

1.1 *Komplexbildungsreaktion als Ursache der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen und Werkzeugen*

Referent: M. Sc. Maria Sonnenberg,
M. Sc. René Gustus,
Dr. Lienhard Wegewitz,
Prof. Dr. Wolfgang Maus-Friedrichs,
Technische Universität Clausthal, Deutschland
M. Sc. Sascha Sedelmeier
Dr. Jürgen Wieser
Frauenhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit
LBF, Darmstadt, Deutschland
Dr. Herbert Scheerer
M. Sc. Juan Vega
Zentrum für Konstruktionswerkstoffe MPA/IfW, Darmstadt, Deutschland

1 Einleitung

Für die industrielle Verarbeitung von Kunststoffen werden Extruder eingesetzt. Die Verarbeitung von Kunststoffen im Extruder bietet die Möglichkeit, durch Zusätze gezielt die Eigenschaften von Kunststoffen zu steuern. Dabei erfolgt das Aufschmelzen des Kunststoffgranulates im Einzugsbereich des Extruders. Ein sich anschließendes Werkzeug ermöglicht die Formgebung der Kunststoffschmelze, während des Abkühlens. Beim Aufschmelzen des Kunststoffgranulates kommt es zur Anhaftung von Kunststoffschmelze an der Werkzeugoberfläche. Durch die Anhaftung entstehen an diesen Stellen Beläge. Sobald der Belag eine kritische Schichtdicke erreicht hat, kann sich der Belag ablösen und zurück in die heiße Schmelze gelangen. Auf Grund von lokaler Überhitzung kann es während des Anhaftens an der Extruderwand zu einer Degradation des Kunststoffes kommen.[1] Durch die Degradation oder eine chemische Veränderung der anhaftenden Schicht ist ein erneutes Aufschmelzen des abgelösten Belages nicht mehr möglich. Der daraus resultierende degradierte und nicht schmelzbare Polymerbestandteil wird in der Industrie als Stippe bezeichnet. Ein weiteres Problem bei der Verarbeitung von Kunststoffen in Extrudern ist der kontinuierliche Verlust von Schneckenmaterial, auch wenn der Schmelze keine abrasiven Materialien zugesetzt wurden. Es ist möglich, dass ein Zusammenhang zwischen der Stippenbildung und dem Materialverlust besteht. Häufig wurde die langjährige Erfahrung von Mitarbeitern der Unternehmen sowie numerische Strömungssimulationen genutzt, um die Belagbildung zu vermeiden. Als Folge dessen, besteht keine einheitliche Lösung in Bezug auf die Problematik der Belagbildung. Im Rahmen des durch die AiF geförderten Projektes (IGF Nr. 403ZN) wurden bereits im Jahre 2012/13 verschiedene Ursachen für die Belagbildung untersucht.[2] Dabei wurde der Einfluss von unterschiedlichen Parametern wie Druck, Temperatur, Verweilzeit und Additivierung auf die Belagbildung betrachtet. In einem aktuellen Projekt der AiF (IGF Nr. 18561N) werden seit März 2015 Mechanismen-basierte Strategien zur Vermeidung der Belagbildung entwickelt. Zu diesem Zweck werden unterschiedliche Beschichtungssysteme betrachtet. Um einer Belagbildung entgegenzuwirken, werden in der Industrie bereits vorwiegend beschichtete Schnecken und Werkzeuge eingesetzt. Die Beschichtungen sollen sowohl die Anhaftung der Kunststoffschmelze, als auch den Materialverlust vermindern. Die verwendeten Beschichtungen müssen jedoch

regelmäßig erneuert werden. Aus diesem Grund ist es wichtig, den Mechanismus, der zur Anhaftung der Polymerschmelze führt, zu identifizieren. Die nachfolgenden Ergebnisse spiegeln den experimentellen Verlauf wieder, an dessen Ende eine mögliche Komplexreaktion zwischen der Polymerschmelze und der Metalloberfläche als Ursache der Belagbildung belegt werden kann.

Zu Beginn wurden hergestellte Presslinge untersucht. Zusätzlich wurden die Presslinge einer Behandlung mit Lösungsmittel unterzogen. Im Anschluss wurden dünne Schichten aus Polymer auf unterschiedlichen Substraten präpariert und getempert. Auf Basis des daraus abgeleiteten Prozessverständnisses lassen sich im Anschluss gezielte und effektive Maßnahmen gegen die Anhaftung der Kunststoffschmelze und damit gegen die Stippenbildung ableiten.

