

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Trennfremdliche PUR-Systeme durch Interphasenkontrolle

der Forschungsstelle(n)

Institut für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung

Das IGF-Vorhaben 437 ZN der Forschungsvereinigung Kunststoffverarbeitung/Dünne Schichten wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Aachen, 05.11.2014

Ort, Datum


Prof. Dr.-Ing. Ch. Hopmann

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

KURZZUSAMMENFASSUNG

In der PUR-Verarbeitung bieten permanente Trennschichten theoretisch gute dehäsive Eigenschaften. In der Praxis zeigt sich jedoch in der Regel, dass sowohl die Trennwirkung und die Langzeitstabilität als auch die Reinigung und Wiederbeschichtung der Werkzeuge aktuell unzureichend sind, so dass entsprechende Schichten kaum eingesetzt werden. Das Versagen der Trennschicht wird dabei durch nanoskalige Ablagerungen auf der Trennschichtoberfläche verursacht, die sich innerhalb weniger Entformungszyklen auf der Werkzeugbeschichtung ansammeln. Die Ablagerungen entstehen während der Entformung, da es neben dem Adhäsionsbruch zwischen dem Bauteil und der Werkzeugoberfläche auch zu einem Kohäsionsbruch in der oberflächennahen Grenzschicht des Bauteils (Interphase) kommt. Weil diese Interphase durch die Zusammensetzung und vermutlich auch durch die Aushärtebedingungen modifizierbar ist, wurde sie innerhalb des Forschungsvorhabens durch eine Anpassung der PUR-Rohstoffe oder durch grenzflächenaktive Additive gezielt beeinflusst, um dauerhaft ein gutes Entformungsverhalten auf permanenten Trennschichten einzustellen.

Dabei wurden sowohl trennfreundliche PUR-Formulierungen als auch einbaufähige Additive (Tensidstrukturen auf Basis von Siloxanen) identifiziert, die in Kombination mit einer plasmapolymerten Trennschicht auf der Basis von Hexamethylendisiloxan zu einem sehr guten Trennverhalten führen. Ausgehend von einfachen Modellrezepturen konnten die Ergebnisse erfolgreich auf kommerzielle PUR-Systeme und auf andere Trennschichten übertragen werden. Es stellte sich heraus, dass schon geringe Anteile von 0,1 Gew.-% reichen, um das Entformungsverhalten auf einer permanenten Trennschicht deutlich zu verbessern. Zudem sind bei diesen angepassten PUR-Systemen nach aktuellem Kenntnisstand weder ein Übertrag des Additivs noch Ablagerungen auf der Werkzeugoberfläche detektierbar, so dass das Additiv nicht wie ein herkömmliches Trennmittel wirkt. Dementsprechend kann bei der Verwendung der neuen Technologie zukünftig auf aufwändige Werkzeugreinigungen und Applikationsprozesse verzichtet werden.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

VORWORT UND DANK

Die nachfolgend beschriebenen und erläuterten Untersuchungen wurden im Rahmen des IGF-Vorhabens 437 ZN der Forschungsvereinigungen Kunststoffverarbeitung und Dünne Schichten e.V 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.

Der vorliegende Bericht ist der Schlussbericht des Forschungsvorhabens.

Ein wesentlicher Teil der Ergebnisse wurde von Dr. Peter Bitomsky, Dr. Klaus Vissing sowie von Dipl.-Ing. Christian Holz erarbeitet und teilweise von Studierenden der RWTH Aachen und in Form von einer Bachelorarbeit niedergelegt. Eine Zusammenfassung von dieser Arbeit befindet sich im Anhang. Diese Arbeit ist nicht zur Veröffentlichung vorgesehen, kann aber in der Bibliothek des Instituts für Kunststoffverarbeitung eingesehen werden. Eine Gesamtdarstellung des Themenkreises, zu dem dieses Forschungsvorhaben gehört, soll in einem technisch-wissenschaftlichen Bericht des Instituts für Kunststoffverarbeitung nach Abschluss der Arbeiten erfolgen.

