

Strahlenvernetzung von Folien

Neue Anwendungen bei der Verarbeitung gefüllter Materialien im Thermoformprozess

Die Bestrahlung teilkristalliner Thermoplaste ruft eine dreidimensionale Vernetzung der Makromoleküle hervor. Die Strahlenvernetzung spritzgegossener Bauteile ist seit vielen Jahren etabliert. Dagegen stellt die Strahlenvernetzung von Folien ein bisher unerschlossenes Potenzial für neue Anwendungen bei der Verarbeitung gefüllter Materialien im Thermoformprozess dar.

Strahlenquelle: Ein Elektronenbeschleuniger mit 3 MeV maximaler Energie, betrieben von BGS Beta-Gamma-Service am Standort Wiehl bei Köln. Über eine Glühkathode freigesetzte Elektronen werden als gerichteter Strahl gebündelt und über elektrische Wechselfelder beschleunigt (© BGS/M. Steur)



schinen und Werkzeuge lassen sich hohe Stückzahlen effektiv herstellen.

Haupteinsatzgebiete im Thermoformen

Das Hauptanwendungsgebiet für Thermoformprodukte liegt in der Produktion von Verpackungen. Technische Produkte, z.B. Dekoroberflächen oder Gepäckstücke erreichen einen deutlich geringeren Marktanteil, weil geeignete Werkstoffe mit einem hohen Anforderungsprofil nur eingeschränkt zur Verfügung stehen. Für strahlenvernetzte spritzgegossene Bauteile aus teilkristallinen Thermoplasten, wie z.B. Polyamid 6, Polyamid 66 oder Polybutylenterephthalat wächst hingegen die Anzahl der Applikationen im Bereich Automobil, Elektro und Elektronik sowie Maschinenbau stetig [3].

Diese teilkristallinen technischen Thermoplaste stehen aufgrund ihrer gegenüber amorphen Thermoplasten unterlegenen Verarbeitbarkeit für das Thermoformen im unmodifizierten Zustand nicht zur Verfügung. Anwendungsrelevante Vorteile technischer teilkristalliner Thermoplaste, wie z.B. deren Zähigkeit, Verschleiß- oder Chemikalienbeständigkeit können daher für Thermoformbauteile meist nicht genutzt werden, weshalb viele Anwendungen für das Thermoformen nicht erschlossen werden können. Genau hier setzt die Strahlenvernetzung mit Elektronen- oder Gammastrahlung an (siehe **Kasten**), weil sie eine Möglichkeit darstellt, das Prozessfenster teilkristalliner Thermoplaste zu erweitern.

Ein bislang wenig wissenschaftlich erforschtes Gebiet ist das Thermoformen gefüllter Folien. Durch die Zugabe von Füllstoffen können unterschiedlichste Eigenschaften in das Matrixmaterial eingebracht werden [4]. Zum einen gibt es die

Das Thermoformen bezeichnet im Allgemeinen das Streckziehen erwärmter thermoplastischer Halbzeuge, wobei die Umformung durch Druckluft oder Vakuum erfolgt. Der Thermoformprozess lässt sich in vier Phasen gliedern: eine Aufheizphase, eine Umformphase, eine Abkühlphase und eine Entformungsphase [1].

In der Kunststoffverarbeitung nimmt das Thermoformen aufgrund der auch bei großflächigen Bauteilen erreichbaren geringen Wandstärken eine Sonderstellung ein. Im Vergleich zum Spritzgießen

oder Blasformen zeichnet sich das Thermoformen durch geringe Investitionskosten für Maschinen und Werkzeuge aus, da meist nur einseitige Formen aus einfach zu bearbeitenden Werkstoffen benötigt werden. Dem gegenüber stehen zusätzliche Kosten durch die Halbzeuge sowie die eingeschränkte Werkstoffverfügbarkeit und geometrische Gestaltungsmöglichkeit [2].

