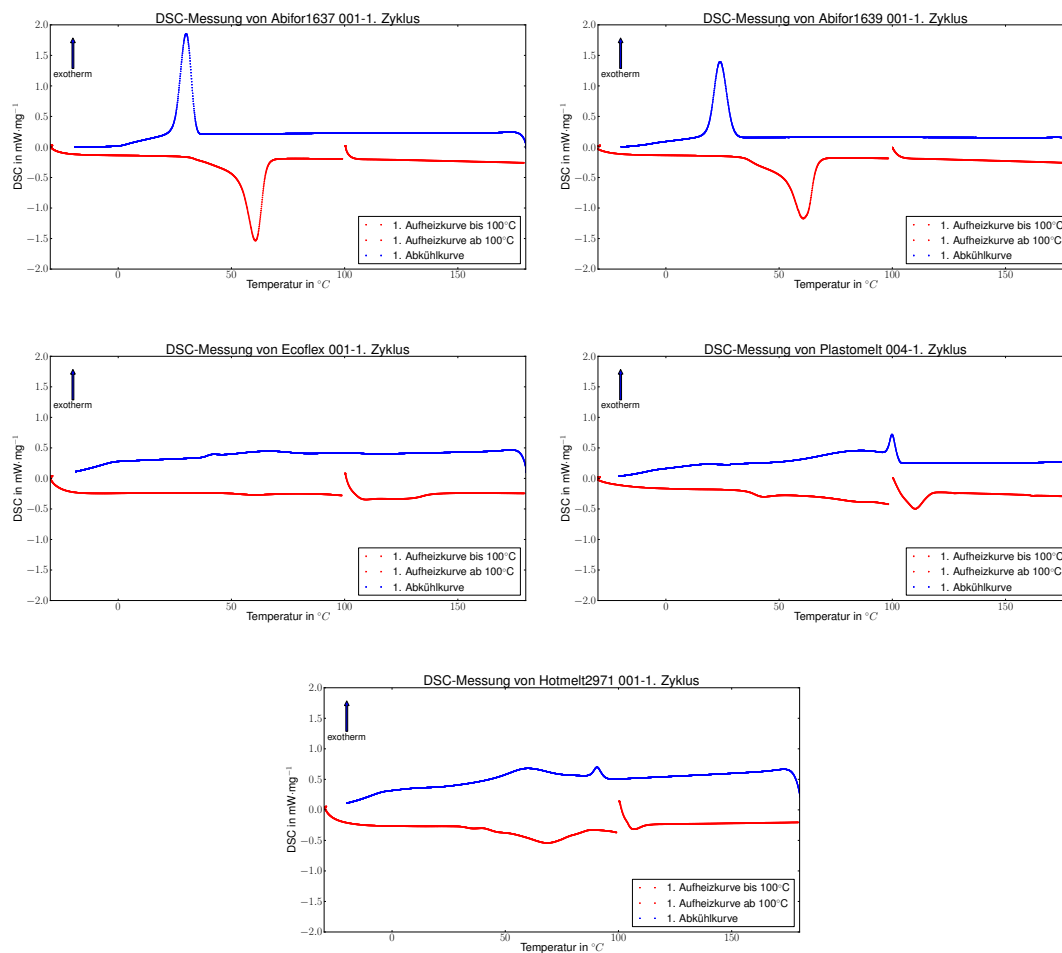


Abbildung x: Erste Messzyklen der DSC-Messungen. 1. Reihe: Hotmelts von Abifor, 1637 und 1639. 2. Reihe: Ecoflex und Plastomelt. 3. Reihe: Hotmelt 2971

