

Dünnwandige Bauteile

Verwendung chemischer Treibmittel beim Spritzgießen

Gunther Lübke, Ahrensburg

Mit neuartigen chemischen Treibmittelsystemen werden auf konventionellen Spritzgießmaschinen Bauteile mit Wanddicken von maximal 3 mm ohne Einfallstellen mit erstklassigen Oberflächen hergestellt. Gleichzeitig wird die Zykluszeit um 30 % reduziert. Für technische Kunststoffe kommen Treibmittel mit extra hohen Zersetzungstemperaturen (>270 °C) zum Einsatz.

Feste organische und anorganische Verbindungen, die durch eine chemische Reaktion Gase abspalten, werden als chemische Treibmittel bezeichnet. Die bei dieser Reaktion entstehenden Zersetzungsrückstände wirken als aktive Nukleierungsmittel. Sie bewirken eine feinere Zellstruktur und eine bessere Löslichkeit der Gase im Thermoplast.

Von den vielen in der Literatur für diesen Zweck beschriebenen Verbindungen, haben weniger als zehn Chemikalien eine wirtschaftliche Bedeutung erlangt und sich in der Praxis bewährt. Eine herausragende Stellung nimmt dabei das Azodicarbonamid und dessen Modifizierungen ein. Mit einem Marktanteil von 80 bis 90 % dominiert es die chemischen Treibmittel im Bereich der Extrusion. Dagegen werden im Spritzgießen vielfach endotherme Mischungen auf der Basis von Natriumhydrogencarbonat und Zitronensäurederivaten eingesetzt. Tabelle 1 zeigt eine Reihe der gebräuchlichsten chemischen Treibmittel mit den gemessenen Zersetzungstemperaturen und freigesetzten Gasen [1].

Treibmittelsysteme als Prozesshilfsmittel

Bedingt durch die Löslichkeit der Treibmittelgase in der Polymerschmelze hat

sich ein neues Einsatzgebiet herausgebildet. Abhängig vom Druck in der Verarbeitungsmaschine und dem eingestellten Temperaturprofil verhalten sich die Gase wie überkritische Flüssigkeiten (super critical fluids). Folge dieser Gas-Löslichkeit in der Polymerschmelze ist eine drastische Viskositätserniedrigung, die in Spritzgießprozessen zu reduzierten Zykluszeiten, verbessertem Füllverhalten bei komplizierten Werkzeuggeometrien und erstklassigen Oberflächen führt. Dadurch ergibt sich eine Wirkung ähnlich der eines Verarbeitungshilfsmittels.

Um die Wirkung des chemischen Treibmittels als Prozesshilfe zu untersuchen, wurde Polypropylen mit verschiedenen

Treibmittelkonzentrationen (Brabender Einschnellenextruder 19 mm, L/D 25) getestet. Für alle Versuche wurde mit einer Schneckendrehzahl von 60 1/min gearbeitet. Bild 1 zeigt den Druck und die Schneckendrehzahl: Schon bei einer geringen Konzentration von 0,3 % endothermes Treibmittelsystem (Typ: Hydrocerol, Hersteller: Clariant) wurde ein Druckverlust von 10 bis 15 bar (ca. 20 %) gemessen.

Nukleierung und Dispergierung

Entscheidend für den Erfolg des Schäumprozesses sind folgende Parameter, die durch geeignete Treibmittelsysteme opti-

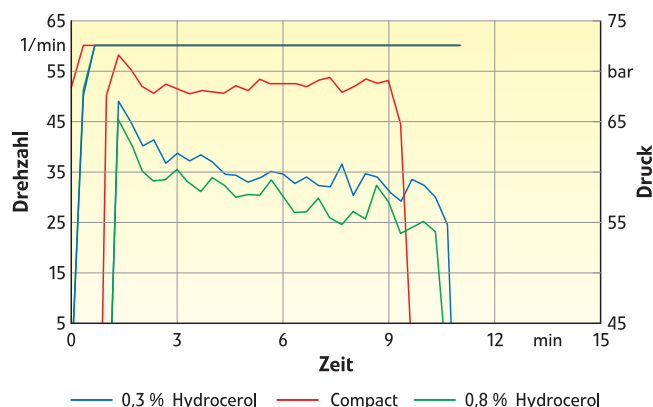


Bild 1. Einfluss des Treibmittels auf den Druckaufbau bei der Verarbeitung eines hochgefüllten Polypropylens

