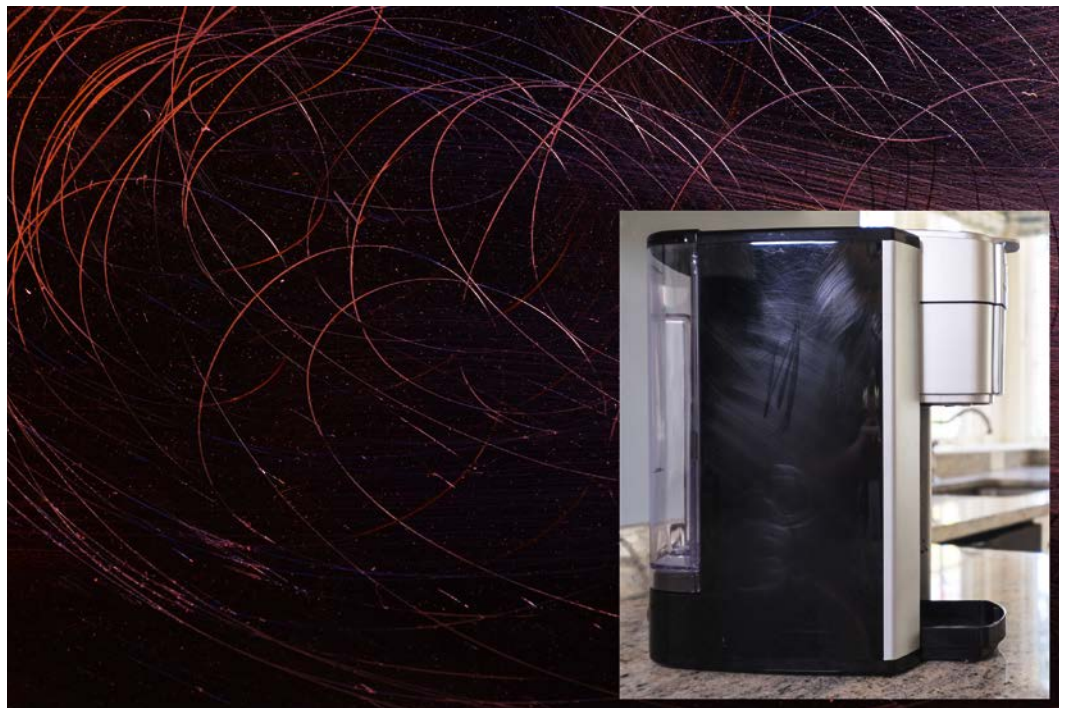


Organoton macht kratzfest

Modifizierte Additive verbessern die Oberflächeneigenschaften von Polyamiden, Acrylaten und Polycarbonat

Kratzer und Gebrauchsspuren limitieren die Anwendungsmöglichkeiten von Thermoplasten. Viele Kunststoffverarbeiter suchen nach Möglichkeiten, Oberflächen vor solchen Beschädigungen zu schützen. Dafür wurden unterschiedliche Thermoplaste mit Additiven auf Basis von modifiziertem Ton versetzt und anschließend hinsichtlich ihrer Eigenschaften verglichen.

Thermoplastische Flächen, wie beispielsweise auf Haushaltsgeräten, sind im Alltag Kratzern und Beschädigungen ausgesetzt. Durch den Zusatz von Organoton wird die Kratzfestigkeit von Thermoplasten erhöht, was die Oberflächen schützt (© TenasiTech)



Viele Thermoplaste sind gegenüber Kratzern und Gebrauchsspuren nicht beständig, was ihre Anwendungsmöglichkeiten limitiert (Titelbild). Solche „Kratzer“, wie sie im Folgenden betrachtet werden, sind Schäden, die durch das Ziehen eines harten oder scharfkantigen, druckbelasteten Objekts über eine Oberfläche entstehen. Schleifendes Abtragen von Materialoberflächen kennzeichnet „Abrieb“ und das im Folgenden verwendete englische „Mar“ bezieht sich auf Gebrauchsspuren ohne signifikanten Materialverlust, die sich auf Farbe, Glanz oder Trübung auswirken. Oberflächen mit verbessertem Rückstellvermögen, die ihre