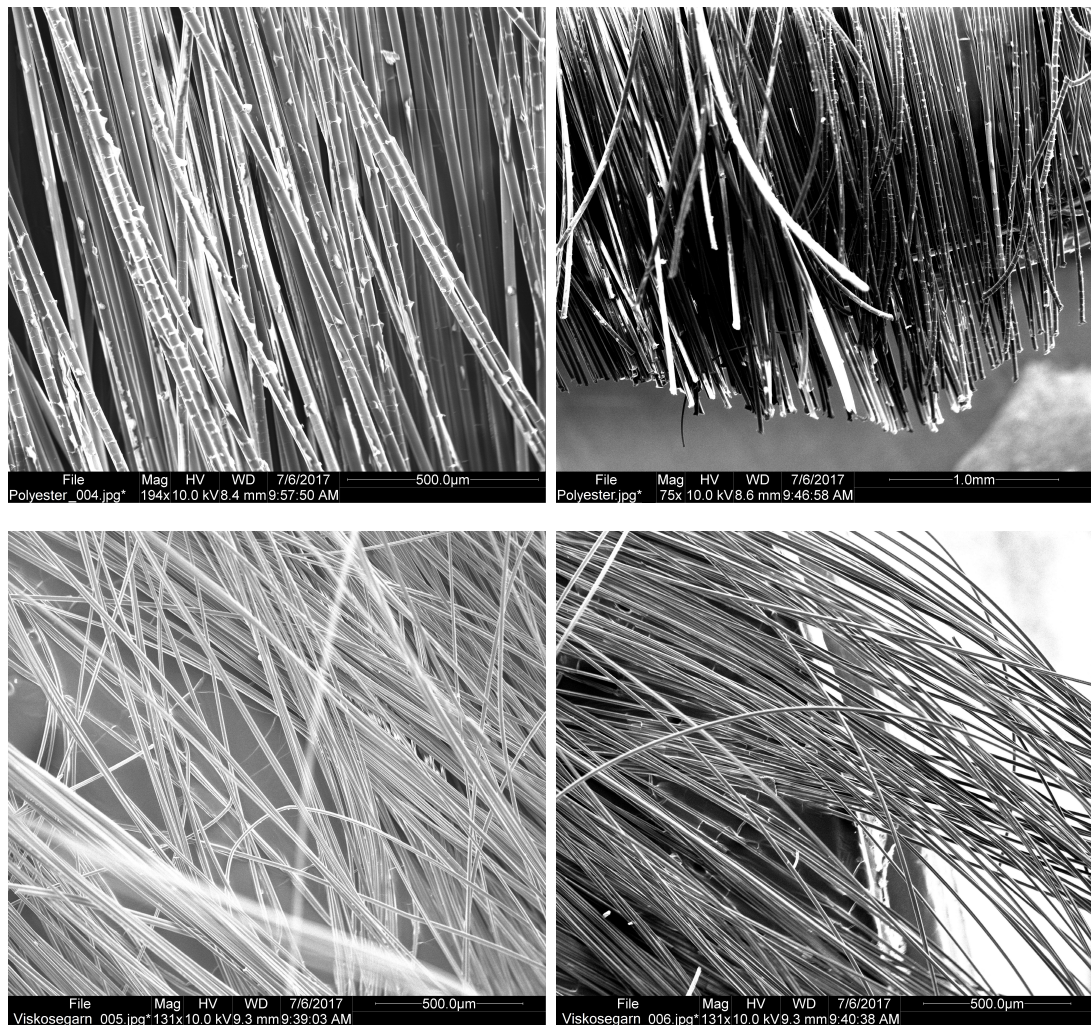


Abbildung xi: Vergleich der Übersichts-REM-Aufnahmen der Garnfilamente. In der oberen Reihe sind Aufnahmen der Polyestergarne, in der unteren Reihe Aufnahmen der Viskosegarne dargestellt

