

Fachartikel

Permanent trennend – neue Strategien zur Entformung reaktiver Polyurethane

Da die Verwendung herkömmlicher Trennmittel in der PUR-Verarbeitung zu verschiedenen Nachteilen führt, werden neue Strategien verfolgt, um permanente Trennschichten für ein breites Anwendungsspektrum nutzbar zu machen. Neben einer Anpassung der PUR-Rezeptur führt insbesondere auch eine gezielte Additivierung des Reaktionsgemischs zu deutlich niedrigeren Entformungskräften. Dabei zeigt sich, dass bei einer optimalen Einstellung der Rezeptur weder PUR-Ablagerungen noch Additivrückstände auf der Trennschichtoberfläche zu finden sind.

Einleitung

Da ausreagierende Polyurethane eine hohe Haftungsneigung zu metallischen Oberflächen entwickeln, müssen in der diskontinuierlichen Verarbeitung Trennmittel eingesetzt werden, um einen prozesssicheren Verfahrensablauf zu gewährleisten. Die Trennmittel sind notwendig, um das Bauteil zuverlässig, schnell und ohne Oberflächenbeschädigung aus dem metallischen Werkzeug entnehmen zu können. In der industriellen Praxis werden dabei i. d. R. interne und externe Trennmitteln verwendet, die jedoch von einem Trennmittelübertrag auf die Werkzeug- bzw. Bauteiloberfläche begleitet werden. In der Folge entstehen zusätzliche Arbeitsschritte und Kosten. So müssen die PUR-Bauteile z. B. aufwändig von Trennmittelrückständen gereinigt werden, um ein anschließendes Lackieren oder Verkleben zu ermöglichen. Darüber hinaus reichern sich die Trennmittel im Laufe mehrerer Entformungszyklen auf der Werkzeugoberfläche an und bilden Ablagerungen, was zu einer schlechteren Abformgenauigkeit führt. Um dennoch eine hohe Qualität zu gewährleisten, muss das Werkzeug in regelmäßigen Abständen gereinigt werden.

Um die genannten Nachteile zu umgehen, wurden in den letzten Jahren verschiedene permanente Entformungsschichten entwickelt, die sich hinsichtlich ihrer molekularen Struktur und dem Beschichtungsverfahren unterscheiden [AHR01]. Aufgrund ihrer geringen Oberflächenenergie und ihres unpolaren Charakters weisen diese Schichten gute dehäsive Eigenschaften auf und bieten theoretisch sehr gute Trenneigenschaften [HM10]. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass sowohl die Trennwirkung und die Langzeitstabilität vorhandener Trennschichtsysteme als auch die Reinigung und Wiederbeschichtung der Werkzeuge aktuell unzureichend sind. Daher stellen permanente Trennschichten aus Sicht der PUR-Verarbeiter derzeit nur eine unbefriedigende Lösung dar, so dass sich der Einsatz auf wenige industrielle Anwendungen beschränkt.

Versagensmechanismen permanenter Trennschichten

Zum Trennverhalten reaktiver Polyurethane auf permanenten Trennschichten konnte bislang nachgewiesen werden, dass die Entformungseigenschaften in Abhängigkeit vom verwendeten PUR-System stark variieren. Das Versagen der Trennwirkung wird dabei durch nanoskalige Ablagerungen auf der Trennschichtoberfläche verursacht, die im Laufe weniger Entformungszyklen entstehen und zu einem Anstieg der Haftkräfte führen. Die Ablagerungen entstehen während der Entformung, da es neben dem angestrebten Adhäsionsbruch zwischen



Wir sorgen für den optimalen Mix!



Perfekt abgestimmt, optimal dosiert, beste Ergebnisse. Mit innovativer FRIMO Technologie setzen Sie Maßstäbe bei der PUR Verarbeitung. Vertrauen Sie auf die Kompetenz des Technologiespezialisten.