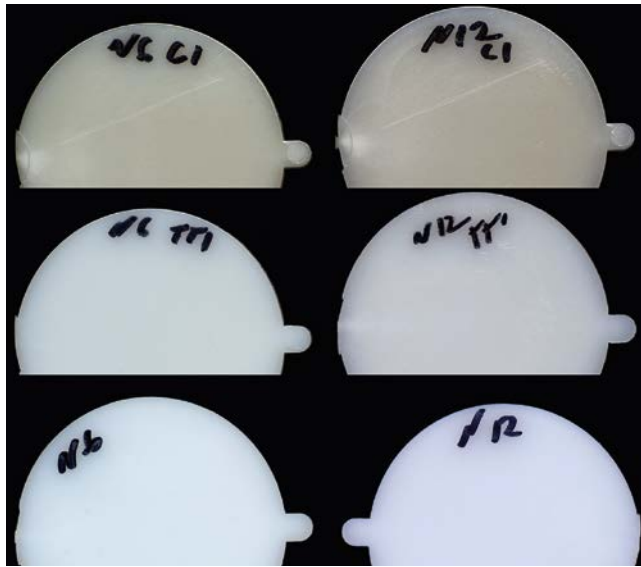
ästhetischen Eigenschaften über lange Zeiträume behalten, sind daher gefragt [1]. Die Kratzfestigkeit kann zum einen durch Hartbeschichtungen, die während [2, 3] oder nach [4] der Verarbeitung aufgebracht werden, und zum anderen durch spezielle Additive verbessert werden. Hartbeschichtungen, wie lösemittelbasierte, UV- oder thermisch gehärtete Acrylate und Polysiloxane, steigern jedoch die Herstellkosten signifikant und schließen eine weitere Bearbeitung des beschichteten Produkts aus. Einschränkungen bestehen aber auch bei herkömmlichen Kunststoffadditiven, wie Amiden [5], Silikonöl [6], Siloxanen [7]

oder sehr feinen Füllstoffen [8]. Ein Amid bietet zum Beispiel einen sehr effizienten, kurzzeitigen Schutz während der Produktion, der jedoch im Gebrauch schnell nachlässt. Silikonöle und gepfropfte Polymere können die Lackierbarkeit und den Geruch beeinflussen, wenn sie an die Oberflächen der Formteile migrieren.

Chemische Modifikation beeinflusst Beständigkeit

Additive aus Organoton bieten eine kosteneffiziente, umweltverträgliche, beständige sowie lackierbare Alternative. Als Organoton bezeichnet man dabei

Bild 1. Farbe von spritzgegossenem PA: PA6 (Akulon K222-D, links) und PA12 (Rilsan AMNO, rechts); von oben nach unten: mit 1% Cloisite 11, mit 1% Solid-TT, nicht compoundiert. Bei Cloisite 11 verfärbt sich der Kunststoff, da sich das Additiv thermisch abbaut
(© TenasiTech)



Tone, die mit einem organischen Modifikator versehen wurden, der die Oberflächeneigenschaften beeinflusst. Während die Oberfläche von Tonen üblicherweise mit Metallionen – meist Natrium oder Kalzium – besetzt ist, werden diese bei Organotonen gegen langkettige organische Verbindungen – meist basierend auf Aminen oder Pyridinium – ersetzt, die eine verbesserte Wechselwirkung mit der Kunststoffmatrix ergeben. Damit versetzte Thermoplaste eignen sich für das Compoundieren ebenso wie für das Extrudieren, Spritzgießen und Thermoformen. Der Fokus bisheriger Untersuchungen zu diesen Additiven lag zumeist auf den mechanischen Eigenschaften. Zu den Auswirkungen auf die Kratz- und Abriebfestigkeit finden sich in der Literatur keine Untersuchungen an Polymethylmethacrylat (PMMA), wohl aber an Polyamid 6 (PA6) und Polycarbonat (PC) [9, 10]. Die Berichte zu PA6 ergaben keine einheitlichen Ergebnisse. So zeigte ein PA6-Nanocomposite, hergestellt durch In-situ-Polymerisation zusammen mit dem Tonmineral Montmorillonit, der mit 12-Aminododecansäure modifiziert war [11], im Taber-Test um 50 % bessere Werte als der nicht modifizierte Kunststoff. Dem gegenüber wird in [12–14] für das gleiche PA6-Composite über eine Abnahme der Kratzfestigkeit berichtet, wobei die Prüfungen entweder mit einem Stift-Scheibe-Tribometer oder mit einem Taber Abrader Typ 5135 erfolgten. Dabei handelt es sich im erstgenannten Fall allerdings um eine Prüfung auf Gebrauchsspuren (Mar-Test), während die beiden anderen Me-

thoden zur Bestimmung der Kratzfestigkeit dienen.