2 Experimentelles

2.1 Untersuchungsmethoden

Die Charakterisierung der Proben erfolgte mit Hilfe unterschiedlicher spektroskopischer und mikroskopischer Methoden. Die Untersuchung der Grenzflächen, wobei es sich um die Grenzflächen zwischen dem Polymer und unterschiedlichen Substraten (Stahl, Eisen und Chrom) handelt, erfolgte mit Hilfe von elektronenspektroskopischer Verfahren wie der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Bei einer XPS-Messung wechselwirken Röntgenphotonen mit der Probenoberfläche. Aus den dabei freiwerdenden Rumpfelektronen kann die elementspezifische Bindungsenergie bestimmt werden. Somit lassen sich Informationen über die Elementzusammensetzung sowie die Art der chemischen Bindungen erhalten. Die Informationstiefe beträgt bis zu 10 nm. Ein weiteres elektronenspektroskopisches Messverfahren, welches verwendet wurde, ist die Augerelektronenspektroskopie (AES). Bei dieser Methode wechselwirken Elektronen mit der Probenoberfläche. Dadurch lösen sich Auger-Elektronen aus dem Atomverband, welche charakteristische Energien besitzen. Es können Informationen über die Elementzusammensetzung sowie über chemische Bindungen gewonnen werden. Die Informationstiefe beträgt wenige Nanometer. Neben elektronenspektroskopischen Verfahren wurden auch mikroskopische Methoden zur Charakterisierung der Proben eingesetzt. Mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AMF) konnte die Probenoberfläche abgebildet werden. Grundlage für die Abbildung der Oberfläche stellen die atomaren Wechselwirkungskräfte zwischen den Oberflächenatomen der Probe und der Messkopfspitze dar. Durch Rasterung der Probe lässt sich ein Höhenbild erstellen. Neben dem Rasterkraftmikroskop wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) eingesetzt. Bei dieser Methode rastert ein Elektronenstrahl über die Probenoberfläche. Dabei kommt es zur Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und der Oberfläche. Das Ergebnis der Messung ist die Abbildung der Topografie der Oberfläche.

2.2 Materialien und Probenpräparation

Wie in Kapitel 1 beschrieben wurden unterschiedliche Proben präpariert. Es wurden Presslinge gepresst und im Anschluss mit einem Lösungsmittel behandelt. Außerdem wurden dünne Polymerschichten im Ultrahochvakuum auf unterschiedlichen Substraten aufgebracht und im Anschluss getempert.

Als zu untersuchendes Polymer wurde Polycarbonat verwendet, da insbesondere bei amorphen Thermoplasten, wie Polycarbonat, über problematische Fälle von Belagbildung berichtet wird. Das verwendete Polycarbonat wird unterschieden in additiviertes Polycarbonat (Handelsname „Makrolon 2407“) und unadditiviertes Polycarbonat (Handelsname „Makrolon 2408“). Bei dem verwendeten Stahl handelt es sich um den chromhaltigen 1.2379. Diese Stahlsorte wurde von den Industrievertretern des Projektes bereitgestellt. Das verwendete Lösungsmittel Dichlormethan wurde vom Chemikalienlager der TU Clausthal bereitgestellt und hat eine Reinheit von 99%.

2.2.1 Präparation der Presslinge

Für die ersten Untersuchungen wurden Presslinge mittels Top-Down-Verfahren hergestellt. Dabei wurde der Kunststoff in einer entsprechenden Vorrichtung zwischen zwei Stahlrohlingen aufgeschmolzen und gepresst. Die unterschiedlichen Parameter wie Temperatur, Verweilzeit und Druck wurden variiert. Mit Hilfe einer Zugprüfvorrichtung wurden die Proben anschließend aufgebrochen. Abbildung 1 zeigt die Oberfläche eines aufgebrochenen Presslings.



Abb. 1: Rechts Pressling vor dem Aufbrechen, links Pressling nach dem Aufbrechen.

Die freigelegten Stahl- und Polycarbonatgrenzflächen wurden anschließend mikroskopisch und spektroskopisch untersucht und charakterisiert.

2.2.2 Behandlung der Presslinge mit Dichlormethan

Die unter dem Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Presslinge wurden nach dem Pressen mit Dichlormethan behandelt. Grund dafür war der Versuch mit Hilfe eines Lösungsmittels die Stahloberfläche des Presslings unter der Polycarbonatschicht freizulegen und zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde Dichlormethan verwendet. Bei Dichlormethan handelt es sich um ein typisches Lösungsmittel für Polycarbonat. Bereits nach einer Stunde in der 99%-igen Dichlormethanlösung war keine Schicht aus Polycarbonat auf der Oberfläche mehr sichtbar. Abbildung 2 zeigt den Pressling vor und nach der Behandlung mit Dichlormethan.



Abb. 2: links Pressling vor der Behandlung mit Dichlormethan, rechts Pressling nach der Behandlung mit Dichlormethan.

Im Anschluss an die Behandlung mit Dichlormethan wurde die Oberfläche spektroskopisch und mikroskopisch untersucht.