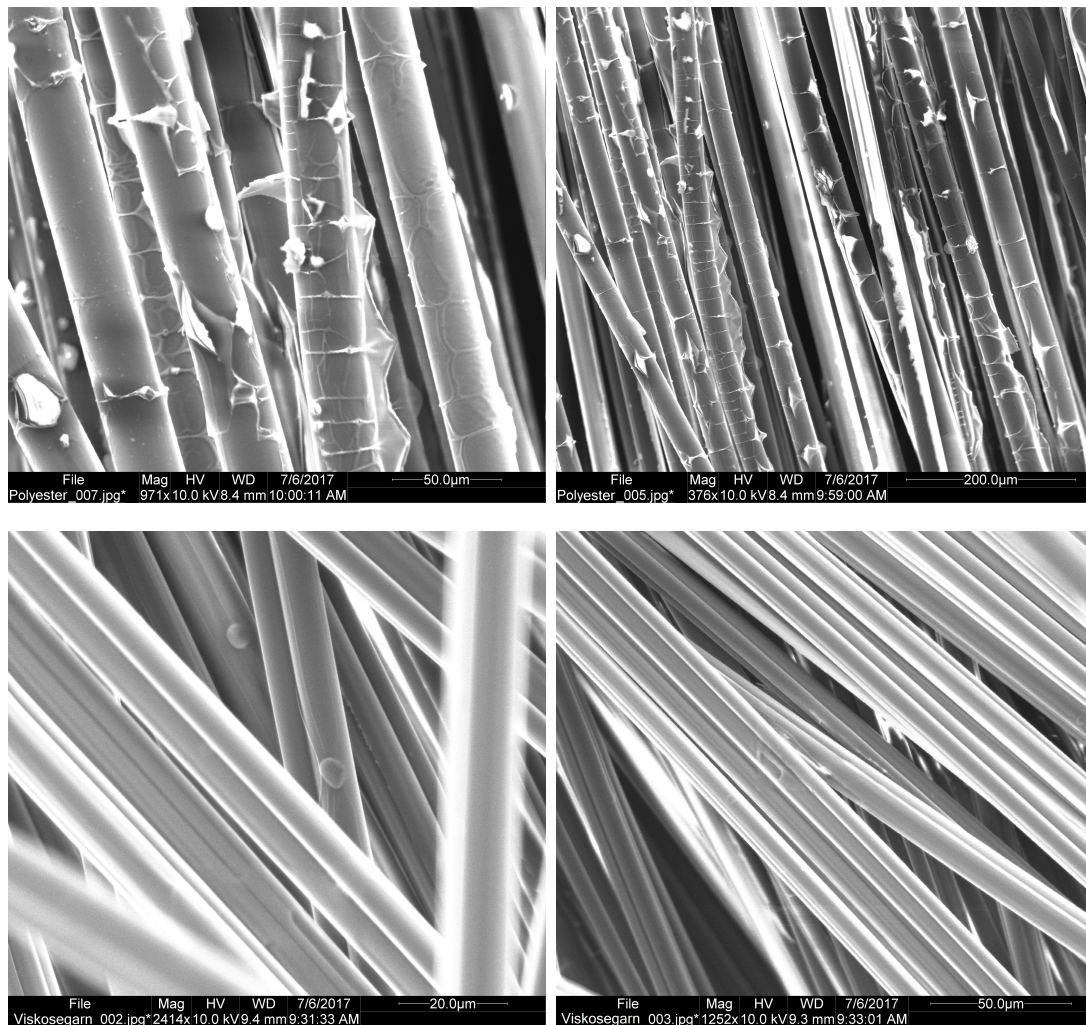


Abbildung xii: Vergleich der Detail-REM-Aufnahmen der Garnefilamente. In der oberen Reihe sind Aufnahmen der Polyestergarne, in der unteren Reihe Aufnahmen der Viskosegarne dargestellt

```
1 # Paul Ruebsamen-von Doehren
2 # Matr.Nr. 21430704
3 # Bachelorarbeit
4 # Auswerten und Plotten der DSC Kurven
5 #-----
6
7 import sys
8 import numpy as np
9 import matplotlib as mpl
10 import matplotlib.pyplot as plt
11 from matplotlib.pyplot import *
12 import matplotlib.gridspec as gridspec
13 from scipy.optimize import curve_fit
14
15 from numpy import sin, cos, tan, arcsin, arccos, arctan, \
16     arctan2, cosh, sinh, tanh, \
17     exp, log, log10, sqrt, \
18     nan, pi, array, arange, linspace, \
19     logspace
20
21 from matplotlib.pyplot import plot, show
22
23 # Aller Text im Plot wird mit TeX gerendert:
24 plt.rc('text', usetex=True)
25 # Schriftart
26 plt.rc('font', family='sans-serif')
27 # Schriftgroesse
28 basesize=24
29 plt.rc('font', size=basesize)
30
31 #-----
32 #Daten Einlesen
33 #-----
34
35 def datei_einlesen(datei=None):
36     if datei!=None:
37         data=open(datei, 'r'). read()
38         data = [i.split(';') for i in data.splitlines()] \
39             if i.startswith('#')!=1] #Spalten sind mit Simikola getrennt,
40                                     #mit '#' sind Kommentare versehen
41         data=np.array(data)
42         data=data.astype(float)
43
44     else:
45         data=None
46     return data
47
48 #-----
49 #Daten plotten
50 #-----
51
52 def plot_datei(Material,Probe,Zahl=None,Zyklus=5):
53     #Hotmelt und Probennummer werden uebergeben, zusaetzlich kann mit
54     #Zahl das Segment angegeben werden, durch Wahl eines Zykluses
55     #werden alle Proben aus dem Zyklus geplottet
56     if Zyklus==1:
57         fig1 = plt.figure(figsize=(16,9))
58         gs = gridspec.GridSpec(3, 3) \
59             #nach http://matplotlib.org/users/gridspec.html
60         ax1 = plt.subplot(gs[0:3,:])