Darüber hinaus zeigt nach [15] ein PA6-Nanocomposite, hergestellt auf einem Doppelschneckenextruder unter Verwendung eines mit Dioctadecyl-Dimethyl-Ammonium-Ionen modifizierten Montmorillonits, eine deutlich erhöhte Abriebfestigkeit auf einem Stift-Scheibe-Tribometer, sowohl gegenüber dem nicht modifizierten Polymer als auch gegenüber einem Nanocomposite auf Basis von nicht modifiziertem Montmorillonit. Die Art der chemischen Modifikation des Organotons beeinflusst also die Beständigkeit gegen Kratz- und Gebrauchsspuren. Bei der Untersuchung der Kratzfestigkeit von PC mit 1 Gew.-% Montmorillonit, der mit quartärem Ammonium modifiziert war [16], sank der Reibwert um 88 % und der Verschleiß um zwei Größenordnungen. Die chemische Modifikation des Organotons wurde jedoch nicht näher

beschrieben und das Produkt ist nicht im Handel.

Wechselwirkungen zwischen Matrix, Ton und Modifikation

Die Ergebnisse lassen Unterschiede in Abhängigkeit davon erwarten, welche Polymere und organischen Modifikatoren für den jeweiligen Organoton eingesetzt werden, um die gewünschte Dispergierung zu erreichen. Die beschriebenen Untersuchungen beziehen sich auf PA6, PA12, PMMA sowie PC und die beiden Organoton-Produkte Cloisite 11 (Hersteller: BYK Additives & Instruments, Wesel), ein natürlicher Bentonit, modifiziert mit Benzyl, hydriertem Talg und Dimethyl-Ammoniumchlorid, sowie Solid-TT (Hersteller: TenasiTech Pty Ltd, Marblehead, MA/USA), ein synthetischer Hectorit, modifiziert mit Cholinchlorid und Oleylmethylbis (2-Hydroxyethyl)-Ammoniumchlorid. Ergebnisse für Cloisite 30B und Solid-TT in PMMA sind eingeschlossen, weil Cloisite 30B ein heute zwar nicht mehr verfügbarer Organoton für technische Kunststoffe ist, aber ausführlich untersucht wurde.

Organoton kann durch In-situ-Polymerisation oder Compoundieren in die Thermoplast-Schmelze [17] eingebracht werden. Bei guter Kompatibilität zwischen Polymer und Organoton sowie entsprechender Exfoliation (die Zerstörung einer geordneten Anordnung der Tonplättchen mithilfe chemischer, mechanischer oder thermodynamischer Kräfte) entstehen auf dem Doppelschneckenextruder Composites mit ähnlichen Eigenschaften wie im In-situ-Verfahren [18]. Dies vereinfacht die Herstellung von Organoton-Composites bei einer Vielzahl unterschiedlicher Kunststoffe. »

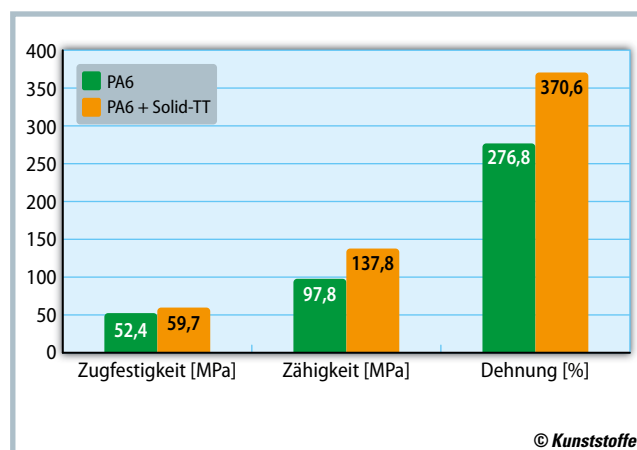


Bild 2. Mechanische Eigenschaften von PA6 (Nycoa 1637) mit Solid-TT im Vergleich zum ungefüllten, verarbeiteten Polymer zeigen gesteigerte Reißdehnung und Schlagzähigkeit
(Quelle: TenasiTech)