2.2.3 Präparation von dünnen Schichten und Temperversuche

Im nächsten Schritt wurden dünne Polycarbonatschichten auf unterschiedlichen Substraten präpariert. Bei den verwendeten Substraten handelt es sich um Eisen- und Chrom-Folie, da beide Komponenten in dem, im Realprozess verwendeten, Stahl enthalten sind. Zusätzlich wurden die Versuche ebenfalls auf einem 1.2379-Stahlrohling durchgeführt, um das Experiment mit einem prozessrelevanten Werkstoff durchzuführen. Die präparierten dünnen Schichten sollen modellhaft die Grenzflächen zwischen dem Stahl bzw. seinen Bestandteilen und der Polycarbonatschicht widerspiegeln. Außerdem ist es möglich mittels anschließendem Tempern der Proben einen realen Prozess mit heißer Polymerschmelze zu simulieren. Dafür wurde Polycarbonat in Dichlormethan aufgelöst. Von der hergestellten Lösung wurde ein definiertes Volumen auf unterschiedliche Substrate aufgetropft. Die Substratoberflächen wurden vor dem Aufbringen der Schichten poliert und geschliffen. Die Schichtdicken der aufgetropften Polycarbonatschichten lagen unter 20 nm. Anschließend wurden die Proben bei 280°C für 2 Stunden im Ofen getempert. Alle präparierten dünnen Schichten wurden vor und nach dem Tempern mikroskopisch und spektroskopisch untersucht.

3 Experimente und Ergebnisse

3.1 Untersuchung der Presslinge

Im Rahmen des durch die AiF geförderten Projektes aus den Jahren 2012/13 (IGF Nr. 403ZN) wurden bereits verschiedene Ursachen für die Belagbildung untersucht. Zu den untersuchten Parametern zählen neben der Pressdauer, der Temperatur und der Molmasse auch die verwendeten Additive und die Oberflächenrauheit der Stahloberfläche. Die durchgeführten Pressversuche haben gezeigt, dass nach dem Aufbrechen im Zugprüfversuch häufig ein dünner Belag von ca. 12 - 17 nm Schichtdicke auf der freigelegten Stahloberfläche der Presslinge zu finden ist. Abbildung 3 zeigt eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme des Belags auf der Stahloberfläche eines Presslings.

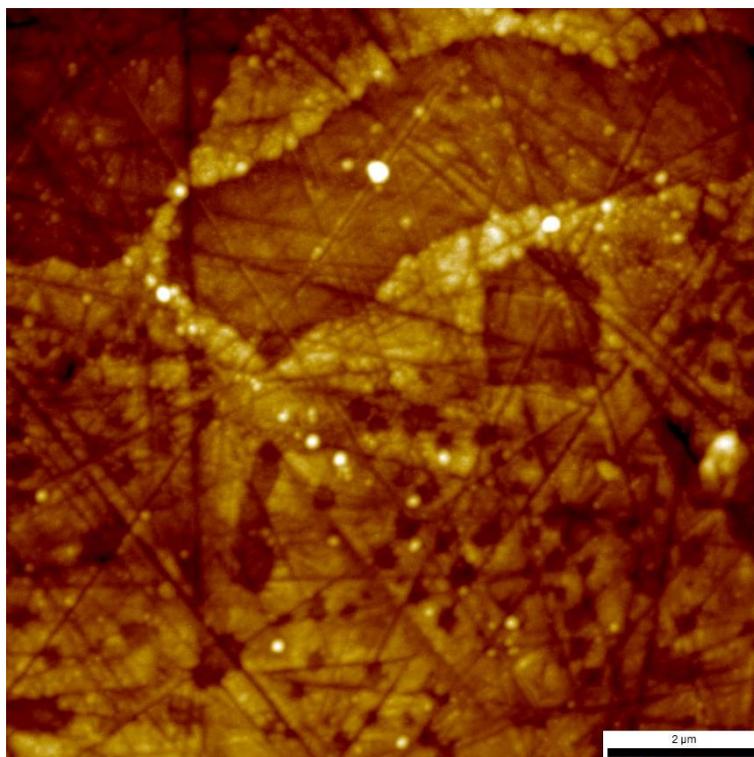


Abb. 3: AFM-Aufnahme der Stahloberfläche eines auseinandergebrochenen Presslings.