Composites Europe 2014
Düsseldorf, Germany
Halle 8b / Stand 45
07.10. - 09.10.2014

Fakuma 2014
Friedrichshafen, Germany
Halle A5 / Stand 5107
14.10. - 18.10.2014



Bauteil und Werkzeugoberfläche auch zu einem Kohäsionsbruch in der oberflächennahen Grenzschicht des Bauteils (Interphase) kommt (Bild 1).

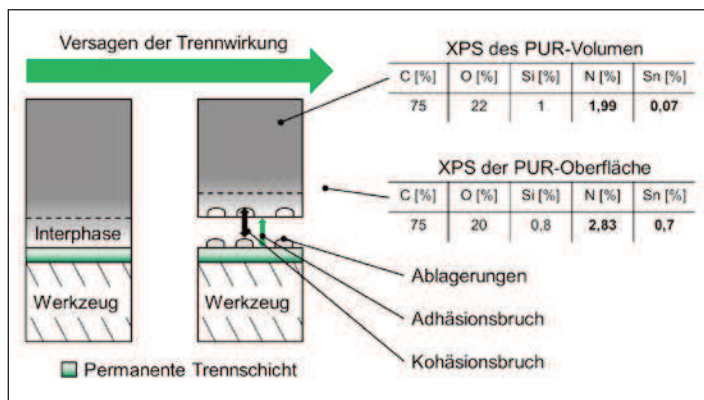


Bild 1: Einfluss der Interphase auf das Versagen der Trennschicht

Diese Interphase entsteht, da der Aushärtvorgang reaktiver Kunststoffe durch die Grenzfläche zum metallischen Substrat beeinflusst wird [DBFP04, Weh08]. Die Beweglichkeit der Moleküle im nicht ausgehärteten Zustand wird eingeschränkt, anziehende oder abweisende Wechselwirkungen, z. B. durch polare und unpolare Gruppen, ändern die Zusammensetzung und reduzieren die Reaktivität. Die chemische Struktur und die Moleküldynamik in der Interphase entwickeln sich schließlich als das Produkt eines komplexen Wechselspiels von verschiedenen, z. T. konkurrierenden physikalischen und chemischen Prozessen.

In diesem Zusammenhang konnte mittels Röntgenspektroskopie (XPS) nachgewiesen werden, dass insbesondere PUR-Systeme eine Interphase an der Bauteiloberfläche aufbauen, die im Vergleich zum Bauteilinneren eine geänderte chemische Zusammensetzung aufweist (Bild 1) [HPHV11]. Zudem ist zu berücksichtigen, dass sich die Aushärtekinetik der Interphase von der des Bauteilinneren unterscheidet. Damit verändern sich die Entformungskräfte über den Aushärtegrad der Interphase, was für die PUR-Verarbeitung von hoher Relevanz ist. Gerade hier wird i. d. R. angestrebt, das Bauteil so früh wie möglich zu entformen, wobei der oberflächennahe Aushärtegrad unbekannt ist.

Zielsetzung und Lösungsweg

Daher ist es das Ziel, die Zusammenhänge bei der Interphasenbildung zu verstehen und diese gezielt zu beeinflussen, um so ein dauerhaft trennfrendliches Verhalten des reaktiven PUR einstellen zu können. Es ergibt sich die Notwendigkeit, den beim gegenwärtigen Stand der Technik auftretenden Mischbruch (Adhäsions- und Kohäsionsbruch) in der Interphase möglichst vollständig zu vermeiden, um den Aufbau von Ablagerungen (Maskierung) auf der Werkzeugoberfläche und die damit einhergehende Verschlechterung der Trenneigenschaften zu vermeiden. Vielmehr soll das Entformungsverhalten dahingehend verändert werden, dass sich ein reiner Adhäsionsbruch zwischen PUR-Bauteil und permanenter, niederenergetischer Werkzeugbeschichtung einstellt.