Trotzdem zählt das Thermoformen heute zu den besonders wirtschaftlichen und effizienten Verfahren in der Kunststoffverarbeitung. Mittels moderner Ma-

Gruppe der sogenannten inaktiven Füllstoffe, wie beispielsweise Talkum, die zur Kostensenkung beitragen, zum anderen die der funktionellen Füllstoffe, die z.B. gezielt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder Dimensionsstabilität eingesetzt werden.

Welche positiven Auswirkungen die Strahlenvernetzung auf das Umformverhalten gefüllter Folien hat, zeigen die im folgenden dargestellten Forschungsergebnisse am Lehrstuhl für Kunststofftechnik in Erlangen zusammen mit dem auf Strahlenvernetzung spezialisierten Unternehmen BGS Beta-Gamma-Service.

Erhöhte Schmelzsteifigkeit durch Vernetzung

Elektronen- oder Gammastrahlung führt in teilkristallinen Thermoplasten dazu, dass sie ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Diese Strahlenvernetzung findet aufgrund der größeren Beweglichkeit der Makromoleküle hauptsächlich im amorphen Zustand statt. Sie ruft eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen und eine Verringerung der Kristallisationstemperaturen und Schmelzenthalpie hervor. Eine schematische Darstellung der Auswirkung auf die sogenannte Schmelzsteifigkeit zeigt **Bild 1**. Zudem tragen die durch die Strahlenvernetzung gebildeten Vernetzungspunkte im Wesentlichen zur Ausbildung eines gummi-elastischen Verhaltens oberhalb der Kristallitschmelztemperatur bei [5]. Diese Erhöhung der Schmelzsteifigkeit ist essentiell für den Thermoformprozess.

Teilkristalline Thermoplaste thermoformen

Beim Umformen stellt Polyamid im Allgemeinen eine große Herausforderung dar, da es aufgrund seiner geringen Schmelzsteifigkeit im aufgeheizten Zustand zum Abtropfen neigt und somit Anlagenkomponenten, z.B. Heizstrahler, beschädigen kann. Dass sich eine Bestrahlung mit Elektronen positiv auf die Thermoformbarkeit von Polyamid 12 auswirkt, konnte in Untersuchungen bereits gezeigt werden [5].

Die wesentlichen Ergebnisse werden im Folgenden kurz aufgezeigt: Durch die Variation des Vernetzungsmittelgehalts Triallylisocyanurat (TAIC) und der Be-

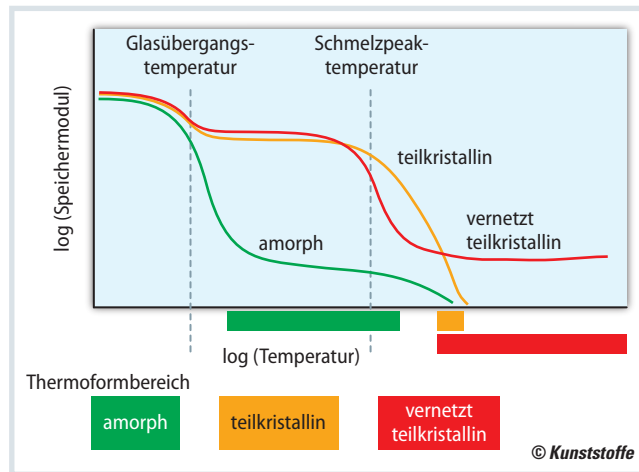


Bild 1. Schmelzsteifigkeit: Vergleich des Speichermoduls amorph, teilkristalliner und teilkristalliner strahlenvernetzter Polymere

(Quelle: [5, 6])