Die Abbildung zeigt einen löchrigen Belag. Es können sowohl Bereiche mit einer gleichmäßigen Bedeckung und kleinen Löchern identifiziert werden als auch große Bereiche ohne Bedeckung. Zusätzlich sind in der Abbildung deutlich die Polierriefen des Stahlwerkstoffes zu erkennen. Neben der mikroskopischen Betrachtung des Belags wurde eine chemische Analyse mittels AES und XPS durchgeführt. Die XPS-Messung beweist, dass es sich bei dem Belag um eine organische Verbindung handelt, da sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff als Bestandteile nachgewiesen werden konnte. Die AES-Messung zeigt, dass die großen Bereiche ohne Bedeckung Chrom aufweisen. Aus der AFM-Messung und der chemischen Analyse zusammengenommen geht hervor, dass es zu einer verringerten Anhaftung des Belags auf den chromhaltigen Bereichen der Stahloberfläche kommt. Überraschenderweise konnte nach dem Aufbrechen des Presslings Eisen auf der freigelegten Polymeroberfläche nachgewiesen werden. Deshalb ist anzunehmen,

dass eine chemische Wechselwirkung zwischen der Polymerschmelze und den Eisenionen des Stahls stattfindet.

3.2 Behandlung der Presslinge mit Dichlormethan

Für weitere Untersuchungen der Grenzschicht wurde die Polycarbonatseite (siehe Abbildung 3) mit Dichlormethan behandelt. Durch die Behandlung mit einem Lösungsmittel kann geprüft werden, ob sich das Polymer chemisch verändert hat. Bei Dichlormethan handelt es sich um ein typisches Lösungsmittel für Polycarbonat. Sollte sich das Polymer chemisch verändert haben, kann das an einer Unlöslichkeit im vorhergehenden Lösungsmittel erkennbar sein. Bereits nach einer Stunde in einer 99%-igen Dichlormethanolösung war kein sichtbarer Belag mehr erkennbar. Nach mehrmaligem Reinigen wurde die freigelegte Oberfläche spektroskopisch und mikroskopisch untersucht. Abbildung 4 zeigt das XPS-Spektrum der mit Dichlormethan behandelten Oberfläche.

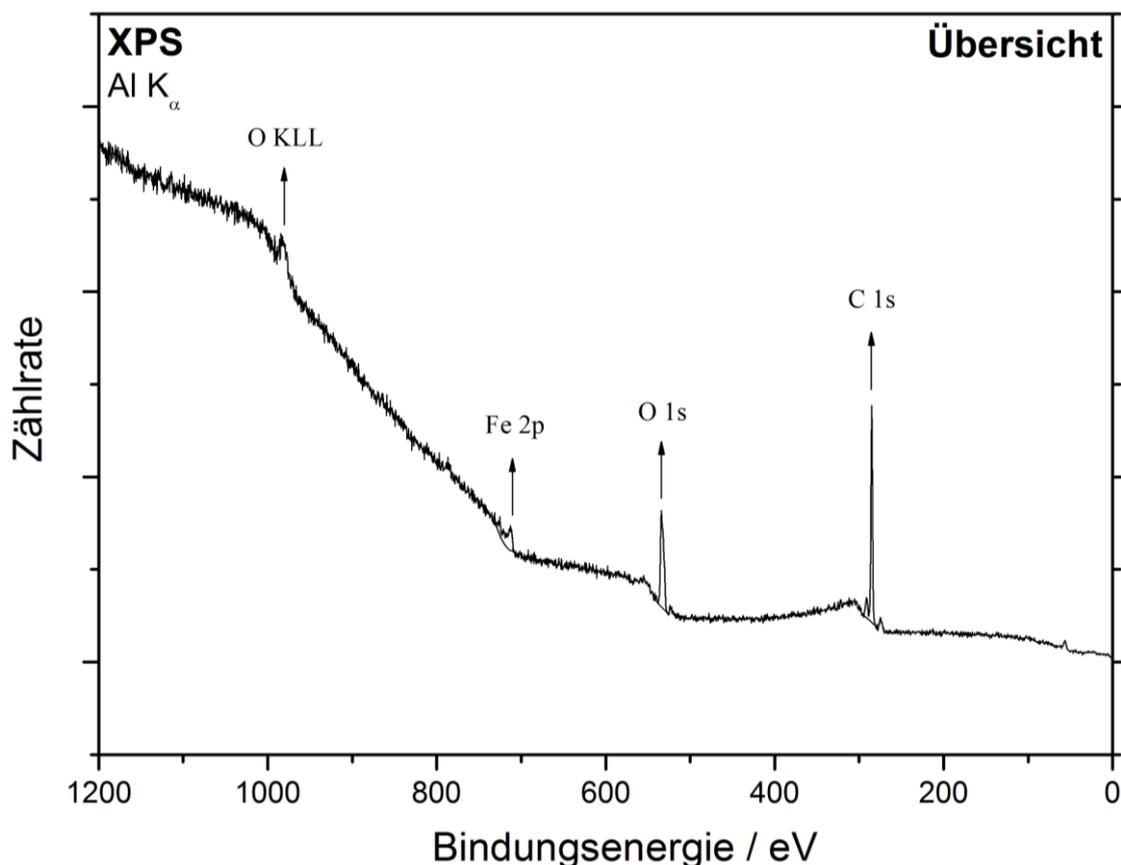


Abb. 4: XPS-Spektrum einer mit Dichlormethan behandelten Stahloberfläche (Pressling).