Um dieses Ziel zu erreichen, werden in einem gemeinsamen Forschungsprojekt des Instituts für Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWTH Aachen, Aachen, und dem Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM), Bremen, zwei verschiedene Lösungsstrategien verfolgt, um das Entformungsverhalten in Anwesenheit einer permanenten Trennschicht (ReleasePLAS des Fraunhofer IFAM) zu verbessern. Zum einen soll der Einfluss der PUR-Rezeptur auf die Interphase analysiert werden, wobei systema-

tisch verschiedene Inhaltsstoffe, wie Polyol, Isocyanat und der Katalysator verändert werden. Zum anderen soll die Interphase des sich bildenden PUR-Bauteils so durch grenzflächenaktive Additive modifiziert werden, dass sie eine ausreichend hohe Kohäsionsfestigkeit für den Trennprozess besitzt.

Die Versuche wurden zunächst unter Laborbedingungen durchgeführt, wobei das Reaktionsgemisch im Handvergiess auf einem beschichteten Siliziumwafer zur Aushärtung gebracht wird. Nach der Entformung bieten die nahezu idealglatten Wafer- und PUR-Oberflächen die Möglichkeit, das Trennverhalten mittels oberflächenanalytischer Verfahren zu charakterisieren. Im Anschluss an die Laborversuche wurden ausgewählte PUR-Rezepturen unter praxisnahen Verarbeitungsbedingungen mittels einer Hochdruckdosiermaschine verarbeitet. Das verwendete Versuchswerkzeug verfügt dabei über eine integrierte Messtechnik, so dass die Haftkraft zwischen Bauteil und Trennschichtoberfläche über verschiebbare Stempel quantitativ erfasst

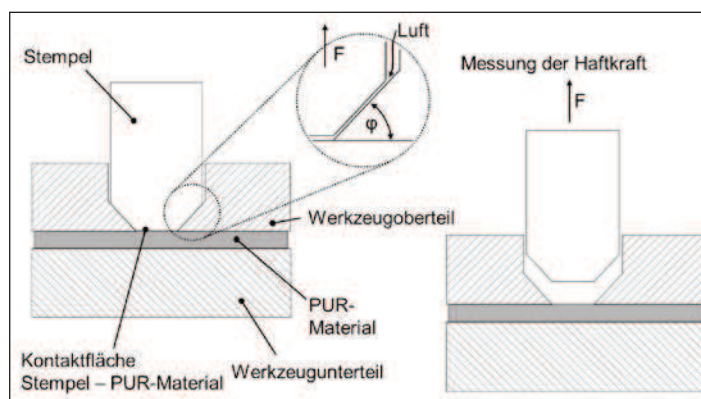


Bild 2: Werkzeugtechnik zur quantitativen Haftkraftmessung

werden kann (Bild 2). Die kreisrunde Stirnseite des Stempels, die dabei mit dem PUR in Kontakt kommt, hat einen Durchmesser von 30 mm bzw. eine Fläche von 707 mm².

Einfluss der Rezepturbestandteile

Da die chemische Struktur von PUR-Systemen einen wesentlichen Einfluss auf die Haftung zwischen Bauteil und beschichteter Werkzeugoberfläche besitzt, wurden zunächst in der Zusammensetzung bekannte, einfache, additivfreie Modellsysteme ausgewählt, die auf praxisnahen Ausgangskomponenten basieren. Es wurden ausschließlich kompakte Systeme verwendet. Zum einen entfallen hier unerwünschte Nebenreaktionen zur Schaumbildung, zum anderen können oberflächenmigrierende Substanzen nur bei kompakten Systemen ihre Wirkung zeigen. Ausgehend von einer einfachen Modellrezeptur, die neben der Polyol- und Isocyanatkomponente nur einen Katalysator sowie ein Trocknungsmittel enthält, wurden einzelne Bestandteile systematisch in Art und Konzentration geändert. Aufgrund der Vielzahl an getesteten Rezepturen sollen dabei nur die folgenden Kernaussagen zu den einzelnen Rezepturbestandteilen aufgezeigt werden:

