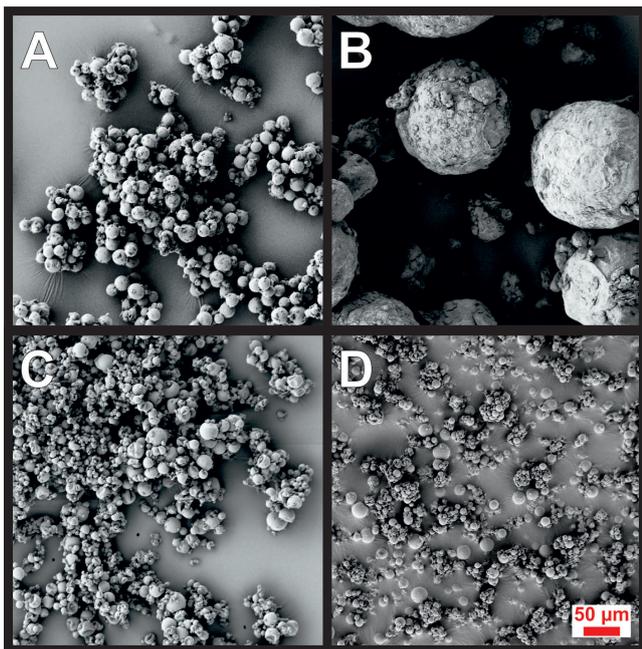


Selbstschmierende Kunststoffkomposite

Teil 1: Flüssige Schmierstoffe durch Mikroverkapselung in Kunststoffbauteile integrieren

Durch Mikroverkapselung lassen sich für die Verarbeitung eigentlich ungeeignete Additive in Kunststoffe einarbeiten. Verschiedene Verfahren und Materialien stehen dafür zur Verfügung und haben jeweils eigene Stärken und Schwächen. Welche das sind und wie die Mikroverkapselung von Additiven funktioniert, zeigt gut das Beispiel von mikroverkapselten Schmierstoffen zur Reibungsverminderung bei Bauteilen.



REM-Aufnahmen von mit Schmieröl gefüllten Mikrokapiteln auf unterschiedlicher Stoffbasis (A: Melaminharz, B: Gelatine, C: Polyharnstoff und D: Polyharnstoff, zusätzlich mit Melaminharz beschichtet) © SKZ

Additive spielen eine wichtige Rolle bei modernen Kunststoffen. Sie verbessern deren Eigenschaften und fügen zusätzliche Funktionen hinzu. Ob ein Additiv sich für eine Anwendung eignet, hängt von seinen Funktions- und Verarbeitungseigenschaften ab. Letztere sind zwar nur bei der Einarbeitung des Additivs in den Werkstoff und während der Produktion relevant, dennoch hängt von ihnen viel ab. Passen die Verarbeitungseigenschaften des Additivs nicht zum Polymer und zur Produktion, kann das gewünschte Bauteil nicht gefertigt werden.

Eine Möglichkeit die Verarbeitungseigenschaften von Additiven anzupassen, stellt die Mikroverkapselung dar. Durch sie können die für die Produktion relevanten Charakteristika der Additive gezielt verändert werden, ohne deren Funktion stark zu beeinflussen. Auf diese Weise lassen sich Substanzen und sogar Formulierungen als Additiv einsetzen, die bisher nicht in Betracht kamen.

Ein sehr anschauliches Beispiel für durch Mikroverkapselung maßgeschneiderte Additive sind flüssige Schmierstoffe. Sie werden bei verschiedenen Werkstoffen vor allem zur Verringerung von Reibung, Abrieb und Verschleiß eingesetzt. In vielen Fällen wäre es von Vorteil, diese Funktionalität in die Polymere zu integrieren und Werkstoffe mit niedrigem Reibungskoeffizienten zu erzeugen, der über die gesamte Lebenszeit erhalten bleibt. Solche Werkstoffe werden „selbstschmierende Komposite“ genannt. Festschmierstoffe haben in verschiedenen Anwendungen dafür bereits ihr Potenzial gezeigt, verfügen allerdings auch über deutliche Grenzen, beispielsweise hinsichtlich Stabilität, Farbe, der zur Verfügung stehenden Auswahl und der Möglichkeit der Zulassung für Lebensmittelanwendungen. Die Einarbeitung von flüssigen Zusatzkomponenten ist aus verfahrenstechnischer Sicht hingegen oftmals sehr aufwendig.