Chemische Bezeichnung	Abkürzung	Strukturformel	Zersetzungsbereich [°C]	Hauptanteil der Gase
Natriumhydrogencarbonat	Bicarb	<chem>NaHCO3</chem>	130-150	CO ₂ , H ₂ O
4,4'-Oxybis(benzolsulfonylhydrazid)	OBSH	<chem>N2N(S(=O)(=O)c1ccc(Oc2ccc(S(=O)(=O)N2)cc2)cc1</chem>	140-165	N ₂ , H ₂ O
Azodicarbonamid	ADC	<chem>H2N-CO-N=N-CO-NH2</chem>	200-220	N ₂ , CO, CO ₂ , (NH ₃)
Zitronensäure(derivate)		<chem>ROOC-CH2-C(OH)(COOR)-CH2-COOR</chem>	200-220	CO ₂ , H ₂ O

Tabelle 1. Auswahl der am häufigsten verwendeten chemischen Treibmittel und einiger wichtiger Parameter



Bild 2. Dünnwandiges Bauteil aus Polyethylen und Polypropylen, geschäumt mit Hydrocerol ITP 810

mirt werden können: Nukleierung, Dispergierung sowie Stabilisierung des Schaumstoffs durch Erhöhung der Schmelzeelastizität (melt strength).

Die Nukleierungswirkung wird durch inaktive Partikel wie Talkum, Kalk oder Siliciumdioxid ausgelöst. Diese Partikel bewirken eine Störung der homogenen Polymerschmelze, an denen das Zellwachstum im Schäumprozess beginnt. Je feiner die Partikel sind und je besser sich diese in der Schmelze dispergieren lassen, desto besser ist naturgemäß die Nukleierungswirkung und damit umso feiner die Schaumstruktur. Bei der Feinheit der Partikelgröße sind Grenzen gesetzt: Ab einer bestimmten Partikelgröße lassen sich vielfach diese Nukleierungsmittel gar nicht oder nur mit erhöhtem Aufwand dosieren. Agglomerate und Brückenbildung sind die Folge.

Den Masterbatches, die eine einfache, sichere und umwelt- sowie gesundheitschonende Verarbeitung beim Kunden ermöglichen, kommt somit eine besondere Bedeutung zu. Neu entwickelte Trägersysteme mit elastischem Anteil für Treibmittel-Masterbatches erhöhen die Schmelzviskosität, stabilisieren die Schaumstruktur und ermöglichen damit ein kontrolliertes Zellwachstum ohne Lunker und Einfallstellen. Die von Clariant entwickelte Hydrocerol ITP-Serie erfüllt diese Vorteile. Diese endothermen Treibmittel-



Bild 3. Dünnwandiges Bauteil aus PA66-GF30, geschäumt mit Hydrocerol ITP 820

systeme kommen hauptsächlich bei dünnwandigen Spritzgussteilen (ITP = Injection Moulding Thin Parts) zum Einsatz.

Dünnwandige Teile im Automobilbereich, aber auch Gehäuse und Teile von elektronischen Geräten sind Anwendungsgebiete [2]. Namhafte Spritzgießmaschinenhersteller und Verarbeiter haben die ITP-Serie getestet. Polypropylen, Polystyrol und Polyamid wurden in einer Spritzgussform mit einer Wanddicke von max. 3 mm verarbeitet. Bei einer Dosierung von 3 bis 6 % wurden Einfallstellen und Schrumpf beseitigt sowie gleichzeitig eine hervorragende Oberflächenqualität erreicht. Die Teile wurden ohne Nachdruck gespritzt. Darüber hinaus wurde eine Verkürzung der Zykluszeit um 30 % erreicht. Weitere Anwendungsbeispiele zeigen die Bilder 2 bis 4.

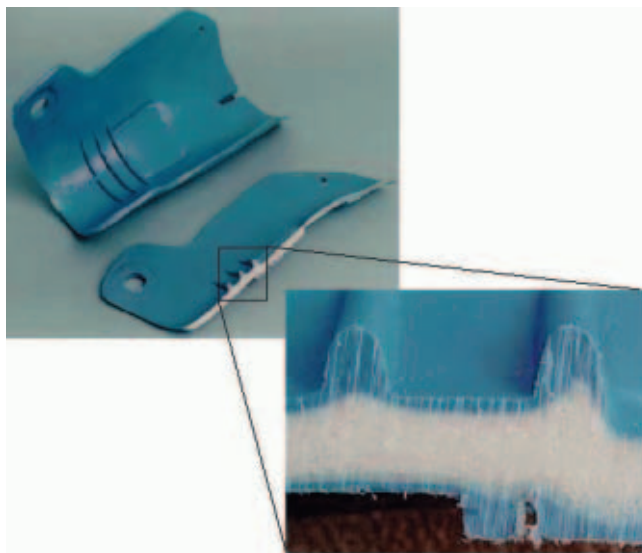


Bild 4. Skischuh mit geschäumter Innenschicht

Damit stellt die ITP-Serie, verwendet auf konventionellen Spritzgießmaschinen, eine ernst zu nehmende Alternative zu den Direktbegasungsverfahren mit superkritischen Gasen dar, die eine spezialisierte und kostenintensive Anlagentechnik - z. T. verbunden mit Lizenzgebühren - voraussetzen.