Das Spektrum zeigt zwei charakteristische Peaks. Diese können dem Kohlenstoff 1s (285 eV) und dem Sauerstoff 1s (533 eV) zugeordnet werden. Zusätzlich ist die Eisen 2p-Bande (713 eV) zu erkennen. Da kein Chlor in der Abbildung 4 nachzuweisen ist, muss das verwendete Dichlormethan von der Oberfläche vollständig entfernt sein. Der Kohlenstoff und der Sauerstoff belegen, dass eine dünne, unlösliche, organische Schicht auf der Stahloberfläche nach der Behandlung mit Lösungsmittel zurückgeblieben ist. Das detektierte Eisen kann sowohl von der

Stahlwerkstoffunterlage stammen, als auch aus einer chemischen Wechselwirkung mit der organischen Schicht. Der Nachweis einer Schicht lässt auf eine chemische Veränderung des Polycarbonates an der Grenzfläche zum Stahlwerkstoff schließen. Diese Veränderung kann eine Quervernetzung des Polycarbonates zur Folge haben. Die Quervernetzung einzelner Polymerketten erklärt die Unlöslichkeit der organischen Schicht in einem organischen Lösungsmittel. Die Quervernetzung kann unter anderem auf einer Komplexbildung zwischen den Eisenionen und dem Polymer beruhen. Zusätzliche durchgeführte AFM-Messungen haben bestätigt, dass es sich bei der unlöslichen Schicht um einen löchrigen dünnen Film handelt, wie er auch in Abbildung 3 beschrieben wurde. Abbildung 5 zeigt nachfolgend den untersuchten Belag.

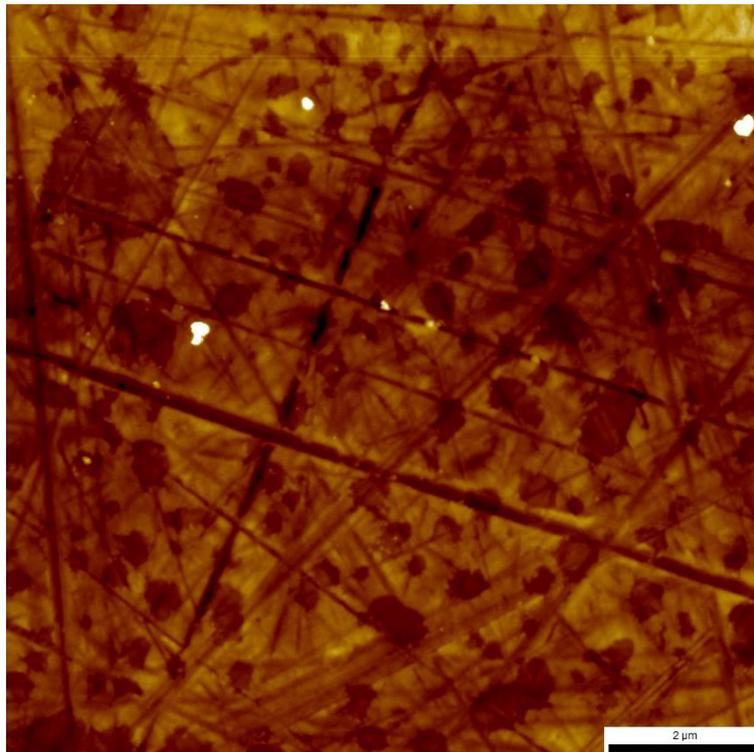


Abb. 5: AFM-Aufnahme einer mit Dichlormethan behandelten Stahloberfläche (Pressling).

Der Belag weist dasselbe Aussehen auf, wie der in Abbildung 3 beschriebene Belag. Deutlich sind die Polierriefen der Stahloberfläche zu erkennen. Zusätzlich sind in der Abbildung Bereiche ohne eine Bedeckung und Bereiche mit einer löchrigen, gleichmäßigen Bedeckung zu sehen. Die mikroskopische Untersuchung der Oberfläche, nach der Behandlung mit Dichlormethan, bestätigt das Ergebnis der XPS-Messung, dass ein dünner organischer Belag auf der Oberfläche verbleibt. Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, reißen die Presslinge beim Zugprüfversuch meist daher wahrscheinlich bei einer bestimmten Schichtdicke des Belags ab. Dieselbe Schicht konnte mittels Behandlung, mit einem Lösungsmittel, freigelegt werden. Es liegt eine chemische Veränderung des Belags vor, wohingegen die darüber folgenden Schichten aus reinem Polycarbonat bestehen. Dies würde das Abreißen bei einer spezifischen Schichtdicke und die auftretende Unlöslichkeit erklären.