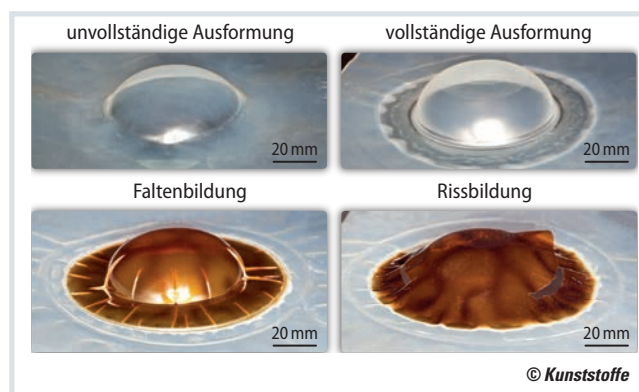


Bild 2. Thermoformte Polyamid-12-Halbzeuge: Exemplarische Bauteile zur Veranschaulichung der Thermoformprozessstudien (Quelle: [5])

strahlungsdosishöhe konnten zahlreiche Wechselwirkungen zwischen Vernetzung und Umformbarkeit herausgearbeitet werden. Dabei stellte sich heraus, dass eine Vernetzung sowohl zum Anstieg der Schmelzsteifigkeit und zu einer stärkeren Dehnverfestigung als auch zu einer reduzierten Bruchdehnung in

der Schmelze führt: Verringerte Vernetzungsgrade von kleiner 40 % wirken sich positiv auf den Thermoformprozess aus. Vernetzungsgrade über 40 % hingegen beeinflussen die Formgebung negativ, insbesondere bei höheren Verstreckverhältnissen: Die Ausformschärfe sinkt oder Folien reißen auf.

Das Prinzip der Strahlenvernetzung

Die Strahlenvernetzung basiert auf der Wechselwirkung hochenergetischer Elektronen (Beta-Strahlung), die in Elektronenbeschleunigern erzeugt werden. Bei der Vernetzung absorbiert das Material die Strahlungsenergie. Chemische Bindungen werden gespalten, es entstehen Radikale. Durch Rekombination vernetzen sich die Polymerketten untereinander und bilden so ein mehrdimensionales Polymer Netzwerk. Der gezielte Einsatz geeigneter Additive ermöglicht oder fördert die Vernetzung thermoplastischer Kunststoffe. Für Anwendungen, bei denen die Eindringtiefe der Betastrahlung begrenzt ist, kommt die Vernetzung mit Gammastrahlung zum Einsatz, die eine wesentlich höhere Durchdringungsfähigkeit besitzt. Mit der Strahlenvernetzung lassen sich so gezielt thermische, mechanische, chemische und tribologische Eigenschaftsänderungen in unterschiedlichsten Kunststoffanwendungen erreichen.

Eine wesentliche Prozessgröße ist die Bestrahlungsdosis. Die Vernetzung des Kunststoffs bzw. der Polymerketten wird dabei gezielt über eine definierte Dosis gesteuert. Während die erforderliche Dosis in Elektronenbeschleunigern innerhalb von Sekunden aufgebracht wird, erfolgt die Bestrahlung in Gamma-Anlagen aufgrund der geringeren Dosisleistung in der Regel über mehrere Stunden.

Bild 3. Dynamisch-mechanische Analyse glasfasergefüllter strahlenvernetzter Folien mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten und Energiedosen (absorbierte Energie pro Masse; Einheit: Gray)
(Quelle: [8])