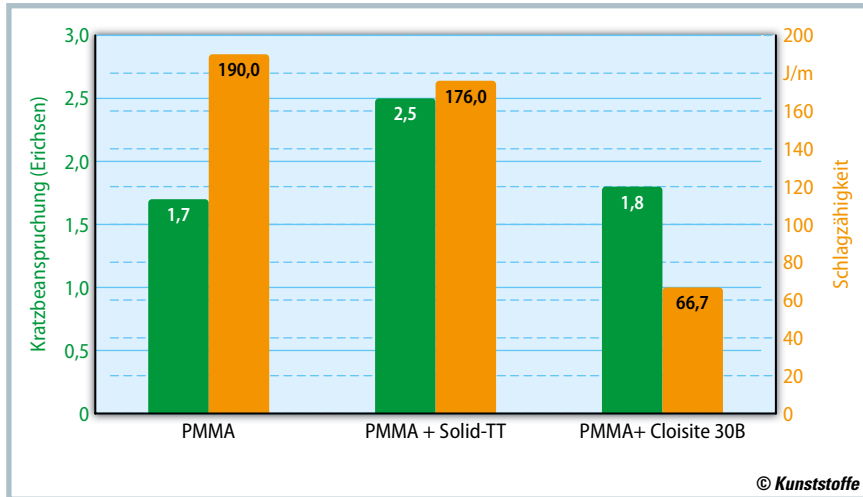


Bild 3. Prüfungsergebnisse mit radialer Kratzbeanspruchung (Erichsen, grün) und der Schlagzähigkeit (gelb) von PMMA mit Solid-TT bzw. Cloisite 30B (Quelle: TenasiTech)

(z. B. in der Produktion) hinaus, erfordert die Beschreibung des Langzeitverhaltens im Gebrauch gegebenenfalls beschleunigte Alterungstests und die Berücksichtigung der Bewitterung und Feuchtigkeitsaufnahme. Zudem sind die Ergebnisse der vielen gebräuchlichen Verfahren zur Messung der Kratzfestigkeit meist nicht direkt vergleichbar [17]. Aus diesen Gründen werden nachfolgend die Ergebnisse für unterschiedliche Testverfahren beschrieben. Dafür wurde jeweils 1 Gew.-% der Additive mit einem Doppelschneckenextruder in die Schmelze eingebracht. Die Vergleichsmuster wurden nicht compounding. Für einen realistischeren Vergleich sind zusätzlich Daten für ein PA6 (Nycoa 1637, Hersteller: Nylon Corporation of America, Manchester, NH/USA) eingeschlossen, bei dem sowohl der Organoton-Composite als auch ein „Leermuster“ den gleichen Doppelschneckenextruder durchlaufen.

Vergleichende Ergebnisse der Organoton-Additive

In der Prüfung der Kratzfestigkeit mit dem Bleistift-Härte-Test steigerte Solid-TT

Die Autoren

Dr. David Evans ist seit 2012 Executive Chairman der TenasiTech Pty Ltd, Brisbane, Australien.

Dr. Grant Edwards ist seit 2009 Senior Engineer bei TenasiTech Pty Ltd, Brisbane, Australien.

Richard Marshall ist seit 2011 CEO von TenasiTech Pty Ltd, Brisbane, Australien; richard@tenasitech.com

Messdaten

Die Ergebnisse der Glanzmessung, der Bleistift-Härte, der „Mar“-Beständigkeit, umfangreiche mechanische Kennwerte sowie die Prüfverfahren, -geräte und -normen sind in Tabellen bzw. Grafiken online dargestellt unter

➤ www.kunststoffe.de/2309265

Service

Literatur & Digitalversion

➤ Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/2309265

English Version

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

In **Tabelle 1** sind die in dieser Studie verwendeten Werkstoffe aufgelistet. Die Bestimmung der jeweiligen Kratz-, „Mar“- und Abriebfestigkeit ist kompliziert, da die Füllstoffe die Erkennbarkeit von Kratzern beeinflussen und sich die Empfindlichkeiten glatter bzw. genarbter Oberflächen unterscheiden. Über die Bestimmung der kurzzeitigen Kratzfestigkeit

