

Optimierung der Haftung von Kaschierungen durch Einbeziehen modernster Analysenverfahren und unter Berücksichtigung der Konditionierfeuchte bzw. chemischer Abbaureaktionen der jeweiligen Substrate (IGF 17657 N)

Autoren Dr. Frank Gähr
Dipl.-Ing. (FH) Susanne Segel
Dipl.-Ing. (FH) Stephanie Berndt

Erschienen November 2015

Zusammenfassung

Die Bedeutung textiler Verbundstrukturen und der Markt für Lamine sind in den letzten Jahren für KMU stetig gewachsen. Zum Verkleben der einzelnen Materialien greift man heute oft auf Hotmelt-Systeme zurück. Diese bestehen im Textilbereich in der Regel aus niederschmelzenden Polymeren wie Co-Polyestern, Co-Polyamiden oder thermoplastischen Polyurethanen (TPU). Aufgrund der beobachteten Zunahme an Reklamationen war es das Ziel des Vorhabens, analytische Methoden zur Charakterisierung zu evaluieren, um die Haftkräfte in verschiedenen Laminen im Allgemeinen zu charakterisieren und darauf aufbauend die eventuell bei Lagerung und Gebrauch auftretenden Haftkraftverluste quantitativ zu bestimmen. Insbesondere sollten es die Analysemethoden erlauben, Aussagen darüber zu treffen, welche Parameter einen Haftkraftverlust verursachen und möglicherweise auch beschleunigen.

Adhäsions- und Kohäsionskräfte sind im Initialzustand einer Verklebung, d.h. nach Fertigstellung im „fabrikneuen“ Zustand eines verklebten Materials in der Regel am Höchsten. Mit zunehmendem Gebrauch und Alter nehmen diese Kräfte ab. Ursachen können, wie die Ergebnisse des Vorhabens zeigen, sowohl umgebungsspezifische Abbauprozesse wie Wasser bzw. Feuchte, Temperatur oder UV-Licht sein als auch stoffinhärente Parameter wie v.a. der pH-Wert der Waren. Für die diesbezüglichen systematischen Untersuchungen kamen Hotmelts und Schmelzklebefolien aus verschiedenen Co.Polyestern, Co-Polyamiden und TPUs zum Einsatz. Diese unterschieden sich hinsichtlich ihres Verarbeitungsverhaltens, gekennzeichnet hauptsächlich durch den melt flow index (MFI).

Seite 1 von 9

In den nachfolgenden 3 Abbildungen sind die Haftkräfte verschiedener Verbunde nach Lagerung im Klimaschrank unter Normbedingungen (20°C/65% Feuchte) dargestellt. Es handelt sich um die Laminierung einer Sympatex-Membran auf PES-Gewebe (Abbildungen 5 und 6) bzw. um eine auf PA-Gewebe laminierte Supronylfolie (Abb. 7). Gut zu erkennen ist, dass bei laminierten PES-Substraten eine gute Beständigkeit der Verklebung zumindest über 1 Monat auftritt. Im Falle der PES-Substrate hat die Natur des Schmelzklebers offensichtlich eine untergeordnete Bedeutung; sowohl beim Hotmelt aus Co-PES als auch beim Polyurethan-Kleber ist ein ähnlicher Verlauf des Haftkraftverlustes zu beobachten. Über einen relativ langen Zeitraum der Lagerung von 1 Monat ändert sich nichts, dann jedoch tritt ein plötzlicher Verlust der Haftkraft auf.

