

Untersuchungen zur Wechselwirkung von Polymerschmelze mit Metalloberflächen im Bereich der Kunststoffverarbeitung

M. Sonnenberg, R. Gustus, W. Maus-Friedrichs

Clausthaler Zentrum für Materialtechnik, TU Clausthal

Maria.sonnenberg@tu-clausthal.de

Abstract

In der Kunststoffverarbeitung wurde im Jahre 2012 in Deutschland ein Umsatz von 56 Milliarden Euro erwirtschaftet. Einen wichtigen Bereich der Kunststoffverarbeitung stellt dabei der Extrusionsprozess dar. Beim Extrusionsprozess werden Extruder zum Aufschmelzen von Kunststoffgranulat eingesetzt. Mit Hilfe eines anschließenden Werkzeuges erfolgt die Formgebung der erkaltenden Kunststoffschmelze. Bei der Verarbeitung von Kunststoffgranulat in Extrudern wird häufig eine Belagbildung- bzw. Stippenbildung beobachtet. Durch die Belag- und Stippenbildung kommt es während der Produktion zu einem Qualitätsabfall des extrudierten Kunststoffes. Es existiert keine einheitliche Lösung für die Vermeidung der Belagbildung. Mit der Aufklärung eines möglichen Mechanismus der Belag- und Stippenbildung könnten geeignete Maßnahmen zur Verringerung oder Vermeidung abgeleitet werden. Im Rahmen dieses Beitrags sollen Ergebnisse zur elementspezifischen Interaktion zwischen der Schmelze und den Bestandteilen des Stahls vorgestellt werden. Es soll zusätzlich auf die Bildung eines Metall-Polymerkomplexes als Folge dieser Interaktion eingegangen werden.

1 Einführung

Bei der Verarbeitung von Kunststoffgranulat in einem Extruder kann es zur Belag- und Stippenbildung kommen, der Ablauf wird in *Abbildung 1* verdeutlicht.

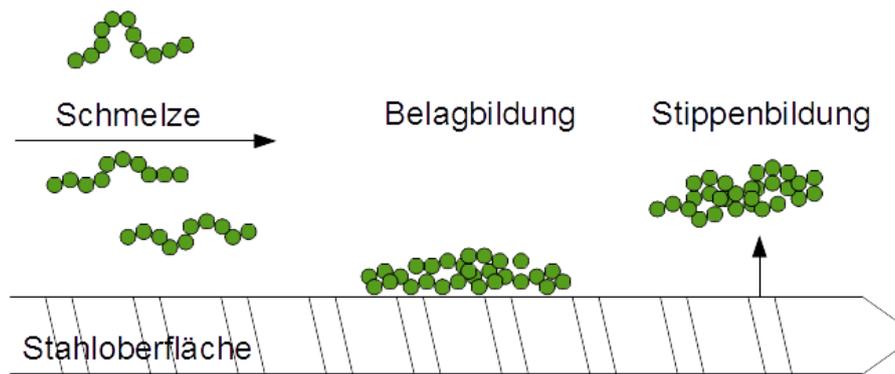


Abb. 1: Schematische Darstellung der Belag- und Stippenbildung in Kunststoffverarbeitungs-
maschinen.

Zu Beginn kommt es zu einer Anhaftung von Kunststoffschmelze an der Schnecke oder dem Extrusionswerkzeug. Während der Anhaftung kann es zu Degradationsprozessen auf Grund der hohen Temperaturen und Scherkräfte kommen. Ab einer kritischen Schichtdicke löst sich der Belag von der Oberfläche ab und gelangt zurück in die Schmelze. Ein erneutes Aufschmelzen des degradierten Kunststoffes ist nicht möglich. Dieser Fall wird als Stippenbildung bezeichnet. Durch die Belag- und Stippenbildung kommt es zu einem Qualitätsabfall und damit verbundenen hohen Ausfallraten bei der Kunststoffverarbeitung. *Abbildung 2* zeigt einen Werkzeug-Dorn mit anhaftenden Belägen. Derzeit gibt es keine einheitliche Strategie zur Vermeidung der Belagbildung. Die Aufklärung der Ursachen und des anschließenden Mechanismus der Belagbildung stellt somit einen wichtigen Beitrag für die kunststoffverarbeitende Industrie dar. So könnte bereits der gezielte Einsatz von Beschichtungen, auf Grundlage der gewonnenen Forschungsergebnisse, zu einer Verminderung oder Vermeidung der Belagbildung führen. Im Rahmen zweier durch die AiF geförderter Projekte, sowie der Dissertation „Wechselwirkung von Polycarbonat-Schmelze mit Werkzeug-Oberflächen als Ursache der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsmaschinen“ wurden sowohl die Ursachen sowie geeignete Maßnahmen zur Vermeidung der Belagbildung untersucht. [1-3].