Mikroverkapselung ermöglicht die Umhüllung von Schmieröltröpfchen mit sehr dünnen, ungefähr 100 nm dicken Filmen aus einem Kunststoff. Dadurch wird das flüssige Öl in ein pulverartiges Produkt umgewandelt, das sich anschließend wie ein typisches festes Polymeradditiv einsetzen lässt. Die hohe thermische und mechanische Stabilität der Kapselwände aus stark vernetzten Duromeren ermöglicht die Einarbeitung solcher Kapseln in Polymere mittels klassischer Compoundierprozesse. Auf diese Weise entsteht ein Polymerkomposit mit einer weitgehend homogenen Verteilung, der mit flüssigem Schmieröl gefüllten Mikrokapiteln. Durch Reibung werden nach und nach dünne Materialschichten dieses Komposits abgetragen. Die da-

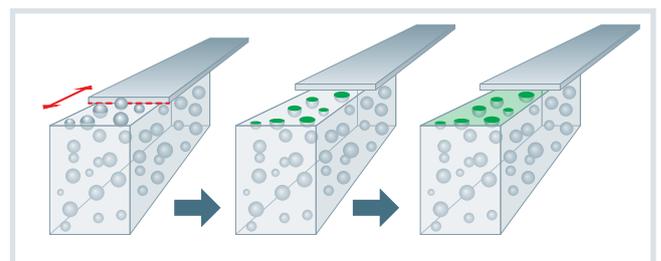


Bild 1. Durch Reibung werden die in das Bauteil eingearbeiteten Mikrokapitel aufgerissen und die enthaltenen Schmierstoffe treten aus. Das Schmiermittel sorgt nun wiederum für eine Reduktion der Reibung

Quelle: Fraunhofer IAP, Grafik: © Hanser

Schmieröl	Viskosität [cSt]	Mikroverkapselung möglich?
Polyalphaolefin-Mischung (PAO)	500 bei 40 °C	ja
Silikonölmischung	500 bei 25 °C	ja
Perfluorpolyether (PFPE)	500 bei 40 °C	ja
Esterölmischung	500 bei 40 °C	ja
Weißöl mit Polyharnstoff als Verdicker	Pastös bei Raumtemperatur	ja
PAO mit Lithium-Seife als Verdicker	Pastös bei Raumtemperatur	ja
Mischung aus hochraffinierten Mineralölen mit Additiven, niedrigviskos (z. B. Rotifluid)	20 bei Raumtemperatur	ja
Zweiphasige Mischung aus mehreren Komponenten mit PTFE-Zusatz (z. B. Food Lube)	60 bei Raumtemperatur	ja

Tabelle. Überblick über die für die Mikroverkapselung eingesetzten Schmierstoffe Quelle: Fraunhofer IAP

rin integrierten Kapseln zerbrechen und das in den Mikrokapselformen befindliche flüssige Schmieröl wird freigesetzt. Das Öl reduziert wiederum die Reibung des Bauteils (**Bild 1**). Mikroverkapselte Schmierstoffe sorgen somit für einen geringeren Verschleiß der Bauteile und reduzieren darüber hinaus auch den Mikroplastikabrieb. Außerdem werden keine externen Schmiermittel benötigt.

Die Mikroverkapselung umfasst eine Vielzahl verschiedener Verfahren und Prozesse. **Bild 2** und **Bild 3** zeigen Batch-basierte Prozesse, die sich für eine Verkapselung von flüssigen Substanzen eignen und sich leicht hochskalieren lassen. Der Kapselprozess startet in diesem Fall generell mit der Herstellung einer Emulsion. Die Emulsionströpfchen werden während der Aushärtung und Vernetzung des Kapselwandmaterials in die Mikrokapselformen umgewandelt.

Die verschiedenen Verfahren zur Mikrokapselformherstellung

Im Fall der Melaminharz- und Gelatine-basierten Verfahren (**Bild 2**) sind die Ausgangsstoffe, sogenannte Präkursoren, für das Wandmaterial wasserlöslich. Die flüssigen Schmieröle werden in der wässrigen Phase unter Zugabe von geeigneten Emulsionsstabilisatoren dispergiert. Die Tröpfchengröße und die daraus resultierende Größe der Mikrokapselformen wird durch geeignete Methoden wie Ultra-Turrax, Hochdruckhomogenisatoren und ähnliche bestimmt. Die wasserlöslichen Wandmaterialpräkursoren werden zugegeben und die Bedingungen im Reaktor so eingestellt, dass die Aushärtung der Präkursoren stattfinden kann. Dabei entstehen wasserunlösliche Produkte, die in Form von noch weichen Nanoteilchen ausfallen. Diese Nanoteilchen migrieren zu den Tröpfchenoberflächen, lagern sich dort ab, verfilmen, vernetzen und härten aus. Die Melaminharzkapselbildung basiert auf der Polykondensation von niedermolekularen synthetischen Monomeren. Es entstehen vergleichsweise hydrophobe Kapselwandmaterialien, die in Wasser nicht quellen.