Dem Deutschen Bundestag, dem BMWi und der AiF-Mitgliedsvereinigung "Kunststoffverarbeitung" und „Dünne Schichten e.V.“ gilt unser Dank. Darüber hinaus gilt unser Dank allen Firmen, die durch Bereitstellung von Materialien, Maschinen und sonstigen Sachmitteln diese Arbeit unterstützt haben.

Danken möchten wir auch den Industrievertretern der Fachbeiratsgruppe „Polyurethane“, „Composites“ und „Spritzgießen“, die durch Rat und Tat die Untersuchungen unterstützt haben.

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	EINLEITUNG	2
2.1	Motivation	2
2.2	Forschungsziel	3
2.3	Lösungsweg	4
3	STAND DER TECHNIK	5
3.1	Interne Trennmittel.....	5
3.2	Externe Trennmittel.....	6
3.2.1	Nicht-permanente Trennmittel.....	7
3.2.2	Semi-permanente Trennmittel	8
3.3	Kunststofftrennschichten.....	9
3.4	Permanente Entformungsschichten.....	10
3.5	Interphase	13
3.6	Bisherige Ergebnisse eines abgeschlossenen Forschungsprojekts.....	14
4	VERSUCHSPLANUNG UND DURCHFÜHRUNG	16
4.1	Materialauswahl	16
4.1.1	Permanente Trennschicht.....	16
4.1.2	Polyurethanrohstoffe für Handverguss und Technikumsversuche	17
4.1.3	Grenzflächenaktive Additive	19
4.2	Durchführung der Handvergussversuche	21
4.3	Durchführung der Technikumsversuche	24
4.3.1	Anlagentechnik.....	24
4.3.2	Werkzeugtechnik	25
4.4	Analyseverfahren.....	25
4.4.1	Oberflächen- und Grenzschichtcharakterisierung.....	25
4.4.2	Haftkraftmessung.....	27
4.4.3	Messung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften	28
5	ERGEBNISSE	29
5.1	Einfluss der Rezepturbestandteile auf das Entformungsverhalten.....	29
5.1.1	Ergebnisse der Handvergussversuche.....	29
5.1.1.1	Einfluss des Polyols.....	29
5.1.1.2	Einfluss des Isocyanats.....	30
5.1.1.3	Einfluss des Katalysators.....	31
5.1.2	Verifizierung der Ergebnisse unter industrienahen Bedingungen	31
5.1.2.1	Einfluss der Rezepturbestandteile	32
5.1.2.2	Einfluss der Verarbeitungsbedingungen.....	33
5.2	Einfluss ausgewählter Additive auf das Entformungsverhalten	34
5.2.1	Entformungsverhalten beim Handverguss.....	34
5.2.2	Oberflächencharakterisierung.....	36
5.2.3	Verifizierung unter industrienahen Bedingungen.....	40

5.2.3.1	Einfluss des Additivs 8 auf die Entformungseigenschaften	40
5.2.3.2	Einfluss des Additivs 9 auf die physikalischen Bauteileigenschaften	41
5.3	Überprüfung der Ergebnisse an anderen permanenten Trennschichten	42
5.3.1	Übertragung der Ergebnisse auf voll additivierte PUR-System	43
6	WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG FÜR KMU	45
6.1	Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse	45
6.2	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der KMU	46
6.3	Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Nutzung der FuE-Ergebnisse nach Projektende..	47
7	ERGEBNISTRANSFER IN DIE WIRTSCHAFT	49
8	FAZIT & AUSBLICK	52
9	ABKÜRZUNGEN, FORMELZEICHEN, INDIZES.....	53
9.1	Abkürzungen	53
10	LITERATUR.....	54
11	ANHANG.....	58
11.1	Veröffentlichungen und Vorträge.....	58
11.1.1	Abschlussveröffentlichung	58
11.1.2	Weitere Veröffentlichungen und Vorträge	58
11.2	Studentische Arbeiten	58
11.2.1	Zusammenfassung der Bachelorarbeit von Frau Fan Jiang	58

1 ZUSAMMENFASSUNG

Deskriptoren: Beschichtung, Haftung, Oberfläche, Plasma, Werkzeug

Schlagnworte: Additiv, Entformung, Plasmapolymersation, Polyurethan, Trennmittel, Trennschicht