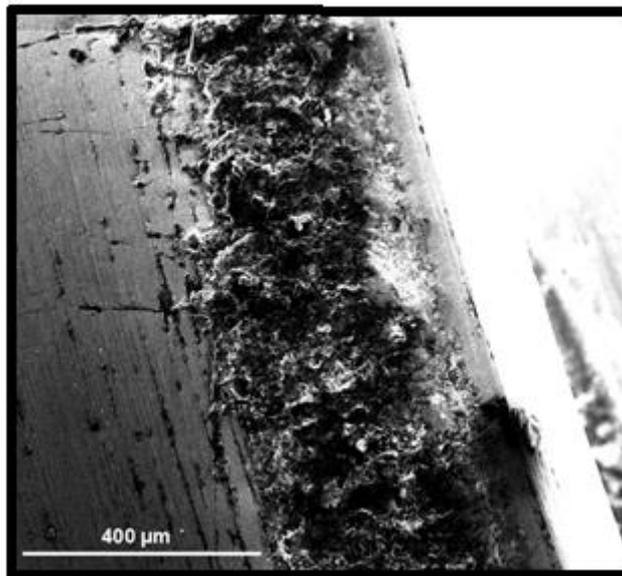


Abb. 2: Werkzeug-Dorn für die Schlauchherstellung, Belagbildung im realen Prozess (Aufnahme: R. Gustus, CZM).

Im Rahmen der genannten AiF-Projekte konnte bereits gezeigt werden, dass eine Diffusion von Eisenionen aus der Stahloberfläche in die Polymerschicht möglich ist. Darauf aufbauend soll eine mögliche Wechselwirkung zwischen Eisenionen und Polymerschmelze untersucht werden. Dies könnte eine mögliche Ursache für die Belagbildung darstellen.

2 Herstellung dünner, aufgedampfter Eisen-Schichten auf Polymer-Oberflächen

Bei vorhergehenden Untersuchungen an realen Composite-Proben konnte bereits eine mögliche Diffusion von Eisenionen in die Polymerschmelze nachgewiesen werden. Eisen stellt neben Chrom den Hauptbestandteil der Stahloberfläche dar. Als Polymer für die Untersuchungen wurde Polycarbonat gewählt, da häufig bei dessen Verarbeitung eine Belag- bzw. Stippenbildung beobachtet wird.

Für die nachfolgende Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Eisenionen und Polycarbonat wurden dünne Grenzschichten präpariert und anschließend spektroskopisch analysiert. In einem ersten Schritt wurde dafür eine dünne Schicht aus Polycarbonat auf eine Silicium-Oberfläche, mittels Tempern in einem Ofen (150°C bei 30 Minuten), aufgebracht. Im Anschluss wurde unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) Eisen auf die Polymeroberfläche abgeschieden. Dafür wurde ein Metallverdampfer verwendet.

Die präparierte Polycarbonat-Oberfläche wurde mittig vor dem Metallverdampfer positioniert. Nach dem Öffnen eines als Abdeckung dienenden Shutters wurde für 4 Minuten Eisen aufgedampft. Als Eisensubstrat wurde ein Eisenstab der Firma Goodfellow (Reinheit 99,95 %) verwendet. *Abbildung 3* zeigt schematisch den Aufbau des Abscheidungs-Experimentes.