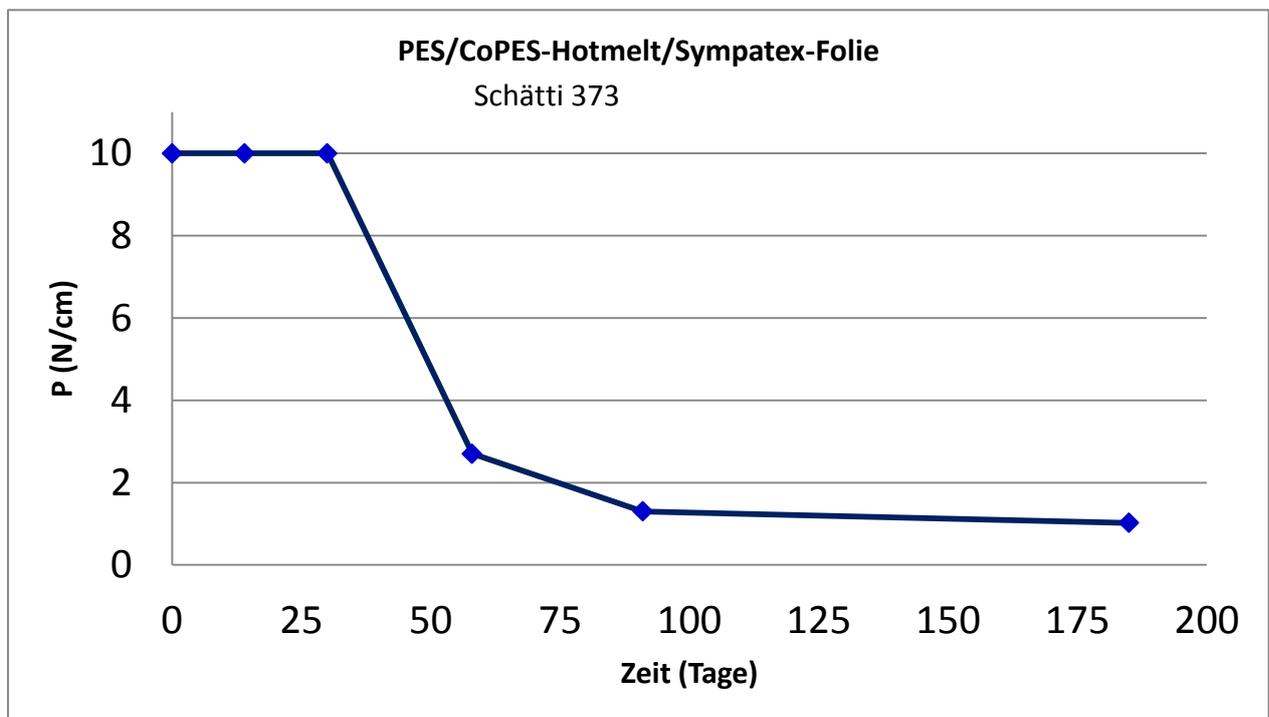


Abbildung 1: Haftkraftverlust eines Verbundes aus PES-Gewebe/Sympatex-Folie mit einem Schmelzkleber aus Co-PES in Abhängigkeit von der Lagerung im Normklima

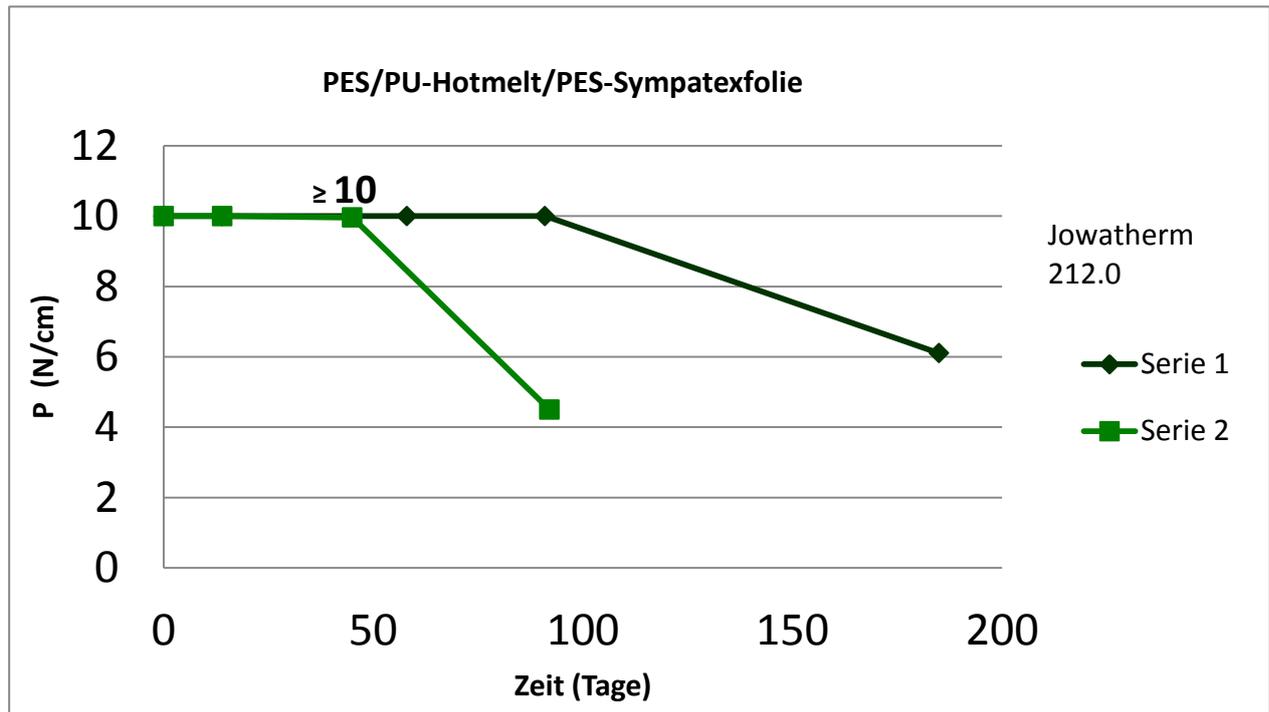


Abbildung 2: Haftkraftverlust eines Verbundes aus PES-Gewebe/Sympatex-Folie mit einem Schmelzkleber aus Polyurethan in Abhängigkeit von der Lagerung im Normklima