Werkstoff	Handelsname und Beschreibung	Hersteller
PMMA	Plexiglas V825	Arkema
PA6	Akulon K222-D	DSM Engineering Plastics
PA6	Nycoa 1637	Nycoa
PA12	Grilamid TR90	EMS-Grivory
PA12	Rilsan AMNO	Arkema
PC	Lupoy PC 1201-22	LG Chem
Organisch modifizierter Nanoton	Cloisite 11: natürlicher Bentonit, modifiziert mit Benzyl, hydriertem Talg und Dimethyl-Ammoniumchlorid	BYK Additives
	Cloisite 30B: natürlicher Montmorillonit, modifiziert mit Methyl, Talg, Bis(2-Hydroxyethyl)Ammoniumchlorid.	
	Solid-TT: synthetischer Hectorit, modifiziert mit Cholin und Oleylmethylbis(2-Hydroxyethyl)Ammoniumchlorid	TenasiTech

Tabelle 1. Übersicht der verwendeten Werkstoffe und Additive (Quelle: TenasiTech)

Werkstoff	Erichsen-Kratzttest (ISO 4586-2, modifiziert, [N])	Taber-Abrieb (H18, 1000 g, 1000 Zyklen) (Gewichtsverlust, [mg])
PMMA	1,7	-
PMMA + 1% Solid-TT	2,5	-
PMMA + 1% Cloisite 30B	1,8	-
PA6	0,7	5,37
PA6 + 1% Solid-TT	1,2	5,80
PA6 + 1% Cloisite 11	0,95	8,01
PA12 (Rilsan AMNO)	0,9	1,56
PA12 (Rilsan AMNO) + 1% Solid-TT	0,95	1,76
PA12 (Rilsan AMNO) + 1% Cloisite 11	0,75	1,89
PA12 (Grilamid TR90)	2,2	-
PA12 (Grilamid TR90) + 1% Solid-TT	3,4	-

Tabelle 2. Erichsen-Kratzttest und Taber-Abrasion (Quelle: TenasiTech)