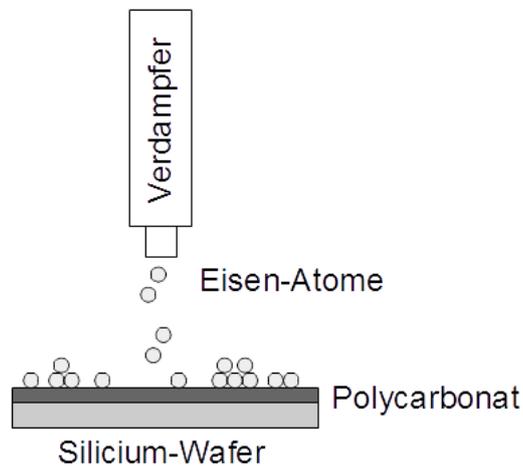


Abb. 3: Schematische Darstellung des Abscheidens dünner Schichten aus Eisen auf einer Polycarbonat-Oberfläche.

Für die Bestimmung der Aufdampftrate wurde Eisen zweimal auf eine gereinigte Silicium-Oberfläche abgeschieden. Unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Polycarbonat, sowie dem Austrittswinkel der Elektronen konnte somit eine Aufdampftrate von unter 1 nm/min berechnet werden. Sowohl vor dem Abscheiden und nach dem Abscheiden von Eisen wurde die chemische Zusammensetzung der Proben mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) untersucht.

3 Untersuchung der Grenzfläche Polymer/Eisen

Die nachfolgende *Abb. 4* zeigt das XPS-Spektrum einer präparierten Polycarbonat-Schicht auf einer Silicium-Oberfläche.

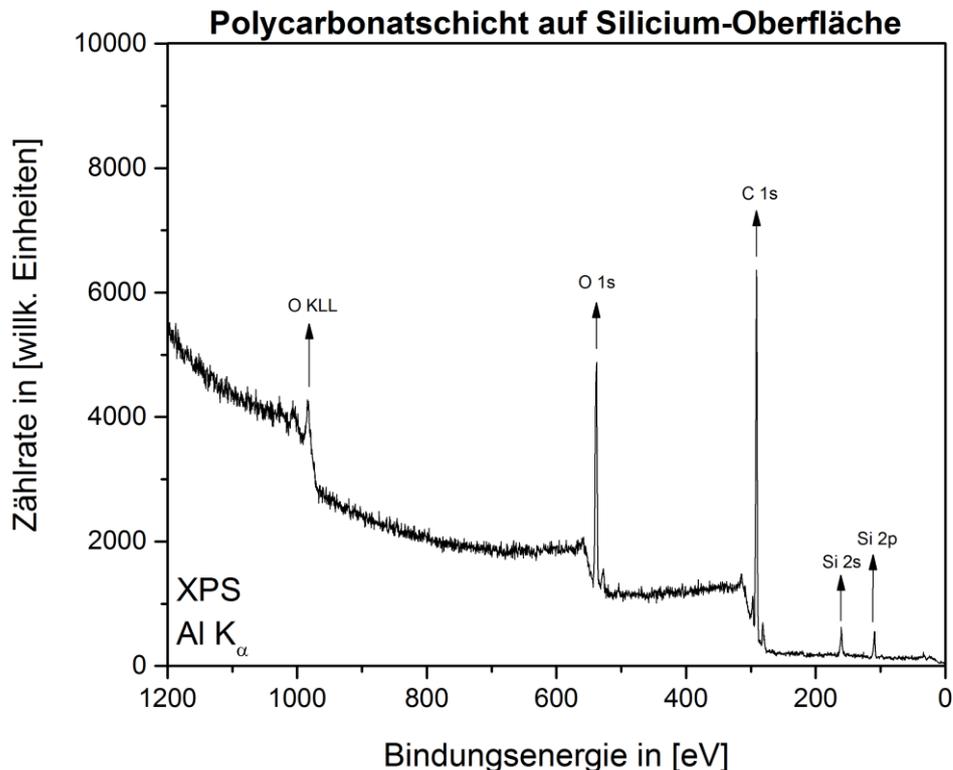


Abb. 4: XPS-Übersichtsspektrum von Polycarbonat auf einer Silicium-Oberfläche.