3.3 Untersuchung von dünnen Schichten und Temperversuche

Die Untersuchung von dünnen Schichten aus Polycarbonat auf unterschiedlichen Substraten dient der modellhaften Abbildung der Grenzflächen. Die Modellgrenzflächen sollen stattfindende Prozesse, chemische Reaktionen oder auftretende Wechselwirkungen verdeutlichen. Bei den verwendeten Substraten handelt es sich um Eisen, Chrom und Stahl (1.2379). Das anschließende Tempern der Proben soll einen realen Prozess mit heißer Polymerschmelze simulieren. Die Proben wurden vor und nach dem Tempern mikroskopisch und spektroskopisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass durch das Auftropfen eine geschlossene Schicht aus Polycarbonat auf den unterschiedlichen Substraten hergestellt werden konnte. In den durchgeführten XPS-Messungen konnte vor dem Tempern kein Eisen gefunden werden. Anschließend wurden die Proben getempert. Die nachfolgende Abbildung 6 zeigt die Proben nach dem Tempern.

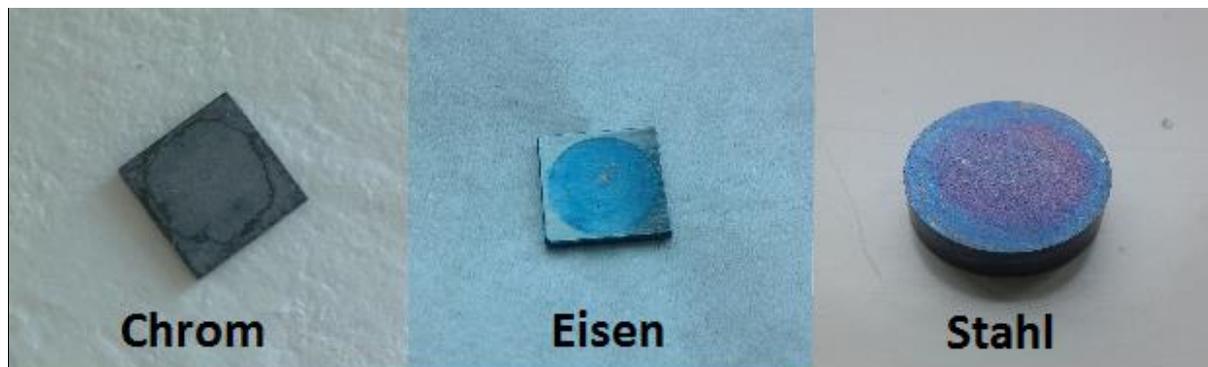


Abb. 6: Polycarbonatschichten auf Eisen, Chrom und Stahl nach dem Tempern.

Die getemperten Schichten auf der Eisenfolie und dem Stahlrohling wiesen nach dem Tempern eine Blaufärbung auf. Im Gegensatz dazu wies die getemperte Polycarbonatschicht auf der Chromfolie keine farbliche Veränderung auf. Die anschließend durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen der Oberflächen haben gezeigt, dass die Schichten auf der Eisenfolie und dem Stahlrohling, Eisen enthalten. Bei der Analyse der Polycarbonatschicht auf der Chromfolie konnte kein Chrom gefunden werden. Die nachfolgende Abbildung 7 zeigt das XPS-Spektrum von der getemperten Polycarbonatschicht auf Eisen.