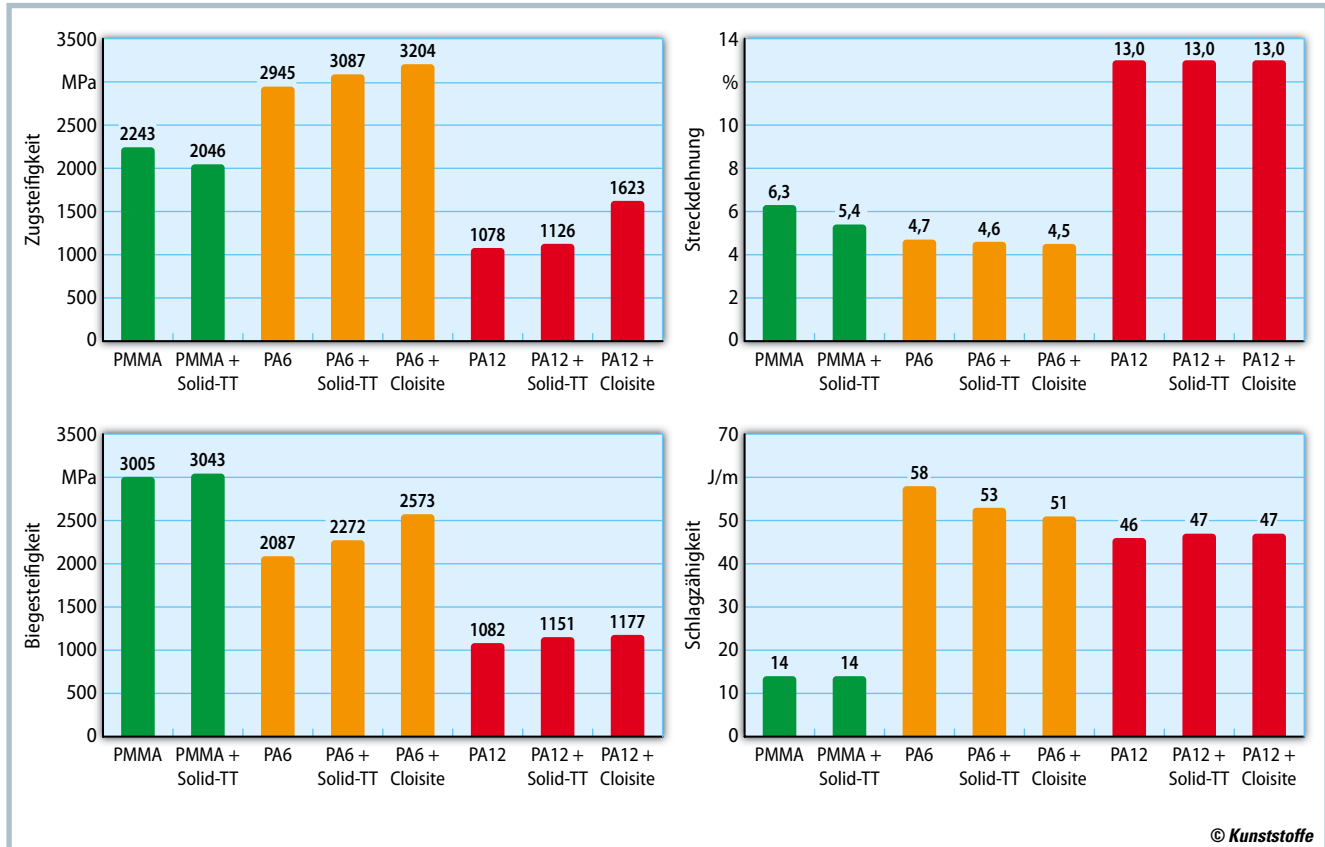


Bild 4. Mechanische Eigenschaften von PMMA, PA6 (Akulon K222-D) und PA12 (Rilsan AMNO) mit Organoton-Additiven (Quelle: TenasiTech)

bei allen untersuchten Kunststoffen die Bleistifft Härte mit minimaler Auswirkung auf die Schlagzähigkeit. Bei PC gab es eine Verfärbung. Cloisite 11 bewirkte in geringerem Maße Verbesserungen bei Polyamiden. Bei der Prüfung mit radialer Kratzbeanspruchung (Erichsen) steigerte Solid-TT für alle untersuchten Kunststoffe die Prüfkraft, die zudem höher war als bei Einsatz von Cloisite 11. In PA12 verringerte Cloisite 11 die Kratzbeständigkeit (**Tabelle 2**). In der Prüfung mit radialer Abrasion waren die Ergebnisse für beide Organoton-Additive negativ, wobei Cloisite 11 schlechter abschnitt. Die Messung der „Mar“-Beständigkeit (Crockmaster) zeigte mit Solid-TT in PA12 (Grilamid TR90) erhöhte Resistenz gegenüber Kratzern.

Auch bei physikalischen und mechanischen Eigenschaften wies Solid-TT bessere Ergebnisse auf. So zeigen damit hergestellte Composites aufgrund der höheren thermischen Stabilität geringere Farbveränderungen als bei Einsatz von Cloisite 11 (**Bild 1**). In Nycoa 1637 steigert Solid-TT die Reißdehnung um 41% und die Schlagzähigkeit um 34% (**Bild 2**). Grilamid TR90 zeigte mit dem Additiv nur einen geringen Glanzverlust gegenüber

nicht zuvor verarbeitetem Material. Bei Additivierung mit Cloisite 30B sank die Schlagzähigkeit von PMMA deutlicher (um 62%), mit Solid-TT nur um 7% (**Bild 3**).

Fazit

In den hier beschriebenen Untersuchungen verbessert das Organoton-Additiv Solid-TT in PA, PMMA und PC die Kratzbeständigkeit. Das Vergleichsprodukt Cloisite 11 erreicht keine gleichwertigen Leistungen und ergab in einigen Fällen sogar ein schlechteres Erscheinungsbild, da es aufgrund seiner niedrigeren thermischen Beständigkeit die Thermoplaste durch die Verarbeitung gelb verfärbte. Die mechanischen Eigenschaften der Composites erweisen sich für beide Additive als ähnlich und akzeptabel im Vergleich zu den nicht additivierten Vergleichsmustern (**Bild 4**). Solid-TT steigerte jedoch die Eigenschaften von PA6 im Vergleich zu ungefülltem PA6 mit der gleichen Verarbeitung erheblich. In PMMA bewirkte das Additiv eine erhöhte Kratzbeständigkeit ohne an Schlagzähigkeit zu verlieren, während Cloisite 30B in PMMA eine geringe Steigerung der Kratzfestigkeit, aber eine niedri-

gere Schlagzähigkeit ergab. Auch in PC erhöht Solid-TT die Kratzfestigkeit, allerdings zeigten sich nach dem Compoundieren Verfärbungen. Darum sollten weiterführende Untersuchungen mit Zugabe von Hitzestabilisatoren folgen. ■

HANSER

Nichts mehr verpassen!

www.kunststoffe.de/newsletter



Kunststoffe.de