61         ax1.plot(Temp[Material][Probe][Ab[0]:Ab[1]],\
62             -DSC[Material][Probe][Ab[0]:Ab[1]],\
63             'lr',label='1. Aufheizkurve bis 100$^{\\circ}$C',markersize=4)
64         ax1.plot(Temp[Material][Probe][Ab[2]:Ab[3]],\
65             -DSC[Material][Probe][Ab[2]:Ab[3]],\
66             '2r',label='1. Aufheizkurve ab 100$^{\\circ}$C',markersize=4)
67         ax1.plot(Temp[Material][Probe][Ab[4]:Ab[5]],\
68             -DSC[Material][Probe][Ab[4]:Ab[5]],\
69             '.b',label='1. Abk'r\'\'uhlkurve',markersize=4)
70         ax1.set_title('DSC-Messung von {} {}-1. Zyklus'.format\
```

```

70     (hotmelt[Material], nummer[Probe+Zahl]))
71     ax1.set_xlabel('Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$ ')
72     ax1.set_ylabel('Wärme in  $\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$ ') # für tex
73     ax1.set_xlim(-30,180)
74     ax1.set_ylim(-2,2)
75     ax1.annotate("exotherm",
76                 xy=(-20,1.8), xycoords='data',
77                 xytext=(-20, 1.2), textcoords='data',
78                 size=20, va="center", ha="center",
79                 arrowprops=dict(arrowstyle="simple"),
80                 )
81     ax1.legend(prop={'size':basesize-1}, loc=4).draggable()
82     fig1.tight_layout()
83     fig1.savefig('DSC{}_Zyklus1.pdf'.format(hotmelt[Material]\
84         , nummer[Probe+Zahl]))
85     print 'DSC{}_Zyklus1.pdf wurde gespeichert.'.format(hotmelt\
86         [Material], nummer[Probe+Zahl]) #Ausgabe zur Ueberpruefung
87     #show()
88     return
89
90 if Zyklus==2: #identisch:Speichern mit Zyklus2
91     fig2 = plt.figure(figsize=(16,9))
92     gs = gridspec.GridSpec(3, 3) \
93         #nach http://matplotlib.org/users/gridspec.html
94     ax2 = plt.subplot(gs[0:3,:])
95     ax2.plot(Temp[Material][Probe][Ab[6]:Ab[7]], \
96             -DSC[Material][Probe][Ab[6]:Ab[7]], 'xr', \
97             label='2. Aufheizkurve', markersize=3)
98     ax2.plot(Temp[Material][Probe][Ab[8]:Ab[9]], \
99             -DSC[Material][Probe][Ab[8]:Ab[9]], '.b', \