Die Verwendung von Polyolen mit hohem Äquivalentgewicht führt zu einer Verbesserung des Entformungsverhaltens. Ein hohes Äquivalentgewicht erfordert einen vergleichsweise geringen Isocyanatanteil in der Rezeptur mit der Folge einer niedrigen Urethankonzentration im Bauteil, welche den Haftaufbau beeinflusst. Durch die Verarbeitung von Polyolen mit primären OH-Gruppen werden Reaktivität und Trennverhalten im Vergleich zu Polyolen, die anteilig sekundäre OH-Gruppe enthalten, ebenfalls deutlich verbessert. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung der Funktionalität ähnlich strukturierter Isocyanate (trifunktionell statt bifunktionell) zu einer Verschlechterung des Entformungsverhaltens. Vermutlich ist der Effekt auf die sterische

Hinderung und die schwächere Reaktivität des trifunktionellen, polymeren Isocyanates im Vergleich zur bifunktionellen, monomeren Variante zurückzuführen. Der verwendete Katalysator hat einen deutlichen Einfluss auf das Entformungsverhalten, auch wenn in diesem Zusammenhang keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden können. Diese Erkenntnisse werden im Anschluss unter industrienahe Verarbeitungsbedingungen durch die quantitative Haftkraftmessung verifiziert. Es zeigt sich, dass angepasste Rezepturen auf der Basis von bifunktionalem MDI-Isocyanat, trifunktionellen Polyetherpolyolen, einem Aminkatalysator sowie einem Molekularsieb ein sehr gutes Entformungsverhalten aufweisen, welches sich auch nach mehreren Entformungszyklen nicht verschlechtert. Die gemessenen Entformungskräfte dieser Modellrezeptur 1 liegen dabei im Bereich von ca. 10–30 N (bzw. 0,014–0,042 MPa). Welchen Einfluss das Polyol dabei auf das Entformungsverhalten besitzt, wird anhand der Modellrezeptur 2 deutlich. Alleine durch den Tausch der Polyolkomponente mit einem höheren Anteil sekundärer OH-Gruppen steigen die Entformungs-