Permanente Trennschichten bieten in der PUR-Verarbeitung theoretisch gute dehäsive Eigenschaften. Praktisch hat sich jedoch gezeigt, dass sowohl die Trennwirkung und die Langzeitstabilität als auch die Reinigung und Wiederbeschichtung der Werkzeuge aktuell unzureichend sind. Aus dem IGF-Vorhaben 296 ZN ist bekannt, dass das Versagen der Trennschicht durch nanoskalige Ablagerungen auf der Trennschichtoberfläche verursacht wird, die sich im Laufe weniger Entformungszyklen bilden und zu einem Anstieg der Haftkräfte führen. Die Ablagerungen entstehen während der Entformung, da es neben dem Adhäsionsbruch zwischen dem Bauteil und der Werkzeugoberfläche auch zu einem Kohäsionsbruch in der oberflächennahen Grenzschicht des Bauteils (Interphase) kommt.

Da die Interphase durch die Zusammensetzung der PUR-Formulierung und vermutlich auch durch die Aushärtebedingungen modifizierbar ist, soll sie durch eine Anpassung der PUR-Rohstoffe und durch grenzflächenaktive Additive gezielt beeinflusst werden, um in Kombination mit permanenten Trennschichten zu einem dauerhaft guten Entformungsverhalten zu führen.

In dem Forschungsprojekt konnten sowohl trennfrendliche PUR-Formulierungen als auch einbaufähige Additive (Tensidstrukturen auf Basis von Siloxanen) identifiziert werden, mit denen sich ein trennfrendliches Verhalten kompakter PUR-Systeme in Kombination mit einer plasmapolymerten Trennschicht auf der Basis von Hexamethyldisiloxan einstellen lässt. Ausgehend von einfachen Modellrezepturen konnten die Ergebnisse erfolgreich auf kommerzielle PUR-Systeme übertragen werden, wobei die Wirkung auch auf anderen Trennschichten nachgewiesen wurde. Dabei reichen schon geringe Anteile von 0,1 Gew.-%, um das Entformungsverhalten auf einer permanenten Trennschicht deutlich zu verbessern. Bei angepassten PUR-Systemen sind nach aktuellem Kenntnisstand weder ein Übertrag des Additivs noch Ablagerungen auf der Werkzeugoberfläche detektierbar, so dass aufwändige Werkzeugreinigungen vermieden werden können.

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

2 EINLEITUNG

Mit einem Marktanteil von ca. 7 % an der weltweiten Gesamtkunststoffproduktion an Kunststoffen gehört Polyurethan (PUR) zwar nicht zu den Massenkunststoffen, aber zu den bedeutendsten technischen Polymeren. Im Gegensatz zu Thermoplasten werden die Ausgangskomponenten des reaktiven PUR nicht als Granulate transportiert und verarbeitet, sondern als Flüssigkeiten, die im Werkzeug unter der Bildung von Urethangruppen zu einem Kunststoff ausreagieren. Obwohl dabei die Produktionskosten für Bauteile aus reaktivem PUR höher ausfallen als für thermoplastische Kunststoffe, liegt das jährliche Wachstum für PUR aufgrund der einstellbaren Eigenschaften und der vielseitigen Einsetzbarkeit bei ca. 5 % [NN10a, Van10].

Da die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe auf der Basis von Polyolen, Isocyanaten und verschiedensten Additiven sehr variabel einstellbar ist, existieren von keinem anderen Kunststoff so viele verschiedene Varianten mit unterschiedlichen Eigenschaften und Anwendungsgebieten. So ermöglicht die Formulierung des Reaktionssystems eine variable Einstellung der Dichte, Steifigkeit und Härte von weich-elastisch bis spröd-hart, so dass die Eigenschaften nach dem Baukastenprinzip anwendungsorientiert zugeschnitten werden können [Uhl98, Van10]. Da PUR-Bauteile beim Ausreagieren jedoch eine hohe Haftung zu metallischen Oberflächen entwickeln, müssen die formgebenden Werkzeuge in der Regel mit Trennmitteln versehen werden, um das Bauteil zuverlässig, schnell und ohne Oberflächenbeschädigung aus dem metallischen Werkzeug entnehmen zu können.