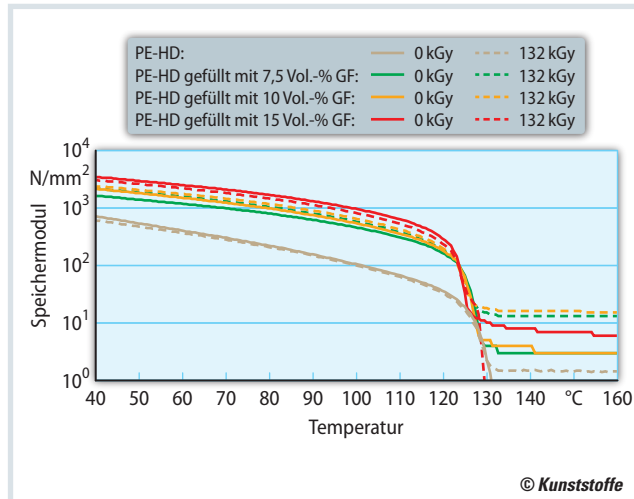
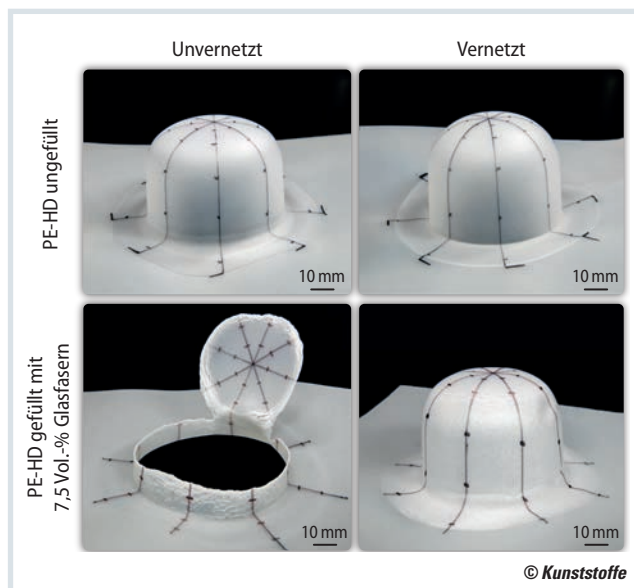


Bild 4. Vergleich der Thermoformbarkeit ungefüllter und glasfasergefüllter sowie unvernetzter und vernetzter PE-HD-Halbzeuge
(Quelle: LKT)



In **Bild 2** sind die exemplarischen Ergebnisse der Thermoformprozessstudien von strahlenvernetztem Polyamid 12 abgebildet. In Abhängigkeit der Umformtemperatur und des Vernetzungsgrades werden die für geringe Oberflächenstreckverhältnisse erhaltenen Bauteile dargestellt. Es zeigt sich, dass bei geringer Umformtemperatur die Ausformschärfe sinkt und bei hohem Vernetzungsgrad die Bauteile reißen oder Falten entstehen.

Die insgesamt erhöhte Steifigkeit und Festigkeit im finalen Bauteil birgt ein hohes Potenzial für hochbelastete Bauteile, wie beispielsweise Abdeckungen, Hauben,wannen und Verkleidungen.

Weiterhin wirkt sich eine Strahlenvernetzung positiv auf die Entwicklung der Wanddickenabnahme aus und es können insgesamt homogenere Verteilungen erreicht werden.

Thermoformen gefüllter Systeme

Neben der Erhöhung der Schmelzsteifigkeit führt die Strahlenvernetzung auch zu einer verbesserten Anbindung zwischen Füllstoff und Matrix [7]. In der Dehnrheologie hat die Füllstoffanbindung einen viel größeren Einfluss als bei der Scherrheologie: Eine schlechte Anbindung führt dazu, dass sich der Kunststoff vom Füllstoff löst und die Viskosität im Vergleich zum ungefüllten Kunststoff abnimmt. Hingegen führt eine gute Anbindung zu einer Dehnbehinderung und erhöht die Viskosität gegenüber dem ungefüllten Kunststoff. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten unter Scherung, bei dem die Füllstoffe unabhängig von der Anbindung die Scherdeformation immer behindern [8].

Um eine Effekttrennung vornehmen zu können und keine Einflussüberlage-

rungen zwischen Füllstoffzugabe und Strahlenvernetzung zu erhalten, wird zunächst ein Modellwerkstoff aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) und Kurzglasfasern gewählt. Die Wahl dieses Werkstoffsystems liegt darin begründet, dass PE-HD sowohl ohne Additivierung strahlenvernetzbar, als auch für den Thermoformprozess geeignet ist.