Der Peak bei 291,5 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff zugeordnet werden. Ein weiterer Peak bei 538,0 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Zusätzlich ist der charakteristische KLL-Übergang von Sauerstoff bei 982,5 eV erkennbar. Die Anteile von Sauerstoff und Kohlenstoff an der Gesamtstöchiometrie betragen jeweils 21 at.-% bzw. 71 at.-%. Zwei weitere Peaks bei 160,5 eV und 109,5 eV können dem 2s- sowie 2p-Orbital von Silicium zugewiesen werden. Der Anteil von Silicium an der Gesamtstöchiometrie beträgt 8 at.-%. Im Vergleich dazu betrug der Anteil von Silicium vor der Bedeckung mit Polycarbonat 48 at.-%. Alle genannten Peaks zeigen eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien auf Grund der dielektrischen Eigenschaften der Polymer-Oberfläche.

Im nächsten Schritt wurde Eisen auf die präparierte Polycarbonat-Oberfläche abgeschieden. Das dazugehörige XPS-Übersichtsspektrum ist in *Abb. 5* dargestellt.

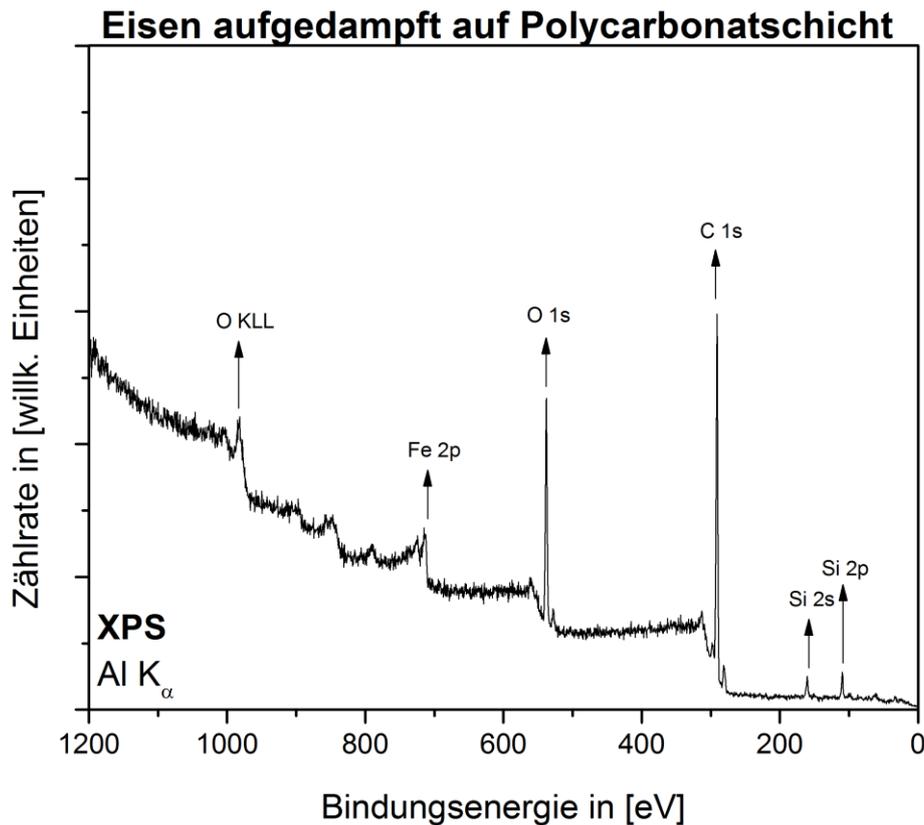


Abb. 5: XPS-Übersichtsspektrum einer dünnen abgeschiedenen Schicht aus Eisen auf einer Polycarbonat-Oberfläche.