Nukleierung im Direktbegasungsverfahren

Die exzellente Nukleierungswirkung der Hydrocerol ITP-Serie wurde auch im Direktbegasungsverfahren unter Beweis gestellt. Mit dem Direktbegasungsverfahren werden verschiedene thermoplastische Kunststoffe mit physikalischen Treibmitteln (z. B. Kohlendioxid, Stickstoff oder Butan) kommerziell erfolg-

reich verschäumt. Produkte aus geschäumtem Polystyrol sind u. a. Speisebehälter, Isolierungen und Dichtungen [3].

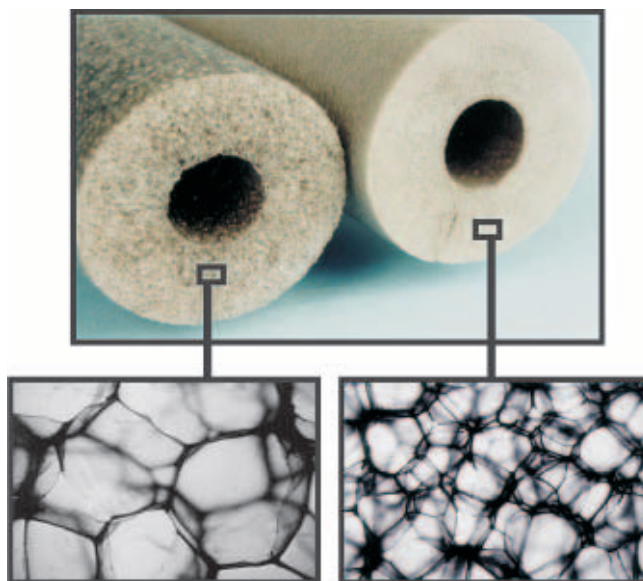
Um eine gute Schaumstoffstruktur mit niedriger Dichte im Direktbegasungsprozess zu erhalten, muss ein Kunststoff ausgewählt werden, der imstande ist, das Zellwachstum und die Zellstabilisierung zu unterstützen. Generell gibt es für ein vorgegebenes System aus Kunststoff und physikalischem Treibmittel eine maximale Viskosität der Schmelze, oberhalb der keine Expansion der Schaumzellen mehr stattfindet, und eine minimale Viskosität, unterhalb der die expandierten Zellen kollabieren.

Die Direktbegasung eines Kunststoffs ohne zusätzliche Additive führt zu einer relativ grobzelligen Schaumstruktur. Für eine feine und gleichmäßige Schaum-

struktur ist die Zugabe eines Nukleierungsmittels notwendig. Das Nukleierungsmittel bildet die Keimzellen, an denen die Schaumzellen zu wachsen beginnen, d. h. an diesen Stellen wird sich das physikalische Treibmittel aus der Schmelze zuerst separieren. Stellt das Nukleierungsmittel eine größere Anzahl von Keimen zur Verfügung, werden mehr Schaumzellen gebildet, und die durchschnittliche Zellgröße ist kleiner.

Es gibt grundsätzlich zwei unterschiedliche Arten von Nukleierungsmitteln: Inaktive (oder passive) und aktive Nukleierungsmittel. Passive Nukleierungsmittel sind feste Substanzen wie Talkum, Kaolin, Kieselgur, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid. Die Effizienz dieser Substanzen wird durch die Partikelform und -größe bestimmt. Als aktive

Bild 5. Chemische Treibmittel wirken als Nukleierungsmittel im Direktbegasungsverfahren (links: ohne Nukleierungsmittel, rechts: mit Hydrocerol ITP 810 als Nukleierungsmittel)



Hydrocerol	Spritzgießen	Direktbegasung	PE	PP	PVC	PS+ABS	Sonstige
ITP 810	+	○	+	+			TPE
ITP 820	+	○		+			PBT, PA
ITP 830	+	○				+	PC/ABS
XH 902	+						PET, PC, PA, POM

+ empfohlen; ○ geeignet

Tabelle 2. Treibmittelsysteme für Spritzgießen und Extrusion

Nukleierungsmittel werden chemische Treibmittelsysteme bezeichnet, wenn diese niedrig konzentriert den Direktbegasungsprozess unterstützen. Die festen Rückstände des Treibmittels bewirken zusätzliche Fehlstellen in der Polymermatrix und begünstigen den „Selbstnukleierungseffekt“. Aktive Nukleierungsmittel sind im Allgemeinen effizienter und ergeben kleinere und gleichmäßigere Schaumzellen als inaktive Nukleierungsmittel. Aufgrund der höheren Wirksamkeit ist für eine gewünschte Schaumqualität die Dosierung aktiver Nukleierungsmittel deutlich geringer (3 bis 5 mal, bezogen auf den Wirkstoff) als die der passiven Nukleierungsmittel.

