

Oberflächenaktivierung von Polypropylen

Know-how-Aufbau mit Forschungsdienstleister

PROJEKTTITEL

Oberflächenaktivierung von Polypropylen

PROJEKTLAUFZEIT

11 | 2003 – 12 | 2004

Fünf Partnerunternehmen des Kunststoff-Clusters haben gemeinsam mit einem Forschungsdienstleister verschiedene Verfahren zur Oberflächenaktivierung von Polypropylen (PP) verglichen. Sie haben in diesem einjährigen Projekt gemeinsam spezifisches Know-how aufgebaut und so einen Wettbewerbsvorteil gegenüber ihren Konkurrenten geschaffen.

Projektziel

Polypropylen-Folien müssen vor dem Bedrucken, Beschichten oder Bekleben aufgrund ihrer geringen Oberflächenspannung vorbehandelt werden. Obwohl einzelne Unternehmen bereits seit Jahren PP-Folien vorbehandeln, besteht kein allgemein zugängliches Wissen, welche Methode die bestgeeignete ist. Ziel dieses Projektes war ein umfassender Vergleich der am Markt etablierten Verfahren zur Oberflächenaktivierung von Polypropylen-Folien.

Es wurden die möglichen Parameter-Einstellungen der einzelnen Systeme variiert und die Auswirkung auf die Oberflächenmodifika-



Etikette aus hochkristalliner Polypropylen-Castfolie - ein Anwendungsfall, in dem Aktivierung zur Bedruckung und Verklebung wesentlich ist

tion ausgewertet. Dabei strebte man die Entwicklung einer analytischen Methode zur Charakterisierung der Oberflächenaktivierung und des damit verbundenen Beschichtungsergebnisses an.

Die Neuheit des Forschungsvorhabens lag im Methodenvergleich der verschiedenen Möglichkeiten zur Oberflächenmodifikation. Neu war ebenfalls die Analyse der oberflächlich entstehenden niedermolekularen Bestandteile mittels GC (Gas-Chromatographie) bzw. die Bestimmung der Molekülfragmente der Stabilisatoren.

Ergebnis

Die zwei wichtigsten Ergebnisse waren: Additive – vor allem Gleitmittel – haben den stärksten Effekt auf die Verklebbarkeit auf der Polymerseite. Und: Es gibt keine einheitliche Korrelation zwischen Haftfestigkeit und Oxidation bei gemeinsamer Betrachtung verschiedener Aktivierungsverfahren.

Ein Projektpartner stieg auf Grund der Projekterfahrung nun auf eine neue Methode der Oberflächenbehandlung um und steigerte so die Kundenzufriedenheit deutlich.

Zahlreiche Erkenntnisse zeigten deutlich die Grenzen der unterschiedlichen Methoden:

- Testtinte und Kontaktwinkel zeigen nach Vorbehandlung die geänderte Benetzbarkeit. Sie geben aber keinen Hinweis auf die Haftfestigkeit.
- Die ESCA-Methode (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) misst den Sauerstoffanteil an der Oberfläche, sagt aber nichts über dessen Herkunft aus.
- Die Art der Vorbehandlung ist über das ESCA-Spektrum nicht ablesbar. Quervergleiche sind daher unzulässig.
- Eine Korrelation zwischen Sauerstoffgehalt und Haftfestigkeit ist grundsätzlich vorhanden. Sie wird jedoch von Nebeneffekten überlagert. Als solcher ist in erster Linie der Additiveinfluss zu nennen. Eine Wärmebehandlung, wie sie zwangsläufig mit der Beflammung verbunden ist, verstärkt derartige Effekte. Der gemessene Stickstoffanteil liefert dafür zusätzliche Information.