Gelatinekapseln: Produktionsprozess sehr sensibel

Die Gelatine-kapselbildung basiert auf dem Prinzip der Komplexkoazervation. Bei diesem werden wasserlösliche Polymere als Präkursoren eingesetzt, die bei einem definierten pH-Wert wasserunlösliche Komplexe bilden. Sie verfilmen auf der Oberfläche der Öltröpfchen. Die resultierenden Kapselwände quellen stark in

Wasser und erfordern je nach Anwendungsfall eine zusätzliche Nachvernetzung. Diese kann einerseits mithilfe von synthetischen niedermolekularen Vernetzern oder andererseits unter Einsatz von Enzymen wie Transglutaminase stattfinden. In beiden Fällen ist der Prozess sehr sensibel und die Prozessparameter müssen exakt eingestellt werden, damit der Selbstassemblierungsprozess und die daraus resultierende Verkapselung funktioniert.

Bei der Verkapselung mit Polyurethan (PUR) und Polyharnstoff handelt es sich um Oberflächenpolymerisationsprozesse (**Bild 3**). Ein Wandmaterialpräcursor wird im flüssigen Schmieröl gelöst und im Anschluss daran in Wasser dispergiert. Im »



FEDDEM

FED-MTS

Beste Produktqualität, insbesondere bei thermisch sensitiven Compounds

Die einzigartige knetblockfreie Schnecken-geometrie des FED-MTS ermöglicht eine gründliche und gleichmäßige Durchmischung des Produktes ohne das Auftreten von scherbedingtem Temperaturspitzen.

Ein Unternehmen der Feddersen-Gruppe · www.feddem.com

Bild 2. Herstellungsprozess der Melaminharz- und Gelatinekapseln mit flüssigem Kern: Die Kapselgröße kann durch verschiedene Methoden variiert werden

Quelle: Fraunhofer IAP; Grafik: © Hanser

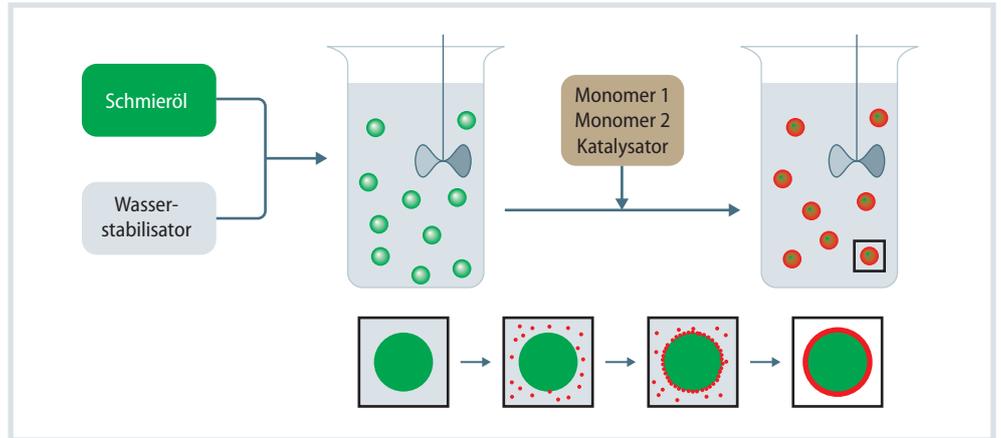
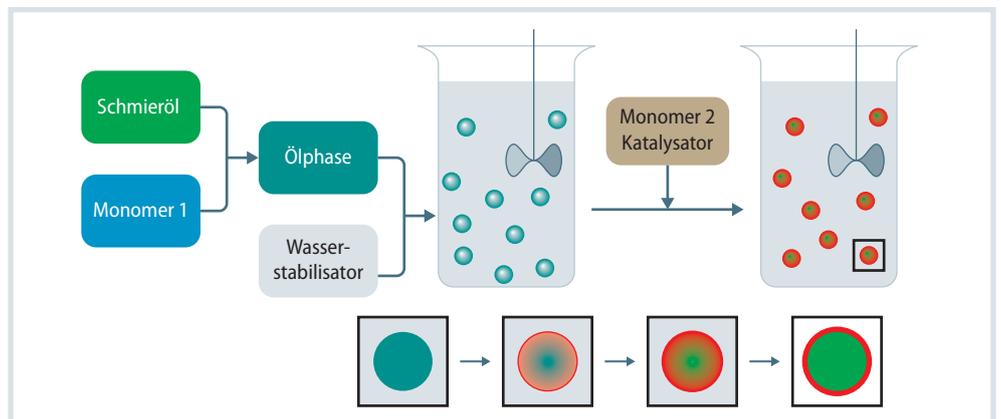