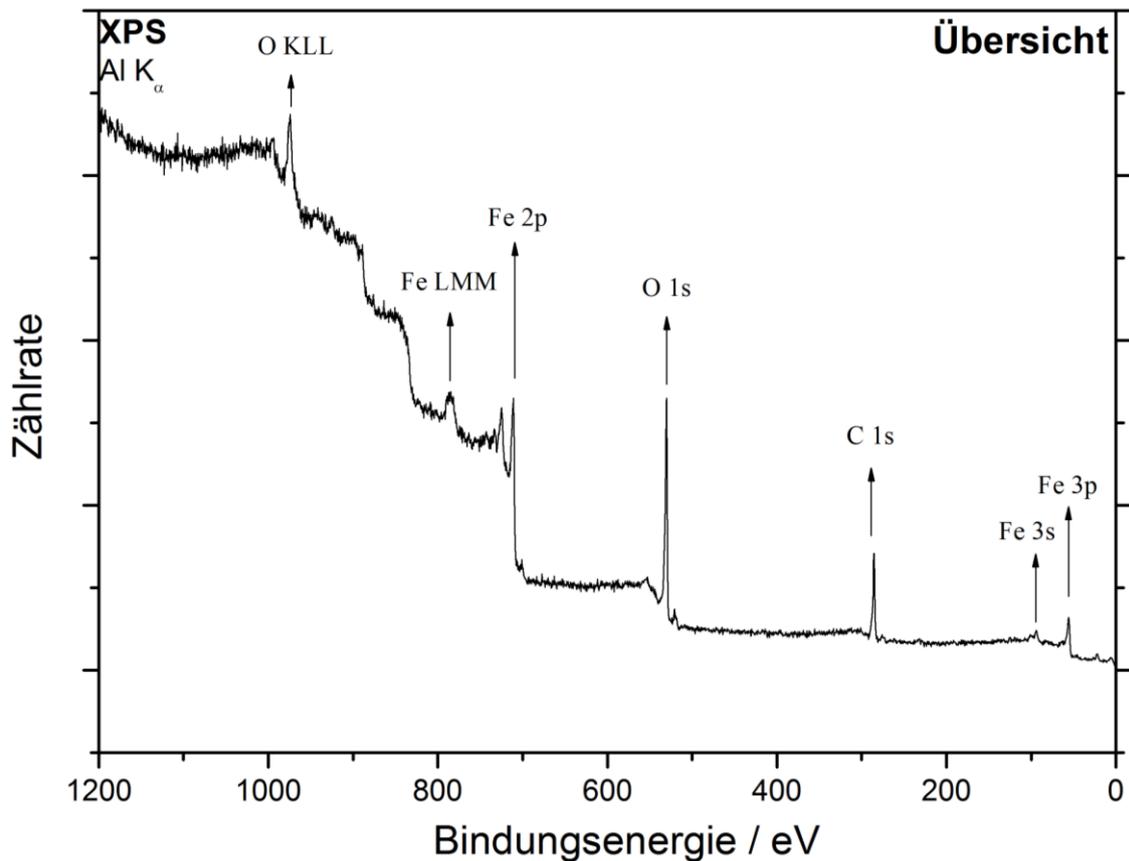


Abb. 7: XPS-Spektrum der Polycarbonatschicht auf Eisen nach dem Tempern.

In dem Spektrum ist neben der Sauerstoff 1s (530 eV) und der Kohlenstoff 1s-Bande (286 eV) deutlich die Bande von Eisen (711 eV) zu erkennen. In einer Messung vor dem Heizprozess konnte kein Eisen in der Polycarbonatschicht gefunden werden. Es besteht die Möglichkeit, dass das nachgewiesene Eisen während des Temperprozesses in die Polycarbonatschichten diffundiert ist. Für die weitere Untersuchung der dünnen Schicht wurden sowohl REM-Aufnahmen als auch eine chemische Analyse mittels AES vorgenommen. Abbildung 8 zeigt eine REM-Aufnahme nach dem Tempern der Probe.