→ **Borealis Ges.m.b.H.**
(Projektkoordinator)
St.-Peter-Straße 25, A-4021 Linz
www.borealisgroup.com



→ **Jungwirth Industrievertretungen GmbH**
Krakowitzerstraße 6, A-4400 Steyr



→ **Lenzing Plastics GmbH & Co KG**
Werkstraße 2, A-4860 Lenzing
www.lenzing-plastics.com



→ **R³T GmbH Rapid Reactive Radicals Technology**
Hochstraße 1, D-82024 Taufkirchen
www.r3t.de

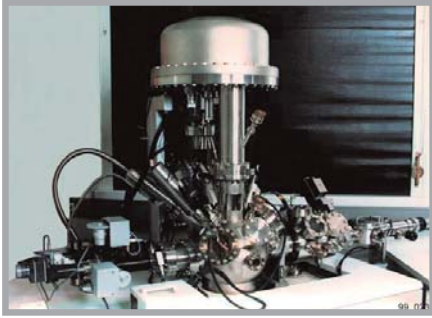


→ **TIGRES Dr. Gerstenberg GmbH**
Mühlenstraße 12, D-25462 Rellingen
www.tigres.de



→ **ofi - Technologie & Innovation GmbH (externer Forschungsdienstleister)**
Arsenal Objekt 213
Franz Grill-Straße 5, A-1030 Wien
www.ofi.co.at





Mit einer ESCA Anlage wurde der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche gemessen.

- Die untersuchten unterschiedlichen PP-Typen zeigen gleiche Aktivierungsbereitschaft. Unterschiede ergeben sich vor allem durch die Additivierung. Die Art der Sauerstoffbindung stellt sich zu gleichen Verhältnissen unabhängig von PP-Type oder Vorbehandlungsmethode ein.
- Mit zunehmender Lagerdauer nimmt der Haftwert ab, nicht aber der messbare Sauerstoffanteil an der Oberfläche. Größte Praxisrelevanz zeigt daher eine Haftwertüberprüfung nach Lagerung.
- Corona – behandelte Oberflächen erreichen sehr rasch hohe Sauerstoffanteile, die Schwankungsbreite ist jedoch deutlich höher als bei den hier verglichenen Methoden. Vor allem die Beflammung zeigt äußerst konstante Oxidationswerte, aufgrund der höheren Erfassungstiefe ist dort auch die Lagerbeständigkeit gut abgesichert.
- Die Oberflächenstruktur vorbehandelter Folien ist mit Sicherheit ein zusätzlicher Faktor für die Verklebbarkeit. Bei MOPP-Folien konnte eine Strukturveränderung vor allem in der Beflammung festgestellt werden.

Projekthintergrund

In Vorgesprächen wählten die Projektpartner fünf verschiedene Polypropylentypen, welche hinsichtlich ihrer Aktivierungsbereitschaft relevant erschienen. Gleichzeitig einigte man sich über die Additivierung und die Herstellungsmethode.

Die Dicke der PP-Folien wurde mit 200 µm festgelegt, um eine Reißfestigkeit der Folie auch noch nach intensiverer Vorbehandlung sicherzustellen. Im letzten Projektabschnitt wurden sechs weitere Proben der Fa. Lenzing in einer Folienstärke von 50 µm vermessen und auf weitere Schädigungen untersucht.

Die Oberflächenaktivierung erfolgte durch Beflammung, Coronabehandlung (zwei verschiedene Anbieter) und Radikalbehandlung in verschiedenen Intensitäten.

Zur Charakterisierung der Oberflächenmodifikation wurde mittels ESCA das atomare Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis (O/C-Ratio), die Elementverteilung sowie die Art der Sau-

erstoffbindung quantitativ bestimmt.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurden bei allen Proben Messungen mittels Testtinten durchgeführt. Diese wurden gegenüber den – etwas genaueren – Kontaktwinkelmessungen von den Projektpartnern wegen Vergleichbarkeit zu eigenen Messungen favorisiert. Bei den dünnen Folien der Fa. Lenzing wurde die Oberflächenenergie zusätzlich noch durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt.

Mechanische Messungen überprüften einen allfälligen Einfluss der Oberflächenaktivierung auf die Molmasse, Kristallinität und Zähigkeit der Folien.

Zudem wurde die erreichte Haftfestigkeit der oberflächenbehandelten Folien nach Verklebung auf anodisiertes Aluminium festgehalten. Als Kleber wurde ein heißhärtender 2-Komponenten PUR-Kleber verwendet.