100            label='2. Abkühlkurve', markersize=3)
101     ax2.set_title('DSC-Messung von {} {}-2. Zyklus'.format(\
102         hotmelt[Material], nummer[Probe+Zahl]))
103     ax2.set_xlabel('Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$ ')
104     ax2.set_ylabel('Wärme in  $\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$ ')
105     ax2.set_xlim(-30,180)
106     ax2.set_ylim(-2,2)
107     ax2.annotate("exotherm",
108                 xy=(-20,1.8), xycoords='data',
109                 xytext=(-20, 1.2), textcoords='data',
110                 size=20, va="center", ha="center",
111                 arrowprops=dict(arrowstyle="simple"),
112                 )
113     ax2.legend(prop={'size':basesize-1}, loc=4).draggable()
114     fig2.tight_layout()
115     fig2.savefig('DSC{}_Zyklus2.pdf'.format(hotmelt[Material]\
116         , nummer[Probe+Zahl]))
117     print 'DSC{}_Zyklus2.pdf wurde gespeichert.'.format(hotmelt\
118         [Material], nummer[Probe+Zahl])
119     #show()
120     return
121 else: #Beim Plotten u speichern wird das Segment angegeben
122     fig3 = plt.figure(figsize=(16,9))
123     gs = gridspec.GridSpec(3, 3)
124     #nach http://matplotlib.org/users/gridspec.html
125     ax3 = plt.subplot(gs[0:3,:])
126     ax3.plot(Temp[Material][Probe][Ab[Zahl-1]:Ab[Zahl]], \
127             -DSC[Material][Probe][Ab[Zahl-1]:Ab[Zahl]], 'xr', label=\
128             'DSC-Kurve', markersize=3)
129     ax3.set_title('DSC-Messung von {} {} {}'.format(hotmelt\
130         [Material], nummer[Probe], segment[Zahl-1]))
131     ax3.set_xlabel('Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$ ')
132     ax3.set_ylabel('Wärme in  $\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$ ')
133     ax3.set_xlim(-30,180)
134     ax3.set_ylim(-2,2)
135     ax3.annotate("exotherm",
136                 xy=(-20,1.8), xycoords='data',
137                 xytext=(-20, 1.2), textcoords='data',
138                 size=20, va="center", ha="center",