2.1 Motivation

Effizienz, Wirtschaftlichkeit und Umweltschutz, gehören heute zu den wichtigsten Zielen westlicher Rohstoffhersteller und Verarbeiter in der PUR-Industrie. Neben dem globalen wirtschaftlichen Wandel und der zunehmenden Konkurrenz durch östliche Niedriglohnländer, werden diese Ziele auch durch die Erderwärmung und entsprechende umweltpolitische Restriktionen geprägt. Da die gegebenen Randbedingungen sich voraussichtlich auch in den nächsten Jahrzehnten nicht ändern werden, muss kontinuierlich an optimierten Prozessen und verbesserten Produkten gearbeitet werden, um die wachsenden Zielvorgaben zu erfüllen.

Dass diese Ziele stetig durch die PUR-Industrie verfolgt werden, lässt sich an verschiedenen Beispielen zeigen. Neben Isolations- und Leichtbauanwendungen und der Nutzung alternativer bzw. erneuerbarer Rohstoffquellen steht auch der Verzicht auf Trennmittel im Fokus der Forschung, da diese sowohl zu verschiedenen technischen und wirtschaftlichen

Nachteilen führen als auch zu einer schlechteren Umweltverträglichkeit. Um diese Nachteile von Trennmitteln zu umgehen, wurden in den letzten Jahren verschiedene permanente Entformungsschichten entwickelt, die sich hinsichtlich ihrer molekularen Struktur und dem Beschichtungsverfahren unterscheiden [AHR01, Vis07]. Aufgrund ihrer geringen Oberflächenenergie und ihres unpolaren Charakters weisen diese Schichten gute dehäusive Eigenschaften auf und bieten theoretisch eine sehr gute Entformbarkeit der PUR-Bauteile [HM10, Vis07]. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass die Trennwirkung und die Langzeitstabilität vorhandener permanenter Trennschichtsysteme meist unzureichend sind und die Reinigung und Wiederbeschichtung der Werkzeuge i.d.R. kaum wirtschaftliche Vorteile bieten kann. Daher stellen permanente Trennschichten aus Sicht der PUR-Verarbeiter häufig nur eine unbefriedigende Lösung dar, so dass sich der Einsatz permanenter Entformungsschichten auf wenige industrielle Anwendungen beschränkt.

2.2 Forschungsziel

Da die Optimierung der Trenneigenschaften von permanenten Entformungsschichten nahezu ausgereizt und die Langzeitbeständigkeit permanenter Entformungsschichten durch anhaftenden Materialübertrag aus reaktiven PUR-Systemen beschränkt ist, soll nun ein neuer Ansatz verfolgt werden, um diese Technologie für die Verarbeitung reaktiver Polyurethane nutzbar zu machen. Ziel ist es dabei, die Entwicklung von PUR-Systemen voran zu treiben, welche die Trenneigenschaften einer niederenergetischen Entformungsschicht unterstützen. Die entwickelten PUR-Systeme sollen in Kombination mit niederenergetischen Trennschichten zu einer dauerhaft niedrigen Entformungskraft und wirtschaftlichen Standzeiten der beschichteten Werkzeuge, bei Beibehaltung oder Verbesserung der vorteilhaften mechanischen Eigenschaften der gefertigten PUR-Bauteile, führen.

Nachdem die Ausbildung einer Interphase und die daraus resultierende Kontamination der Trennschichtoberfläche als der die Langzeitbeständigkeit limitierende Versagensmechanismus identifiziert wurde (IGF-Vorhaben Nr. 296 ZN), soll die Interphasenbildung zunächst ausführlich untersucht werden. Basierend auf den erarbeiteten Erkenntnissen sollen PUR-Systeme mit grenzflächenaktiven Substanzen additiviert werden, um die Interphasenbildung gezielt zu beeinflussen und so ein trennfrendliches Verhalten einzustellen. Dabei ergibt sich die Notwendigkeit, den beim gegenwärtigen Stand der Technik auftretenden Mischbruch (Adhäsions- und Kohäsionsbruch) in der Interphase zu unterdrücken, um den Aufbau von Ablagerungen auf der Werkzeugoberfläche und die damit einhergehende Verschlechterung der Trenneigenschaften zu vermeiden. Vielmehr soll das