Um den Einfluss der Füllstoffe auf die finalen Eigenschaften, z. B. Wanddickenverteilungen oder Dehnungsentwicklungen strahlenvernetzter Bauteile, herauszuarbeiten, werden verschiedene Füllgrade betrachtet. Zur Charakterisierung der Schmelzsteifigkeit der Halbzeuge wurden dynamisch-mechanische Analysen (**Bild 3**) durchgeführt, bei denen die Steifigkeit des Polymerwerkstoffs in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt wird. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl eine Füllstoffzugabe als auch die Strahlenvernetzung eine Erhöhung der Schmelzsteifigkeit hervorrufen [9].

Bisherige Untersuchungen verdeutlichen, dass sowohl ein gesteigerter Füllstoffgehalt [9], als auch ein erhöhtes Aspektverhältnis [10] die Thermoformbarkeit beeinträchtigen und lediglich geringe Verstreckgrade realisiert werden können. **Bild 4** stellt zum besseren Verständnis die Umformergebnisse ungefüllter und glasfasergefüllter Thermoformbauteile bei einem höheren Oberflächenstreckverhältnis gegenüber. Bei der Umformung unvernetzter bzw. vernetzter ungefüllter Folien stellt sich kein Unterschied in der Ausformung ein. Unvernetzte glasfasergefüllte Halbzeuge hingegen können nicht ausgeformt werden. Während sich bei Füllgraden unter 15 Vol.-% Kurzglasfasern durch die Strahlenvernetzung eine deutliche Erweiterung des Thermoformfensters auch für höhere Verstreckgrade ergibt, lässt sich das Prozessfenster lediglich für geringere Verstreckhöhen deutlich vergrößern, wenn die Folien mit 15 Vol.-% Glasfasern gefüllt sind.

Auch zeichnet sich ein deutlicher Einfluss der Faserorientierung (**Bild 5**) bei der Auswertung der im Thermoformbauteil entstehenden Dehnung ab [10]. Die Aufnahmen zeigen sowohl die Ergebnisse einer Faserorientierung quer zur Verstreckrichtung (**Bild 5 Mitte**), als auch in Verstreckrichtung (**Bild 5 links**). Dabei wird deutlich, dass gerade bei einer Orientierung der Fasern quer zur Verstreckrichtung die Matrix einen deutlichen höheren Anteil am

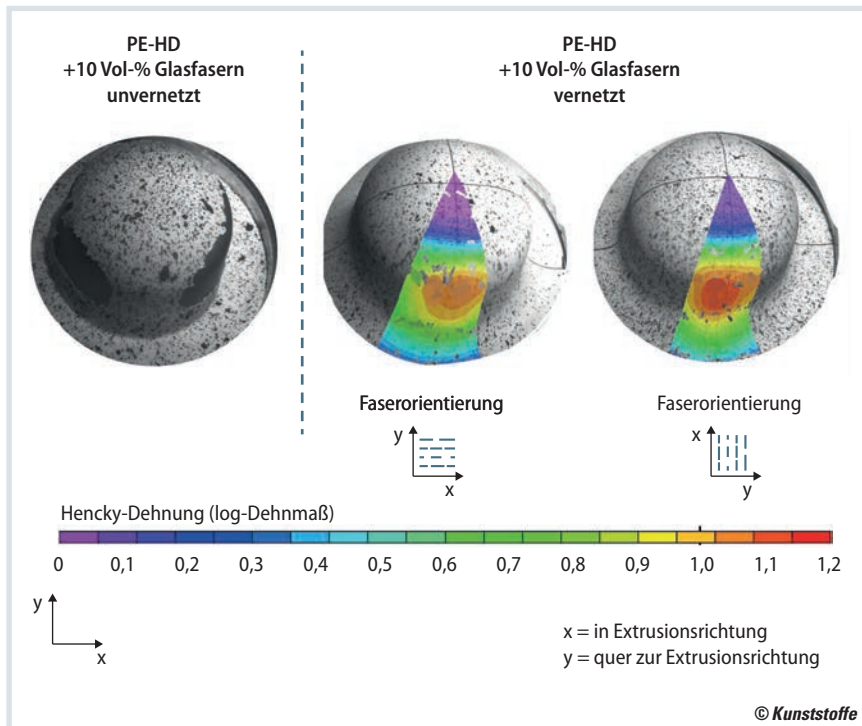


Bild 5. Hencky-Dehnungsentwicklung im finalen Thermoformbauteil in Abhängigkeit der Faserorientierung (PE-HD mit 10 Vol.-% Glasfasern) (Quelle: [9])

Dehnvorgang nimmt, da maximale Dehnungen über einen weiteren Bereich anliegen. Bei einer Orientierung der Fasern in Verstreckrichtung kommt die Verstärkungswirkung der Fasern zum Tragen und die maximalen Dehnungen erstrecken sich über einen geringeren Bereich.