Der Peak bei 291,0 eV kann dem 1s-Orbital von Kohlenstoff zugeordnet werden. Ein weiterer Peak bei 538,0 eV kann dem 1s-Orbital von Sauerstoff zugeordnet werden. Die stöchiometrischen Anteile von Sauerstoff und Kohlenstoff betragen jeweils 18 at.-% bzw. 74 at.-%. Zwei weitere Peaks bei 160,5 eV und 109,5 eV können dem 2s- sowie 2p-Orbital von Silicium zugewiesen werden. Der Anteil von Silicium an der Gesamtstöchiometrie beträgt 6 at.-%. Der Peak bei 713 eV kann dem 2p-Orbital von Eisen zugeordnet werden. Der stöchiometrische Anteil von Eisen beträgt 2 at.-%. Dies belegt, dass eine dünne Schicht aus Eisen auf der Polymer-Oberfläche abgeschieden werden konnte. Für eine Abschätzung der Schichtdicke kann die bereits im Kapitel 2 erwähnte Aufdampftrate genutzt werden. Die Schichtdicke betrug ca. 0,7 nm.

Um eine Aussage über die Wechselwirkung von Polycarbonat mit der aufgedampften Eisenschicht zu treffen, soll nachfolgend, wie in Abb. 6 gezeigt, das Detailspektrum von Kohlenstoff ausgewertet werden.

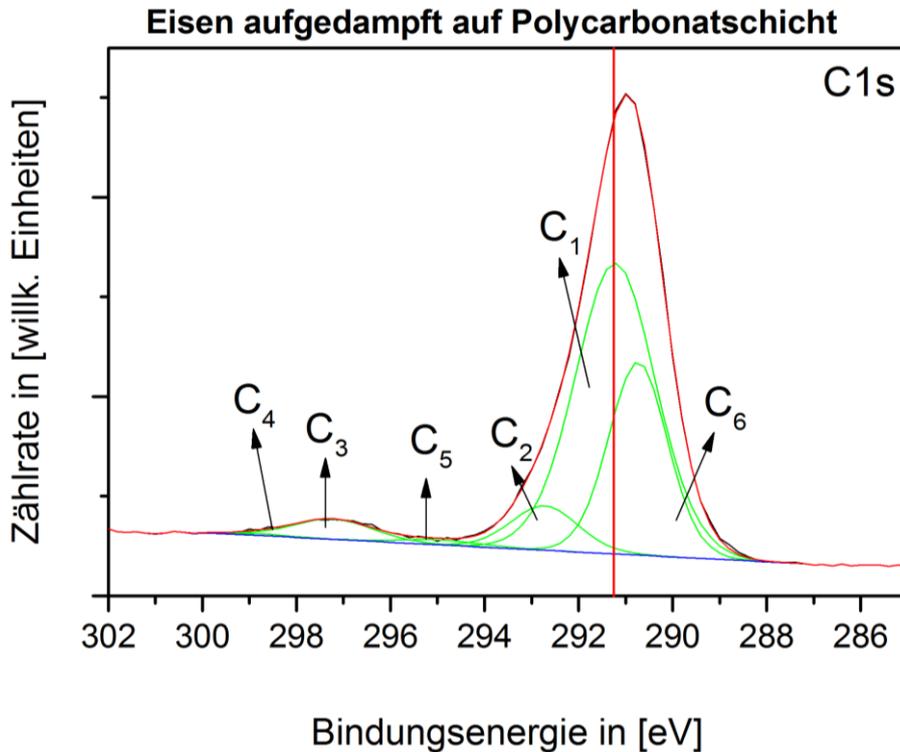


Abb. 6: C1s-Detailspektrum einer dünnen abgeschiedenen Schicht aus Eisen auf einer Polycarbonat-Oberfläche.