Alle Hydrocerol-Treibmittelsysteme der ITP-Serie unterstützen als Nukleierungsmittel - Dosierung 0,5 bis 1,5 % - die Direktbegasung sowohl im Spritzgießen als auch in der Extrusion (Bild 5). Eine Übersicht zeigt Tabelle 2.

Treibmittel für hohe Temperaturen

Zitronensäurederivate befinden sich seit vielen Jahren in Standardkunststoffen

wie Polyolefinen, Polystyrol und PVC zur Herstellung von geschäumten Produkten

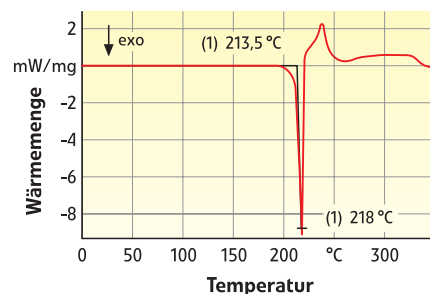
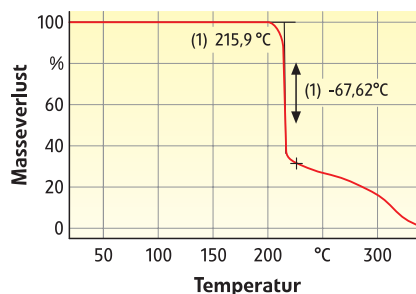


Bild 6. Zersetzungstemperatur, dargestellt durch den maximalen Masseverlust (TGA) oder das Peak-Maximum der Wärmemenge (DSC) von Azodicarbonamid

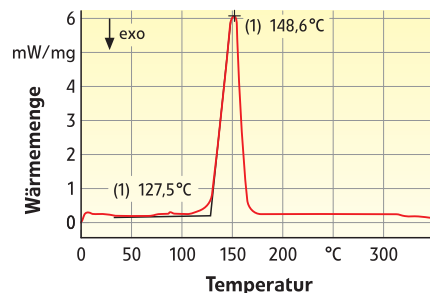
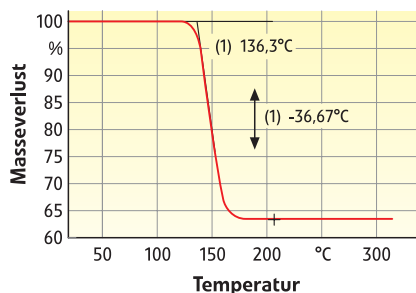


Bild 7. Zersetzungstemperatur, dargestellt durch den maximalen Masseverlust (TGA; links) oder das Peak-Maximum der Wärmemenge (DSC; rechts) von Natriumhydrogencarbonat

im Einsatz. Aufgrund der relativ niedrigen Zersetzungstemperatur von maximal 200 bis 220 °C ist der Einsatzbereich bei PET und anderen technischen Thermoplasten mit Verarbeitungstemperaturen von 280 °C und höher stark eingeschränkt. Gasverluste in der Einzugszone und ein zu enges Verarbeitungsfenster schränken die Verwendung konventioneller Treibmittel stark ein, so dass der Prozess bisher nicht optimiert werden konnte.

Die Bilder 6 bis 8 zeigen Beispiele unterschiedlicher Standardtreibmittel wie Azodicarbonamid, Natriumhydrogencarbonat und ein Derivat der Zitronensäure. Die Zersetzungstemperatur, dargestellt durch das Peak-Maximum (DSC) oder den maximalen Massenverlust (TGA), liegt unterhalb von 220 °C (Tabelle 1). Ein neues Hochtemperatur-Treibmittel (Hydrocerol XH) mit signifikant höherer Zersetzungstemperatur von 270 bis 280 °C gibt Bild 9 wieder [4].