Fazit und Ausblick

Mithilfe der Strahlenvernetzung kann das Umformfenster gefüllter Folien bis zu einem Volumenanteil von 15 % erweitert werden und deutlich höhere Verstreckgrade lassen sich sicher erreichen. Ursache hierfür ist, dass die Strahlenvernetzung ein engeres dreidimensionales Netzwerk der Molekülketten schafft, das sowohl die Schmelzsteifigkeit verbes-

sert als auch ein Risswachstum ausgehend von den Füllstoffen verhindert.

Die am Modellwerkstoff PE-HD durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass das Prozessfenster beim Thermoformen gefüllter Folien durch eine Strahlenvernetzung der Folienhalbzeuge deutlich vergrößert werden kann. Dies bringt vor allem Vorteile für Anwendungen, bei denen geringes Gewicht, niedrige Kosten und Gestaltungsfreiheit in der Formgebung von Bauteilen gefragt sind.

Diese Ergebnisse lassen sich bisher nur bedingt auf technische Werkstoffe, wie beispielweise Polyamid 6, übertragen, denn die Flüchtigkeit des überwiegend für die Strahlenvernetzung genutzten Additivs TAIC erschwert die Verarbeitung einer strahlenvernetzbaaren PA-6-Ty-

pe bei der Extrusion. Durch Ausdampfen des Additivs kommt es hier zu Defekten in der Folie und auf dessen Oberfläche. Die Entwicklung thermisch stabilerer Vernetzungsadditive, die auch in der Extrusion genutzt werden können, ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Ob eine Übertragbarkeit auf Polypropylen oder Polyamid 12, die zu wichtigen Werkstoffen im Thermoformen zählen, möglich ist, muss ebenfalls noch geprüft werden. Mit der Modifizierung dieser Werkstoffe würden sich neue Anwendungsfelder für das Thermoformen gefüllter Foliensysteme erschließen lassen. ■

Die Autoren

Lisa-Maria Wittmann, M.Sc., ist seit 2016 am Lehrstuhl für Kunststofftechnik in Erlangen tätig; wittmann@lkt.uni-erlangen.de

Dr. Dirk Fischer ist seit 2015 als Leiter der Anwendungsentwicklung beim Unternehmen BGS Beta-Gamma-Service GmbH & Co. KG tätig; Fischer@bgs.eu

Prof. Dr.-Ing Dietmar Drummer ist seit 2009 Inhaber des Lehrstuhls für Kunststofftechnik der Universität Erlangen-Nürnberg; drummer@lkt.uni-erlangen.de

Dank

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung der Arbeit im Projekt DR 421/20-1 „Vernetzte Halbzeuge für hochbeanspruchte Thermoformanwendungen“ und bei ihren Industriepartnern Pöppelmann GmbH & Co. KG Kunststoffwerk – Werkzeugbau (Lohne), Senoplast Klepsch & Co. GmbH (Piesendorf/Österreich), und Teknor Germany GmbH (Tauberzell). Ein weiterer Dank geht an die LyondellBasell Industries N.V., Rotterdam/Niederlande, für die Bereitstellung des Mustermaterials.

Service

Literatur & Digitalversion

- Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2019-10

English Version

- Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com



Bild 6. Fördertechnik zur Bestrahlung von Kunststoffkomponenten am 10-MeV-Elektronenbeschleuniger am Standort Bruchsal

(© BGS/M. Steur)