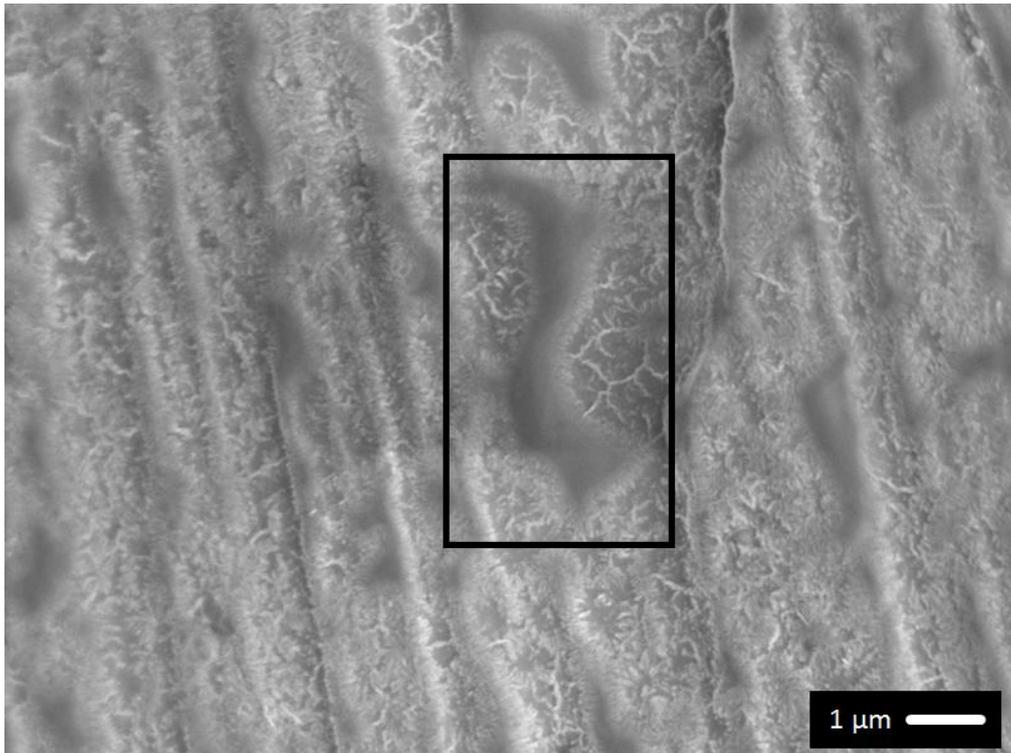


Abb. 8: REM-Aufnahme von wurmartigen Strukturen auf der Oberfläche der Probe nach dem Tempern.

Die REM-Aufnahme der Schicht zeigt wurmartige Strukturen auf der Oberfläche der Probe. Eine chemische Analyse der Oberfläche vor dem Tempern hat gezeigt, dass es sich dabei um Polycarbonat handelt. Die Messung zeigte kein Eisen auf der Oberfläche. Nach dem Tempern konnte jedoch Eisen nachgewiesen werden. Zusätzlich zum Eisen wurden Kohlenstoff und Sauerstoff gefunden. Zusammengenommen lassen die REM-Aufnahmen und die chemische Analyse den Schluss zu, dass nach dem Tempern eine intakte organische Schicht auf der Substratoberfläche vorliegt. Das zusätzlich gefundene Eisen kann, während des Tempervorganges, in die organische Schicht diffundiert sein. Es ist möglich, dass es zu einer chemischen Wechselwirkung zwischen den Eisenionen und den Polymerketten kommt. Derselbe Prozess wird auch für Stahl vermutet, da bei den dünnen, getemperten Schichten ebenfalls Eisen nachgewiesen werden konnte und ebenfalls eine Blaufärbung der Schicht auftrat. Der durchgeführte Versuch auf Chromfolie zeigt, dass derselbe Prozess auf Chrom nicht stattfindet. Es kommt folglich zu keiner Diffusion des Chroms und zu keiner Wechselwirkung mit der Schmelze. Aus den Erkenntnissen der vorgestellten Experimente wurde folgender Mechanismus abgeleitet, der die Ausbildung dünner Belagschichten auf Stahloberflächen erklären kann.

- (1) Eine Diffusion der Eisenionen durch die Oxidschicht der Stahloberfläche in die Kunststoffschmelze. Dieser Diffusions-Prozess ist die Grundlage der Korrosion von Eisen und wird durch Ionen vor der Oberfläche ausgelöst.[3] Vermutlich hätte eine raue Oberfläche dementsprechend eine erhöhte Abgabe von Eisenionen an die Schmelze zur Folge.

- (2) In der Polymerschmelze kommt es zu einer chemischen Wechselwirkung zwischen den Polymerketten und den Eisenionen. Verdeutlicht wird diese Reaktion durch eine Blaufärbung der Polycarbonatschicht. Bei der Reaktion kann es sich um eine Komplexreaktion handeln.

Weiterführende Experimente sollen den Mechanismus der Stippenbildung vollständig aufklären.

4 Zusammenfassung

Mit Hilfe der durchgeführten Experimente war es möglich den Mechanismus der zur Anhaftung der Schmelze führt zu identifizieren. Dabei konnte die auftretende Komplexbildung zwischen den Eisenionen und der Polymerschmelze als Ursache der Belagbildung nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde die Diffusion von Eisenionen aus der Stahlwerkstoffunterlage bewiesen. Aus dem identifizierten Mechanismus lassen sich nachfolgend Lösungen für die Verhinderung der Belagbildung ableiten. Eine Beschichtung, welche für Eisenionen undurchlässig ist, kann möglicherweise die Diffusion und im Zuge dessen die Komplexbildung unterdrücken und dadurch die Wahrscheinlichkeit einer Belagbildung minimieren.

Danksagung

Wir danken der Bayer Material Science für die Bereitstellung der Formmassen und Prof. W. Daum (IEPT, TU Clausthal) für die Bereitstellung des Rasterkraft- und Raster-Augermikroskops.

Literatur

- [1] L. Reich und S. S. Stivala, „Structure vs stability in polymer degradation“, In: Polymer Engineering and Science (1980), Vol. 20, Issue 10, S. 654-661
- [2] Schlussbericht des AiF-Projektes 403ZN, „ Ursachen und Mechanismen der Belagbildung und der Adhäsion von Kunststoffschmelzen auf Stahloberflächen“, 01.01.2012 – 31.12.2013
- [3] E. Wendler-Kalsch und H. Gräfen, „Korrosionsschadenkunde“, Springer-Verlag (1998), Kapitel 2, S. 37-41