Das Detailspektrum in Abb. 6 setzt sich aus 6 verschiedenen Kohlenstoffspezies (C₁-C₆) zusammen. Die Bindungsenergien betragen 290,7 eV, 291,2 eV, 292,7 eV, 295,0 eV, 297,2 eV und 298,6 eV. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde ein Peakfit der einzelnen Kohlenstoff-Spezies an die Messkurve durchgeführt [4, 5]. In der nachfolgenden Tab. 1 erfolgt eine Zuordnung der jeweiligen Peaks zu den spezifischen Kohlenstoffatomen im Polycarbonat-Molekül. Für die Bestimmung der Verhältnisse wurde die Peakfläche der jeweiligen Spezies in Bezug zur Peakfläche der Spezies C₃ normiert. Für die Spezies C₃ ergibt sich daher ein Wert von 1,0. Zum Vergleich wurde das Detailspektrum von Polycarbonat auf einer Silicium-Oberfläche ebenfalls ausgewertet.

Tab. 1: Vergleich der Flächenverhältnisse vor und nach dem Abscheiden von Eisen.

| Zuordnung | Referenz (PC auf Si) | Eisen abgeschieden |
|----------------|----------------------|--------------------|
| C ₁ | 14.5 | 14.3 |
| C ₂ | 2.9 | 1.8 |
| C ₃ | 1.0 | 1.0 |
| C ₄ | 0.3 | 0.1 |
| C ₅ | / | 0.2 |
| C ₆ | / | 6.9 |

Die Spezies C₁ kann einer allgemeinen C-C-Bindung zugordnet werden. Dies betrifft sowohl die aliphatischen als auch die aromatischen Kohlenstoffanteile im Polycarbonat-Molekül. Die Spezies C₂ kann der C-O_{arom}-Gruppe im Molekül zugeordnet werden. Beim Vergleich der Flächenverhältnisse wird ersichtlich, dass der relative Anteil der C₂-Spezies abnimmt. Dies kann eine Folge des Bindungsbruches der funktionellen C-O_{arom}-Gruppe sein. Auf Grund des Bindungsbruches ist eine Wechselwirkung mit den abgeschiedenen Eisenionen möglich. Eine derartige Wechselwirkung könnte im weitesten Sinne als Metall-Carbonyl-Bindung bezeichnet werden. Der Peak C₃ kann der Carbonylgruppe (O-C(=O)-O) zugeordnet werden. Des Weiteren ist ein Peak (C₄), welche den π - π^* -Übergang kennzeichnet, erkennbar. Der π - π^* -Übergang beruht auf der Wechselwirkung der aromatischen Ringe mit den zuvor angeregten Elektronen der aromatischen Kohlenstoffatome. Zusätzlich sind in dem Spektrum in *Abb. 6* zwei neue Spezies zu erkennen. Die Spezies C₅ bei 295,0 eV kann dem O-C=O-Fragment zugeordnet werden. Eine weitere Spezies C₆ ist bei 290,7 eV erkennbar. Diese befindet sich bei niedrigeren Bindungsenergien als die aliphatische C-C-Bindung, welche bei rund 291,2 eV liegt.

Bei dem Vergleich der experimentell bestimmten Bindungsenergien mit Bindungsenergien aus der Literatur gilt zu beachten, dass alle genannten Peaks eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien auf Grund der dielektrischen Eigenschaften der Polymer-Oberfläche zeigen. Der Peak C₆ kann der Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen und dem aufgedampften Eisen (C-C \cdots Fe) zugeordnet werden. Shabanova et. al. konnte mit Hilfe von XPS-Experimenten an unterschiedlichen Eisen-Verbindungen eine Spezies bei 284,1 eV als Fe-C-Bindung identifizieren.[6] Lee et. al. beschrieb die Anbindung von Benzol auf einer Platinoberfläche.[7] Eine neue Spezies bei 284,7 eV konnte von Lee et al auf die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und den aromatischen Ringen zurückgeführt werden. Yang et. al. untersuchte die π - π -Wechselwirkung von Benzylmercaptan und Kohlenstoff-Nanotubes.[8] Dabei konnte eine Spezies bei 284,6 eV nachgewiesen werden, welche ebenfalls auf den π - π -Wechselwirkungen

der aromatischen Ringe mit den Kohlenstoffatomen der Nanotube-Oberfläche zurückzuführen ist. Bei den hier gezeigten Experimenten ist die Bildung einer stabilen Fe-C-Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen des aromatischen Ringes und den aufgedampften Eisenionen unwahrscheinlich, auf Grund der hohen Bindungsenergie innerhalb des aromatischen Ringes. Wahrscheinlicher ist eine Wechselwirkung zwischen den freien π -Elektronen des aromatischen Ringes und den abgeschiedenen Eisenionen ($C \cdots Fe$).