Prüfmethode

Zwei für den Anwender wichtige Testmethoden von chemischen Treibmitteln sind die Zersetzungstemperatur und die Menge an freigesetztem Gas, die so genannte Gasausbeute. Zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur wird die Thermogravimetrie (TGA) - Gewichtsver-

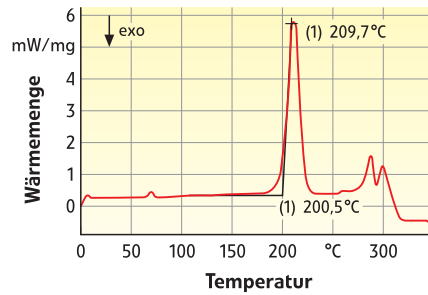
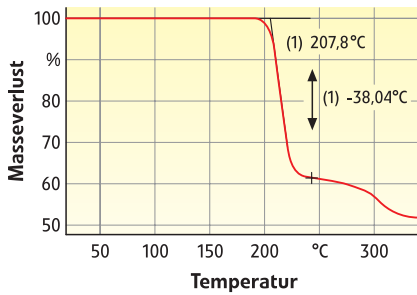


Bild 8. Zersetzungstemperatur, dargestellt durch den maximalen Masseverlust (TGA; links) oder das Peak-Maximum der Wärmemenge (DSC; rechts) von einem Zitronensäurederivat

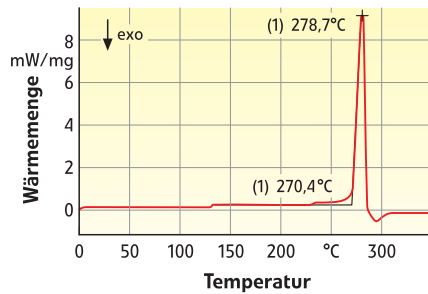
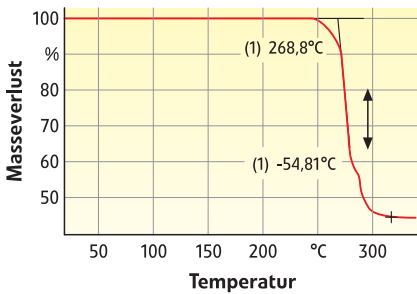


Bild 9. Zersetzungstemperatur, dargestellt durch den maximalen Masseverlust (TGA; links) oder das Peak-Maximum der Wärmemenge (DSC; rechts) von einem Hochtemperatur-Treibmittel

lust in Abhängigkeit von der Temperatur – und die Dynamische-Wärme-Differenz-Kalorimetrie (DWDK, englisch: DSC) benutzt.

Die Gasausbeute bestimmt, wie effektiv das Treibmittelsystem ist, d. h. wie viel Treibmittel dosiert werden muss, um eine bestimmte Gewichtsreduzierung zu erzie-

len. Die neuen Treibmittelsysteme wurden für extra hohe (=XH) Verarbeitungstemperaturen entwickelt und brauchen den Vergleich mit Standardtreibmitteln wie Azodicarbonamid nicht zu scheuen. Mit mehr als 200 ml freigesetztem Gas pro Gramm Treibmittel steht mit Hydrocerol XH ein effizientes System zur Verfügung.

Erfolgreiche Schäumversuche

Tests mit verschiedenen Masterbatches auf Basis von Hydrocerol XH ergaben in Polycarbonat (Typ: Makrolon 2805, Hersteller: Bayer) bei Verarbeitungstemperaturen von 250 bis 310 °C eine Gewichtsreduzierung von 23 % im Spritzgießversuch. Aber auch im Bereich der PET-Folien-Extrusion wurden mit C-PET (Typ: Eastman 12822, Hersteller: Eastman) bei einer Verarbeitungstemperatur von 260 bis 280 °C eine Gewichtsreduzierung von über 40 % erzielt.

Literatur

- 1 Lübke, G.: Verschäumen von Kunststoffen – Jedem das Seine. *Plastverarbeiter* 52 (2001) 3, S. 52–53
- 2 Schaumspritzguss. Firmenschrift der Clariant Masterbatch GmbH & Co. OHG, Lahnstein, 2000
- 3 Direktbegasung. Firmenschrift der Clariant Masterbatch GmbH & Co. OHG, Lahnstein, 2000
- 4 Lübke, G. and Wiesner, M.: Development of New High Temperature Chemical Foaming Agents, RAPRA Technology, 4th International Conference, Blowing Agents and Foaming Processes, Heidelberg, 2002 (mit Vortragshandbuch)

Der Autor dieses Beitrags

Dr. Gunther Lübke, geb. 1959, leitet am Standort Ahrensburg die Entwicklung und Anwendungstechnik der Hydrocerol Treib- und Nukleierungsmittel der Clariant Masterbatch.
Kontakt: gunther.luebke@clariant.com