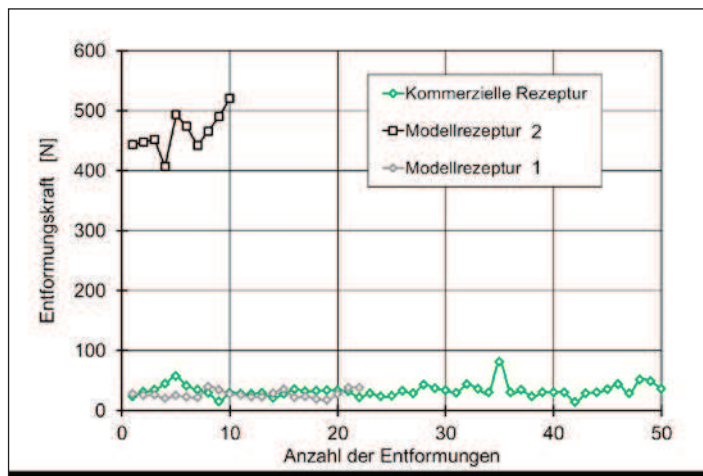


Bild 3: Einfluss der Rezepturbestandteile auf das Entformungsverhalten

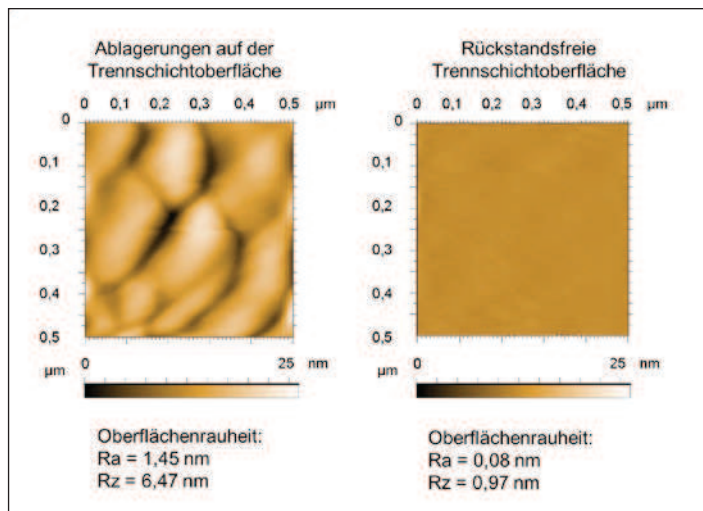


Bild 4: Vergleich der Trennschichtoberfläche nach 10 Entformungen

kräfte deutlich auf Werte von über 400 N (0,566 MPa) an, wobei die gemessenen Kräfte mit mehreren Entformungszyklen tendenziell größer werden (Bild 3).

Die oberflächenanalytische Betrachtung der Trennschicht nach zehn Entformungen zeigt die Gründe für dieses Verhalten. Eine vergleichende Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestätigt, dass die Ausbildung von nanoskaligen Rückständen vom verwendeten PUR-System (Bild 4) abhängig ist. Für trennfremde Systeme

kann davon ausgegangen werden, dass sich ein reiner Adhäsionsbruch zwischen PUR- und Trennschichtoberfläche einstellen lässt, da keine Rückstände auf der Oberfläche nachweisbar sind. Allerdings kann diese Aussage bisher nur auf ideal glatten Substraten (beschichtete Silizium-Wafer) bestätigt werden, da die Rauheit metallischer Substrate die Detektion von Rückständen im Nanometerbereich unmöglich macht. Aufbauend auf den erzielten Ergebnissen wurde durch die Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, eine industriell einsetzbare Rezeptur erstellt (Polyol: BAYDUR 80IK28/DO, Isocyanat: Desmodur SWE). Die Rohstoffe sind mit denen der trennfremden Modellrezeptur 1 vergleichbar, wobei das PUR-System gleichzeitig den kommerziellen Anforderungen entspricht. Es zeigt sich, dass die Haftkraft auch nach 50 Entformungszyklen auf einem niedrigen Niveau von ca. 10–30 N (bzw. 0,014–0,042 MPa) liegt (Bild 3). Da keine ansteigende Tendenz der Haftkraft messbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass lange Werkzeugstandzeiten erzielt werden können. Somit sind die gewonnenen Laborergebnisse auf reale Werkzeuge und Materialien übertragbar.

Gezielte Additivierung der Interphase

Da jedoch nicht alle Rezepturen aufgrund der verwendeten Rohstoffzusammensetzung den Anforderungen an ein trennfremdes Verhalten gerecht werden können, sollen Additive identifiziert werden, welche die Ausbildung der Interphase positiv beeinflussen können. Hierzu wurde ein Screening mit oberflächenaktiven Verbindungen unterschiedlicher chemischer Struktur durchgeführt. Insbesondere Tensidstrukturen auf Basis von Siloxanen mit polaren Hydroxypolyetherseitenketten erweisen sich bereits in geringen Konzentrationen als sehr wirkungsvoll und führen selbst bei einer geringen Konzentration von 0,1 Gew.-% in Gegenwart der eingesetzten ReleasePLAS-Beschichtung zu einem guten Entformungsverhalten. Dieser Effekt wird selbst bei Rezepturen gefunden, welche sich ohne Zugabe dieser Additivgruppe nicht trennen ließen. Da sie die Kohäsionsfestigkeit innerhalb der Interphase erhöhen, die Bauteiloberfläche vollständig benetzen und nicht auf die Trennschicht übertragen werden, erfüllen diese Additive alle Anforderungen, die zu einer Verbesserung des Entformungsverhaltens führen. Bei Additiven ohne amphiphilen Charakter, welche ausschließlich unpolar sind, konnte kein entsprechender Effekt nachgewiesen werden. Um zu klären, ob die positiv getesteten Additive bereits ohne Trennschicht wirken, wurden entsprechende Blindproben untersucht. Das Ergebnis war in diesem Fall negativ, so dass die Untersuchungen eine Synergie zwischen Trennschicht und Additiv aufzeigen. Wichtig ist das Ergebnis, dass kein oberflächenanalytisch nachweisbarer Übertrag der Interphase oder des Additivs auf die trennbeschichtete Werkzeugoberfläche stattfindet, was auf den chemischen Einbau ins polymere Netzwerk des Bauteils zurückzuführen ist.