```

```
139         arrowprops=dict(arrowstyle="simple"),
140     )
141     ax3.legend(prop={'size':basesize-1}, loc=4).draggable()
142     fig3.tight_layout()
143     fig3.savefig('DSC_{ }Segment{ }.pdf'.format(hotmelt\
144     [Material], nummer[Probe],Zahl))
145     print 'Graph DSC_{ }_Segment{ }.pdf wurde erstellt.'.format\
146     (hotmelt[Material], nummer[Probe+5-Zyklus],Zahl)
147     #show()
148     return
149
150 #-----
151 #Iteration
152 #-----
153
154 def plt_iteration(Anweisung1=None, Anweisung2=None):
155     #Auswahl der zu plottenden Messungen
156     if Anweisung1==None and Anweisung2==None: # alle
157         for i in range(len(hotmelt)):
158             if i!=4:
159                 for j in range(len(nummer)-1):
160                     z=1
161                     for k in range(len(segment)):
162                         plot_datei(i,j,z)
163                         z=z+1
164             else:
165                 for j in range(len(nummer)-1):
166                     z=1
167                     for k in range(len(segment)):
168                         plot_datei(i,j,z,4)
169                         z=z+1
170         return
171     if Anweisung1!=None and Anweisung2==None: # bestimmte Segmente
172         for i in range(len(hotmelt)):
173             if i!=4:
174                 for j in range(len(nummer)-1):
175                     plot_datei(i,j,Anweisung1)
176             else:
177                 for j in range(len(nummer)-1):
178                     plot_datei(i,j,Anweisung1,4)
179         return
180     else: # Zyklus (Anweisung2)
181         for i in range(len(hotmelt)):
182             if i!=4:
183                 for j in range(len(nummer)-1):
184                     plot_datei(i,j,0,Anweisung2)
185             else:
186                 for j in range(len(nummer)-1):
187                     plot_datei(i,j,1,Anweisung2)
188         return
189
190 #-----
191 #Daten auswaehlen
192 #-----
193
194 def datei_plotten(x='alle'):
195     if x=='alle':
196         plt_iteration()
197         datei_plotten('Zyklus1')
198         datei_plotten('Zyklus2')
199         return
200     if x=='Zyklus2':
201         plt_iteration(None,2)
202         return
203     if x=='Zyklus1':
204         plt_iteration(None,1)
205         return
206     else:
```



```

208         if type(x)!=int:
209             print 'Geben Sie einen gueltigen Eindruck ein.'
210         else:
211             #print len(segment)
212             if x>0 and x<=len(segment):
213                 plt_iteration(x)
214             else:
215                 print 'Geben Sie einen gueltigen Eindruck ein.'
216     return
217
218 #Liste der verwendeten Pruefungen. Zum oeffnen der Dateien
219 print 'test1'
220 hotmelt=('Abifor1637','Abifor1639','Ecoflex','Hotmelt2971','Plastomelt')
221 nummer=('001','002','003','004','005')
222 segment=('1. Aufheizen','1.Isotherme ','1. Aufheizen','2. Isotherme',\
223 '1. Abk"uhlen','3. Isotherme','2. Aufheizen','4. Isotherme',\
224 '2.Abk"uhlen')
225
226 #-----
227 #Erstellen seperierter Textdateien
228 #-----
229 '''temp= open('test_temp.txt', 'w')           #Sinnvoll für erstes einlesen,
230 temp.write("Temperaturen in C\n")             #erzeugt einzelne Dateien in
231 time= open('test_time.txt', 'w')              #in denen Zeit Temperatur und
232 time.write("Zeit in min\n")                  #Messwert leichter überprüft
233 dsc= open('test_dsc.txt', 'w')                #werden können.
234 dsc.write("DSC in mW/mg\n")'''
235
236 #-----
237 #Matrix fuer die einzelnen Messgroessen
238 #-----
239
240 #Da lässt sich eine Rechenleistung sparende Variante finden ...
241 Temp=[[0 for i in range(len(hotmelt))]for j in range(len(nummer))]
242 Time=[[0 for i in range(len(hotmelt))]for j in range(len(nummer))]
243 DSC=[[0 for i in range(len(hotmelt))]for j in range(len(nummer))]
244 Seg=[[0 for i in range(len(hotmelt))]for j in range(len(nummer))]
245 #Einlesen der einzelnen Messdatensätze
246 for i in range(len(hotmelt)):
247     if i!=4:
248         for j in range(len(nummer)-1):
249             print 'Einlesen von: Messung {}_{}'.format(hotmelt[i],\
250 nummer[j])
251             datensatz=datei_einlesen('ExpDat_{}_{}.txt'.format(\
252 hotmelt[i],nummer[j]))
253             if datensatz==None:
254                 print 'Es wurde keine Datei eingelesen'
255                 break
256             Temp[i][j]=datensatz[:,0]
257             Time[i][j]=datensatz[:,1]
258             DSC[i][j]=datensatz[:,2]
259             Seg[i][j]=datensatz[:,4]
260             '''temp.write("Messung {}_{}\n{}\n".format(hotmelt[i],\
261 nummer[j],Temp[i][j]))
262             time.write("Messung {}_{}\n{}\n".format(hotmelt[i],\
263 nummer[j],Time[i][j]))
264             dsc.write("Messung {}_{}\n{}\n".format(hotmelt[i],\
265 nummer[j],DSC[i][j]))'''
266         else:
267             for j in range(len(nummer)-1):
268                 print 'Einlesen von: Messung {}_{}'.format(hotmelt[i],\
269 nummer[j+1])
270                 datensatz=datei_einlesen('ExpDat_{}_{}.txt'.format(\
271 hotmelt[i], nummer[j+1]))
272                 Temp[i][j]=datensatz[:,0]
273                 Time[i][j]=datensatz[:,1]
274                 DSC[i][j]=datensatz[:,2]
275                 Seg[i][j]=datensatz[:,4]
276                 '''temp.write("Messung {}_{}\n{}\n".format(hotmelt[i],\