Bild 3. Herstellungsprozess der Polyurethan- und Polyharnstoffkapseln mit flüssigem Kern: Die Wände der Kapseln sind in der Regel hydrophob und stark vernetzt

Quelle: Fraunhofer IAP; Grafik: © Hanser



nächsten Schritt kommt der zweite, wasserlösliche Wandmaterialpräcursor hinzu. Die Bedingungen im Reaktor werden so eingestellt, dass die Reaktion zwischen beiden Präkursoren auf der Oberfläche der Öltröpfchen stattfinden kann. Das führt zur Aushärtung des Duromers auf der Öltröpfchenoberfläche und letztlich zur Kapselbildung. Die resultierenden Kapselwände sind in der Regel hydrophob und stark vernetzt und quellen nicht in Wasser.

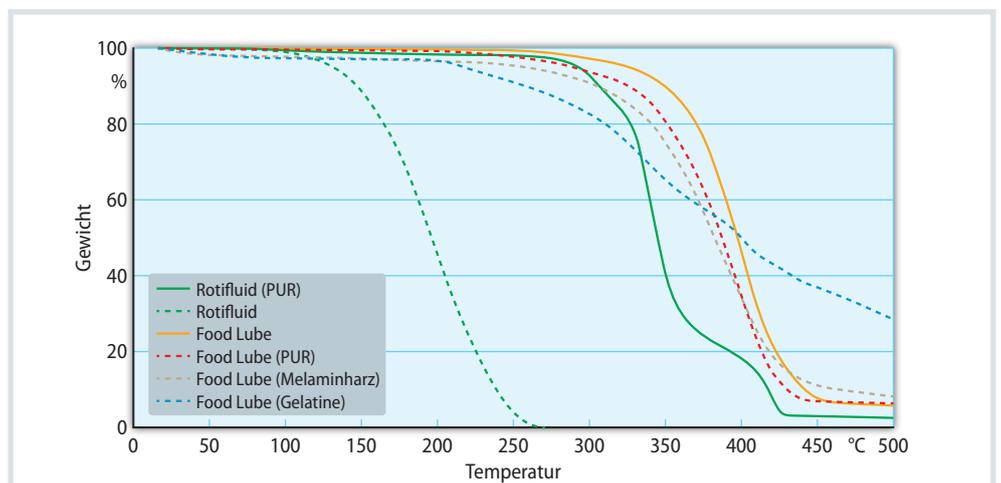
In der **Tabelle** sind verschiedene Schmieröltypen aufgeführt, die im Rahmen eines AiF-Projektes (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen; Projektkennung: IGF 19921 BG) verkapselt wurden. Alle dort genannten Schmieröltypen lie-

ben sich grundsätzlich sowohl mit Melaminharz (MF), als auch mit PUR, Polyharnstoff und ebenfalls mit Gelatine verkapseln. Nach der Isolierung und Trocknung der Kapseln entsteht ein trockenes fließfähiges Pulver mit einem durchschnittlichen Schmierölgehalt von 80 bis 90 Gew.-%. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Öltröpfchen vollständig eingeschlossen sind. Die Kapseln haben eine annähernd sphärische Form, ihre Wände sind intakt (**Titelbild**).

Die für eine thermoplastische Verarbeitung relevante thermische Stabilität der Mikro kapseln wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt. Die Messungen wurden mit einer TGA 500 des Unternehmens TA Instruments, New Castle/

Bild 4. Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (TGA) der unverkapselten und verkapselten Schmierölformulierungen

Quelle: Fraunhofer IAP; Grafik: © Hanser



Delaware/USA, mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis 500 °C unter Stickstoffspülung durchgeführt.

In **Bild 4** sind exemplarisch die Ergebnisse für zwei unterschiedliche Schmiermittel dargestellt. Rotifluid von der Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, ist ein niedrigviskoseres Schmiermittel, ein sogenanntes Feinmechanik-Öl, auf Basis eines Mineralölgemisches. Die Verkapselung von Rotifluid in PUR und Polyharnstoff führt zu einem pulverartigen Produkt mit einer thermischen Stabilität bis ungefähr 300 °C, was über dem Siedepunkt des Schmieröls liegt.