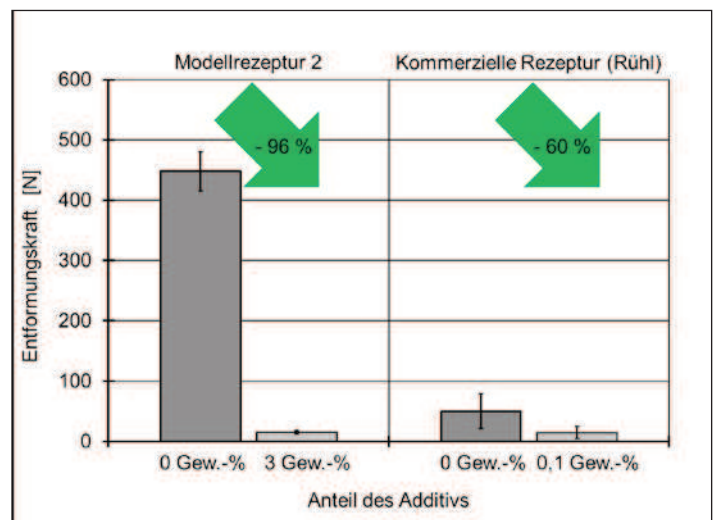


Bild 5: Einfluss des Additivs auf das Entformungsverhalten

Im Anschluss wurde die Wirkung der identifizierten Additivgruppe unter praxisnahen Verarbeitungsbedingungen zunächst anhand der Modellrezeptur 2 überprüft. Es ist zu sehen, dass die Zugabe von 3 Gew.-% des Additivs zu einer deutlichen Abnahme der Haftkräfte von ca. 430 N (0,608 MPa) auf ca. 15 N (0,021 MPa) führt, was ca. 4 % des ursprünglichen Wertes entspricht (Bild 5). Interessant erscheint in diesem Zusammenhang, dass die gemessenen Kräfte der additivierten Modellrezeptur 2 sogar leicht unter den Werten liegen, die sich bei der Verwendung externer Trennmittel auf einer unbeschichteten Oberfläche einstellen (ca. 45 N bzw. 0,064 MPa). Eine Überprüfung des Ergebnisses an einem kommerziellen System (Polyol: EP 3417, Isocyanat: puronate 980; Fa. Rühl Puomer GmbH, Friedrichsdorf) zeigt zudem, dass schon deutlich geringere Mengen ausreichen (0,1 Gew.-%), um das Entformungsverhalten zu verbessern (Bild 5).

Trennschicht

Damit das Potenzial der trennmittel- und übertragsfreien Fertigung ermöglicht werden kann, muss die verwendete Trennschicht spezifische Anforderungen erfüllen. Hier sind zunächst zu nennen:

- Hohe Kohäsionsfestigkeit innerhalb der Trennschicht
- Hohe Schichthaltfestigkeit auf verschiedenen Substraten
- Niedrige Oberflächenenergie mit geringem polaren Anteil
- Hohe thermische und chemische Stabilität

Darüber hinaus sind geringe Schichtdicken ($< 2\mu\text{m}$), eine hohe Abbildungsgenauigkeit der Oberflächenkontur und die Vermeidung von Strahlverfahren als Haftungsvorbereitung von hoher Bedeutung. ReleasePLAS-Beschichtungen sind für die trennmittelfreie PUR-Fertigung geeignet, solange ihre Oberflächenenergie kleiner als 25 mN/m gehalten wird und der polare Anteil dabei kleiner als 1,5 mN/m ist.