Projekthintergrund

Die allgemeine Forschungsthematik „Oberflächenaktivierung von Polyolefinen“ wird bereits seit langer Zeit intensiv beforscht. Zur Thematik Oberflächenaktivierung von Polyethylenen (PE) existieren unzählige Veröffentlichungen.

Polypropylen (PP) ist aufgrund seiner thermischen und mechanischen Eigenschaften gegenüber dem PE grundsätzlich als höherwertig anzusehen. Die Schwachstelle des Polymers liegt jedoch in der oxidativen Schädigung, welche häufig zur Versprödung und Ermüdung des Materials führt. Beispielsweise wäre PP ohne Zusatz von Antioxidantien aufgrund der zu starken oxidativen Schädigung thermoplastisch nicht verarbeitbar.

Der Grund liegt in der durch Autooxidation relativ leicht angreifbaren CH-Gruppe des PP, welche je Moleküleinheit auftritt. Diese Vielzahl an Angriffsstellen führt zur relativ geringen Beständigkeit gegenüber dem oxidativen Angriff durch Luftsauerstoff.

Aus diesem Grund werden dem Polymer Antioxidantien zugefügt, welche durch Abfangen der Sauerstoffdiradikale diese Abbaureaktion stark reduzieren.

Die Oberflächenaktivierung von Polyolefinen hat die gezielte oberflächliche Oxidation der Kunststoffe zum Ziel. Dadurch sollen gezielt Carbonyl- (C=O) und Hydroxy- (-OH)-Funktionalitäten eingeführt werden, um damit die Oberflächenspannung zu erhöhen und die Benetzbarkeit und Haftfestigkeit (Adhäsion) für Klebstoffe, Drucke, Lacke und Beschichtungen zu steigern.

Bei PP treten deutlich größere Schwierigkeiten bei dieser „gezielten oxidativen Schädigung“ auf. Dies liegt vor allem in der so genannten oberflächlichen „Degradation“ des Polymers. Dies bedeutet, dass es durch den starken oxidativen Angriff zu einem oberflächlichen Abbau des Materials kommt, wel-

O-Töne der Unternehmen

Dr. Markus Gahleitner,
Borealis Ges.m.b.H.

» Wir kennen nun die Grenzen der unterschiedlichen Methoden. Unsere Erwartungen bezüglich konkreter Aussagen aus den einzelnen Methoden waren teilweise zu hoch. Aber auch das ist eine Erkenntnis. «

DI Siegfried Ambrosch,
Lenzing Plastics GmbH & Co KG

» Als Folienhersteller müssen wir wissen, welche Folienvorbehandlung für unsere Kunden die optimalen Eigenschaften erzielt. Im Zuge dieses Projektes konnten wir neben der Coronisierung weitere Methoden testen bzw. die Erkenntnisse des Projektes direkt in unserer Produktion umsetzen. «

Franz Jungwirth, Jungwirth Industrievertretungen GmbH

» Wir bieten unter anderem Anlagen für Beflammung an. In dem Projekt haben wir gesehen, dass Beflammung bei der Folienvorbehandlung seine Berechtigung hat. Die Ergebnisse waren für uns deshalb sehr interessant. «

Heinz Steinhardt, R³T GmbH Rapid Reactive Radicals Technology

» Für uns war wichtig: Welche Vorbehandlungsmethoden gibt es und wie sind die im Vergleich? Und da haben wir Neues kennen gelernt. «

Dr. Klaus Gerstenberg,
TIGRES Dr. Gerstenberg GmbH

» Die Vorbehandlung von Polypropylen ist und bleibt eine Herausforderung. Die vorliegende Arbeit hilft uns die chemischen und physikalischen Vorgänge zu verstehen. «

cher sich in der Bildung niedermolekularer, hochoxidierter Moleküle äußert. Diese niedermolekularen Verbindungen liegen sodann ohne weitere Anknüpfungspunkte an die Polymermatrix vor und bilden eine mechanisch sehr instabile Grenzschicht. Dadurch resultiert eine relativ geringe Haftfestigkeit von darauf aufgetragenen Beschichtungsstoffen oder Klebstoffen.