```

```
277         nummer[j],Temp[i][j]))
278     time.write("Messung {}_{}\n{}\n".format(hotmelt[i],\
279     nummer[j],Time[i][j]))
280     dsc.write("Messung {}_{}\n{}\n".format(hotmelt[i],\
281     nummer[j],DSC[i][j]))
282
283
284     temp.close
285     time.close
286     dsc.close'''
287
288
289     Ab=[0] #Abschnitte->Trennung der Segmente
290     for i in range(len(hotmelt)):
291         for j in range(len(nummer)-1):
292             z=1
293             for k in range(len(Seg[i][j])-1):
294                 if Seg[i][j][k+1]!=Seg[i][j][k] or k+2==len(Seg[i][j]):
295                     #print k+1,'r'
296                     Ab.append(k+1)
297                     #print Seg[i][j][Ab[z-1]:Ab[z]]
298                     z=z+1
299     #-----
300     #Dateiauswahl
301     #-----
302     x=input("Welche Segmente sollen angezeigt werden? Geben Sie die Nummer \
303     des Segments, 'Zyklus1', 'Zyklus2' oder 'alle' fuer die \
304     entsprechenden Graphen ein.\n")
305     print 'Folgende Segmente werden geplottet:',(x)
306     datei_plotten(x)
307
308
309
310
```

```

1  # Paul Ruebsamen-von Doehren
2  # Matr.Nr. 21430704
3  # Bachelorarbeit
4  # Zugversuch
5  #-----
6
7  import sys
8  import numpy as np
9  import matplotlib as mpl
10 import matplotlib.pyplot as plt
11 from matplotlib.pyplot import *
12 import matplotlib.gridspec as gridspec
13 from scipy.optimize import curve_fit
14
15 from numpy import sin, cos, tan, arcsin, arccos, arctan, \
16     arctan2, cosh, sinh, tanh, \
17     exp, log, log10, sqrt, \
18     nan, pi, array, arange, linspace, \
19     logspace
20
21 from matplotlib.pyplot import plot, show
22
23 # Aller Text im Plot wird mit TeX gerendert:
24 plt.rc('text', usetex=True)
25 # Schriftart
26 plt.rc('font', family='sans-serif')
27 # Schriftgroesse
28 basesize=24
29 plt.rc('font', size=basesize)
30
31 #-----
32 #Daten Einlesen
33 #-----
34 def datei_einlesen(datei):
35     data=open(datei, 'r'). read()
36     data = [i.split(';') for i in data.splitlines() if \
37         i.startswith('#')!=1]
38     data=np.array(data)
39     data=data.astype(float)
40     return data
41
42 #Liste der verwendeten Pruefungen. Zum oeffnen der Dateien
43 pruefung=(1,3,4,6,7,8,9,10,11,12) #angepasst an die in Messreihe gueltige
44                                     #Probennamen; hier: 2, 5 ungultig
45 dehnung=[[ ] for i in range(len(pruefung))]
46 kraft=[[ ] for i in range(len(pruefung))]
47 Fmax=[[ ] for i in range(len(pruefung))]
48 dehnmax=[[ ] for i in range(len(pruefung))]
49 #Dateien zum Abspeichern der Maximalkraefte und Bruchdehnungen
50 test= open('Maximalkraft.txt', 'w')
51 test.write("#Maximalkraft in N\n")
52 print "Anzahl der Messungen: {}".format(len(pruefung)) #Ueberpruefung
53 test2= open('Bruchdehnung.txt', 'w')
54 test2.write("#Bruchdehnung in %\n")
55
56 #Einlesen der einzelnen Messdatensaetze
57 for i in range(len(pruefung)):
58     print 'Messung {}'.format(pruefung[i])
59     datensatz=datei_einlesen('datensatz_zug_{}.txt'.format(pruefung[i]))
60     #einlesen an dateinamen der txt-Datei angepasst z.B \
61     #'datensatz_zug_nass' für die Messungen mit nassen Garnen
62     dehnung[i]=datensatz[:,0]
63     kraft[i]=datensatz[:,1]
64     #print "Dehnung in %%",dehnung
65     #print "Kraft in N",kraft #zur Ueberpruefung
66
67     Fmax[i]= max(kraft[i]) #max liefert Maximalwert des Datensatzes
68     dehnmax[i]= max(dehnung[i])
69     print "Die Maximalkraft betrug {} N".format(Fmax[i]) #Ueberpruefung