Fazit und Ausblick

Nach der Auswahl geeigneter PUR-Systeme und der systematischen Variation verschiedener Rezepturbestandteile konnte der Einfluss der verwendeten Rezepturbestandteile auf das Entformungsverhalten identifiziert werden. Eine Betrachtung der Trennschichtoberfläche zeigt dabei, dass gut entformbare Modellrezepturen bei der Entformung keine Ablagerungen auf der permanenten Trennschicht hinterlassen, welche die Haftkraft in nachfolgenden Entformungszyklen erhöhen. Es ist davon auszugehen, dass sich bei entsprechenden Materialien eine deutlich stabilere Interphase einstellt.

Darüber hinaus konnte ein Additiv gefunden werden, welches das Entformungsverhalten der getesteten PUR-Rezepturen auf der ReleasePLAS-Trennschicht für schlecht trennende Systeme verbessert, wobei es sich in der Interphase anreichert. Es wirkt dabei nicht wie ein herkömmliches internes Trennmittel, da es nach aktuellem Kenntnisstand nicht aus dem Bauteil migriert. Es wird in die molekulare Struktur des PUR eingebunden, so dass davon auszugehen ist, dass bei einer Verwendung deutlich höhere Werkzeugstandzeiten erzielt werden können.

Inwiefern das dargestellte Lösungskonzept zur Entwicklung trennfreundlicher Polyurethane in der industriellen Praxis genutzt werden kann, soll in zukünftigen Forschungsprojekten weiter untersucht werden. Interessante Anwendungsgebiete könnten dabei in der Erzeugung direktlackierbarer Oberflächen oder in der Abformung von Mikrostrukturen zu finden sein.

Dank

Das IGF-Vorhaben (437 ZN) der Forschungsvereinigung (Kunststoffverarbeitung und Dünne Schichten) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Allen Institutionen und den beteiligten Firmen gilt unser Dank.

Literatur

- [AHR01] AUER, E.; HARENBURG, J.; ROTH, C.: Funktionelle Schichten auf Metallen: Maßgeschneiderte Eigenschaften durch Sol-Gel-Technologie. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* 32 (2001), S. 767-773
- [DBFP04] DIECKHOFF, S.; BROCKMANN, W.; FAUPEL, F.; POSSART, W.: Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen (AAPM). Abschlussbericht für das BMBF-Forschungsvorhaben Nr. 03D0074, 2004
- [HM10] HARENBURG, J.; MÜLLER, J.: Werkzeug-Antihafbeschichtung für die Polyurethan-Formteilherstellung. *Mitteldeutsche Mitteilungen* (2010) 2, S.11
- [Mic11] MICHAELI, W.: Permanente plasmapolymere Entformungsschichten als Trennmittlersatz für Werkzeuge der Polyurethanverarbeitung. Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen, Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben Nr. 296 ZN, 2011
- [Url14 a] N.N.: URL: http://www.ifam.fraunhofer.de/de/Bremen/Klebtechnik_Oberflaechen/Plasmatechnik_und_Oberflaechen/Funktionsbeschichtungen/ReleasePLAS-Trennschichtsystem.html
- [Weh08] WEHLACK, C.: Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen. Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Dissertation, 2008

Die Autoren

- Dr.-Ing. Roman Schöldgen, geb. 1981, ist Obergeringenieur des Instituts für Kunststoffverarbeitung (IKV) an der RWTH Aachen.
- Dipl.-Ing. Christian Holz, geb. 1984, ist seit 2011 wissenschaftlicher Mitarbeiter des IKV und leitet dort die Arbeitsgruppe „PUR-Technologie/Kompakte Systeme/Sonderverfahren“.
- Dr.-Ing. Klaus Vissing, geb. 1962, ist seit 1991 wissenschaftlicher Mitarbeiter des IFAM und leitet dort die Arbeitsgruppe „Niederdruckplasmatechnik“.
- Dr. rer. nat. Peter Bitomsky, geb. 1965, ist seit 2007 wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung „Klebstoffe und Polymerchemie“ des Fraunhofer IFAM.

**Nachdrucke der Fachartikel für Ihre Kunden!
Anfragen an: info@fapu.de**