4 Zusammenfassung

Für die Untersuchung der Grenzfläche Polymer/Eisen konnte erfolgreich eine dünne Schicht aus Eisen auf einer Polycarbonat-Oberfläche abgeschieden werden. Mit Hilfe von XPS-Experimenten konnte gezeigt werden, dass es zur Bildung einer C-C \cdots Fe-Bindung in Folge der Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen und den aromatischen Ringen des Polymers kommt. Zusätzlich konnte der Bindungsbruch der C-O_{arom}-Bindung nachgewiesen werden. Als Folge dessen könnte es zur Bildung einer Carbonyl-Eisen-Verbindung (Komplexbindung) kommen. Die gezeigten Ergebnisse verdeutlichen, dass es zu einer Wechselwirkung zwischen Eisenatomen und Polycarbonat kommt.

Bezogen auf einen möglichen Mechanismus der Belagbildung bedeutet dies, dass es zu einer Wechselwirkung zwischen diffundierten Eisenionen und Polymerschmelze kommen kann. In diesem Fall könnte als eine entsprechende Maßnahme zur Vermeidung der Belagbildung eine Eisendiffusion unterdrückende Beschichtung eingesetzt werden.

Literatur

- [1] Rehahn, M.; Maus-Friedrichs, W.: Ursachen und Mechanismen der Belagbildung und der Adhäsion von Kunststoffschmelzen auf Stahloberflächen. IGF-Vorhaben 403 ZN, 2012/2013.
- [2] Steinhoff, B.; Maus-Friedrichs, W.; Oechsner, M.: Mechanismen-basierte Strategien zur Vermeidung der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsanlagen und Werkzeugen. IGF-Vorhaben 18561 N, 2015/2016.
- [3] Sonnenberg, M.: Wechselwirkung von Polycarbonat-Schmelze mit Werkzeug-Oberflächen als Ursache der Belagbildung in Kunststoffverarbeitungsanlagen. Dissertation, TU Clausthal, in Vorbereitung.

- [4] Muir, B. W.; Mc Arthur, S. L.; Thiessen, H.; Simon, G. P. Griesser, H. J.; Castner, D. G.: Effects of oxygen plasma treatment on the surface of bisphenol a polycarbonate: a study using SIMS, principal component analysis, ellipsometry, XPS and AFM nanoindentation. *Surface and Interface Analysis*. 38 (2006), S. 11861197.
- [5] Beamson, G.; Briggs, D.: *High Resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 Database*. Chichester, England: John Wiley & Sons, 1992.
- [6] Shabanova, I. N.; Trapeznikov, V. A.: A study of the electronic structures of Fe₃C, Fe₃Al and Fe₃Si by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 6 (1975) 4, S. 297307.
- [7] Lee, A. F.; Lambert, R. M.; Goldoni, A.; Baraldi, A.; Paolucci, G.: On the coverage-dependent adsorption geometry of benzene adsorbed on Pd 111: A study by fast XPS and NEXAFS. *Journal of Physical Chemistry B*. 104 (2000) 49, S. 11729-11733.
- [8] Yang, D.-Q.; Hennequin, B.; Sacher, E.: XPS demonstration of pi-pi-interaction between benzyl mercaptan and multiwalled carbon nanotubes and their use in the adhesion of Pt nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 18 (2006) 21, S. 50335038.

Autorenanschriften

M. Sc. Maria Sonnenberg

Technische Universität Clausthal

Clausthaler Zentrum für Materialtechnik

Leibnizstraße 9

38678 Clausthal-Zellerfeld

Telefon: 05323-723340

E-Mail: maria.sonnenberg@tu-clausthal.de