```



```
70     test.write("{}\n".format(Fmax[i]))
71     test2.write("{}\n".format(dehnmax[i]))
72     fig1 = plt.figure(figsize=(16,9))    #Plots der Einzelnen Messungen
73     gs = gridspec.GridSpec(3, 3)
74     #nach http://matplotlib.org/users/gridspec.html
75     ax1 = plt.subplot(gs[0:3,:])
76     ax1.plot(dehnung[i],kraft[i], 'xr',label='Diagramm',\
77             markersize=1.5)
78     ax1.set_title('Zugversuch an PE-Garnen Probe {}'.format(\
79     pruefung[i]))
80     ax1.set_xlabel('Dehnung in %%')
81     ax1.set_ylabel('Kraft in N')
82     ax1.legend(prop={'size':basesize-1}, loc=4).draggable()
83
84
85     fig1.tight_layout()
86     fig1.savefig('Kraft_Dehnungsdiagramm_{}.pdf'.format(pruefung[i]))
87
88     fig2 = plt.figure(figsize=(16,9))    #Plot aller Messungen
89     gs = gridspec.GridSpec(3, 3)
90     ax2 = plt.subplot(gs[0:3,:])
91     for i in range(len(pruefung)):
92         axZAH1.plot(dehnung[i],kraft[i],label='Messung {}'.format(\
93         pruefung[i]),markersize=1.5)
94     ax2.set_ylim(-1,250)
95     ax2.set_title('Zugversuch an PE-Garnen: alle Proben')
96     ax2.set_xlabel('Dehnung in %%')
97     ax2.set_ylabel('Kraft in N')
98     ax2.legend(prop={'size':basesize-1}, loc=4).draggable()
99     fig2.tight_layout()
100    fig2.savefig('Kraft_Dehnungsdiagramme.pdf')
101
102    #Mittelwert und Standardabweichung der Maximalkraefte
103    Mittelw=np.mean(Fmax) #np.mean liefert Mittelwert np.std Standardabe.
104    Stdw=np.std(Fmax, ddof=1)#ohne ddof ist der Vorfaktor 1/n, mit 1/n-ddof
105    print "Der Mittelwert aus den {} Messungen betraegt {} N bei einer \
106    Standardabweichung von {} N.".format(len(Fmax),Mittelw, Stdw)
107    Mittelw2=np.mean(dehnmax)    #Das selbe fuer die Dehnung
108    Stdw2=np.std(dehnmax, ddof=1)
109
110    #Die Werte in die Dateien schreiben
111    test.write("Mittelwert:\n{}\nStandardabweichung\n{}\n".format(\
112    Mittelw,Stdw)) #Fmax
113
114    test2.write("Mittelwert:\n{}\nStandardabweichung\n{}\n".format(\
115    Mittelw2,Stdw2))#epsilon
116
```

Eidesstattliche Erklärung

nach §13(5) der Prüfungsordnung für den Bachelor-Studiengang Materialwissenschaften an der Universität Göttingen:

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Bachelorarbeit mit dem Titel „Entwicklung biobasierter Spannbänder–Adaption und Modifizierung geeigneter Prüfmethoden und Bestimmung der mechanischen und physikalischen Materialkennwerte.“ selbstständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen wurden, als solche kenntlich gemacht habe.

Darüberhinaus erkläre ich, dass diese Abschlussarbeit nicht, auch nicht auszugsweise, im Rahmen einer nichtbestandenenen Prüfung an dieser oder einer anderen Hochschule eingereicht wurde.

Göttingen, den 11.07.2017

Ort, Datum

Paul Rübsamen-von Döhren