Stabil bis zu Temperaturen von 300 °C

Die aus mehreren Komponenten bestehende Schmierstoffformulierung Food Lube der Riedel GmbH, Eschbach, verfügt über eine sehr gute thermische Stabilität bis ca. 300 °C. Auf PUR basierende Kapseln kommen auch bei diesem Schmierstoff auf eine hohe thermische Stabilität bis ungefähr 300 °C. Melaminharz- und Gelatinekapseln zeigen einen leichten Gewichtsverlust im Bereich unter 100 °C. Er resultiert aus Restfeuchte und kann durch zusätzliche Trocknungsmaßnahmen verhindert werden. Melaminharzkapseln gefüllt mit Food Lube sind bis ca. 250 bis 300 °C stabil und können unterhalb dieses Temperaturbereichs in die Kunststoffe einarbeitet werden. Ein deutlicher Gewichtsverlust und thermischer Abbau des Kernmaterial- und Wandmaterials ist bei Melaminharzkapseln etwa ab 300 °C zu beobachten. Die auf Gelatine basierenden Kapseln mit einem Kern aus Food Lube sind weniger stabil und bauen bereits bei 200 °C ab. Trotzdem ist auch die Gelatinewand von Interesse, da sie bioabbaubar ist und aus natürlichen Quellen stammt. Für Kunststoffe wie Polyoxymethylene (POM) oder Polypropylen (PP) mit Verarbeitungstemperaturen unterhalb von 200 °C sind diese Kapseln durchaus eine Alternative.

Flüssige Additive werden zu pulverartigen Feststoffen

Das Beispiel Schmierstoffe zeigt sehr gut, dass sich mit Mikroverkapselung auch für die Verarbeitung eigentlich ungeeignete Additive in Kunststoffe integrieren lassen. Neben Schmiermitteln gibt es natürlich noch viele weitere Funktionsadditive die dafür in Frage kommen. Im Prinzip können alle flüssigen Formulierungen durch Mikroverkapselung in pulverartige Feststoffe, sogenannte Pseudofeststoffe, überführt werden. In dieser Form eignen sie sich auch für thermoplastische Polymerverarbeitungsprozesse. Sensible Zusätze wie beispielsweise Duftstoffe, Klebstoffe, Enzyme oder lebendige Bakterien, die oft eine nicht ausreichende thermische Stabilität und Sensibilität gegenüber bestimmten Umgebungsbedingungen aufweisen, können

Die Autorinnen

Dipl.-Ing. Monika Jobmann leitet seit 2010 die Abteilung Mikroverkapselung und Partikelanwendungen am Fraunhofer IAP; monika.jobmann@iap.fraunhofer.de

Dr. Alexandra Latnikova ist seit 2012 als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer IAP in der Abteilung Mikroverkapselung und Partikelanwendungen tätig; alexandra.latnikova@iap.fraunhofer.de

Dr. Marieluise Lang arbeitet seit 2015 als Bereichsleiterin der Abteilung Materialien, Compoundieren und Extrudieren bei der SKZ-KFE gGmbH; m.lang@skz.de

Rebecca Schoch, M.Sc., ist seit 2016 wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Gruppe Materialentwicklung der SKZ-KFE gGmbH; r.schoch@skz.de

Dank

Die hier präsentierten Ergebnisse wurden im Rahmen des AiF-Projekts IGF 19921 BG als gemeinschaftliches Projekt des Fraunhofer-Instituts für Angewandte Polymerforschung (IAP), Potsdam, und des SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg, erarbeitet. Das Vorhaben wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Fraunhofer IAP und SKZ bedanken sich bei den Projektbegleitern für die Bereitstellung von Schmierstoff- und Polymermustern.

Teil 2: Verarbeitung der Mikro kapseln

Im zweiten Teil des Artikels wird über die Ergebnisse der thermoplastischen Verarbeitung der Mikro kapseln berichtet und über die Eigenschaften der resultierenden Kunststoff-Compounds. Er erscheint voraussichtlich in Ausgabe 7/2020.

Service

Digitalversion

- Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2020-05

durch Mikroverkapselung an die Verarbeitungsbedingungen von Kunststoffen angepasst werden. Mikroverkapselung ermöglicht dadurch eine Erweiterung des Anwendungsspektrums von klassischen Additiven und erlaubt den Einsatz von vollkommen neuen Zusatzstoffen. ■



Nichts mehr verpassen!

www.kunststoffe.de/newsletter

Kunststoffe.de