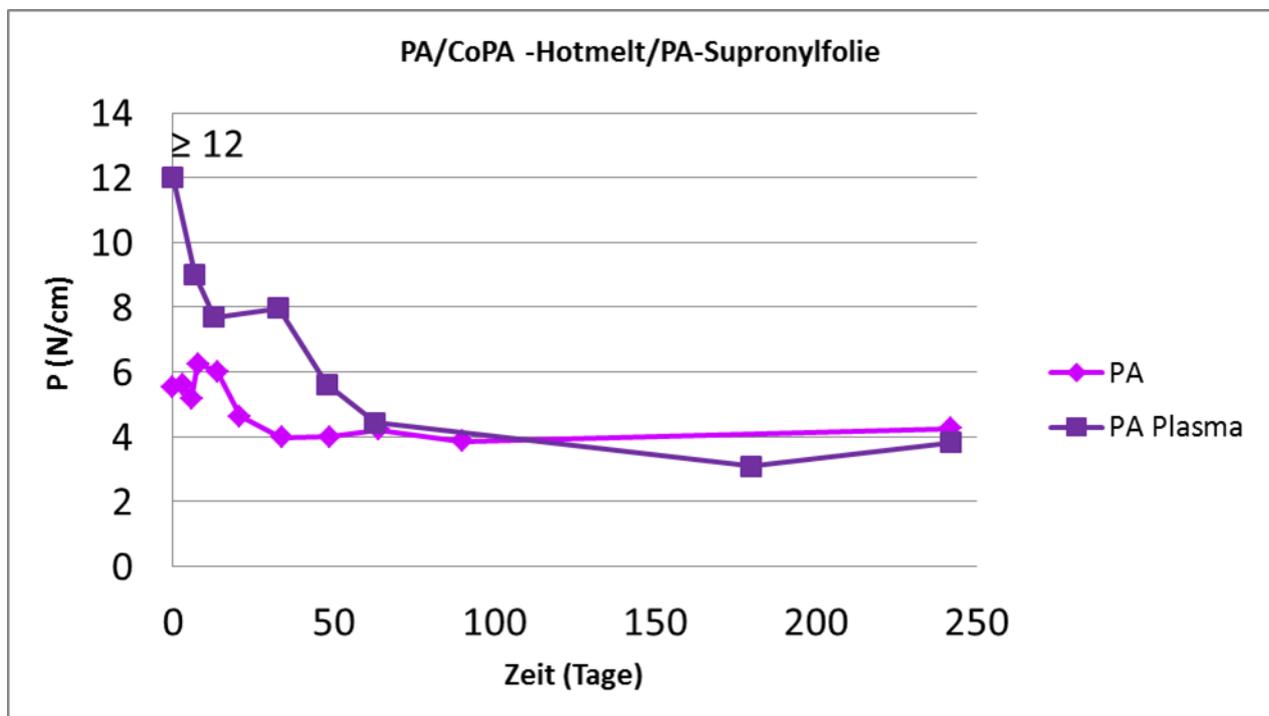


Abbildung 3: Haftkraftverlust eines Verbundes aus PA-Gewebe/Supronylfolie mit einem Schmelzkleber aus Co-PA in Abhängigkeit von der Lagerung im Normklima; 1 Serie nach vorhergehender Plasmabehandlung des PA-Gewebes

Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, dass die in den Versuchsreihen durchgeführte Laminierung auf PA-Gewebe wesentlich beständiger ist als auf PES. Eine Plasmavorbehandlung ist zwar hilfreich, um die Haftkraft initial um mindestens das Doppelte zu verstärken, doch vermindern sich die Kräfte im Verbund nach Lagerung relativ rasch, um sich letztlich auf demselben Niveau einzupendeln wie die nicht-plasmavorbehandelte Gewebeprobe.

Im Rahmen der Entwicklung eines Schnelltests wurden die Hinweise aus dem Projektbegleitenden Ausschuss aufgenommen. Aufgrund der unterschiedlichen Anwendungen der Lamine war es nicht möglich sich auf einen einzigen Universaltest zur Alterungssimulation zu beschränken. Die gezielte Alterungs-beschleunigung wurde durch verschärfte Bedingungen wie UV-Strahlung bei feuchtwarmem Klima oder Lagerung chemisch belasteter Fügeiteile unter extremen klimatischen Bedingungen herbeigeführt. Abbildung 4 zeigt die Haftkraft von Verbunden gemessen nach der Lagerung unter extremen klimatischen Bedingungen im Klimaschrank (40°C, 95% Luftfeuchtigkeit). Es handelt sich um Verklebungen von PES-Gewebe mit einem CoPES- oder Polyurethan-Hotmelt und Sympatexfolie im direkten Vergleich zu einer ausschließlich auf Polyamiden basierenden Laminierung.

Die Verbunde aus Polyester verlieren bereits nach einem Tag einen Großteil ihrer Haftkraft. Nach 4 Tagen reduziert sich die Kraft auf ca. ein Drittel bzw. ein Fünftel. Der Typus des eingesetzten Schmelzklebers scheint wiederum nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Analog zu den Ergebnissen aus der Langzeitprüfung ist die Verklebung von Polyamidgewebe wesentlich beständiger und auch nach einem Vierteljahr noch kein signifikanter Haftkraftverlust zu messen.

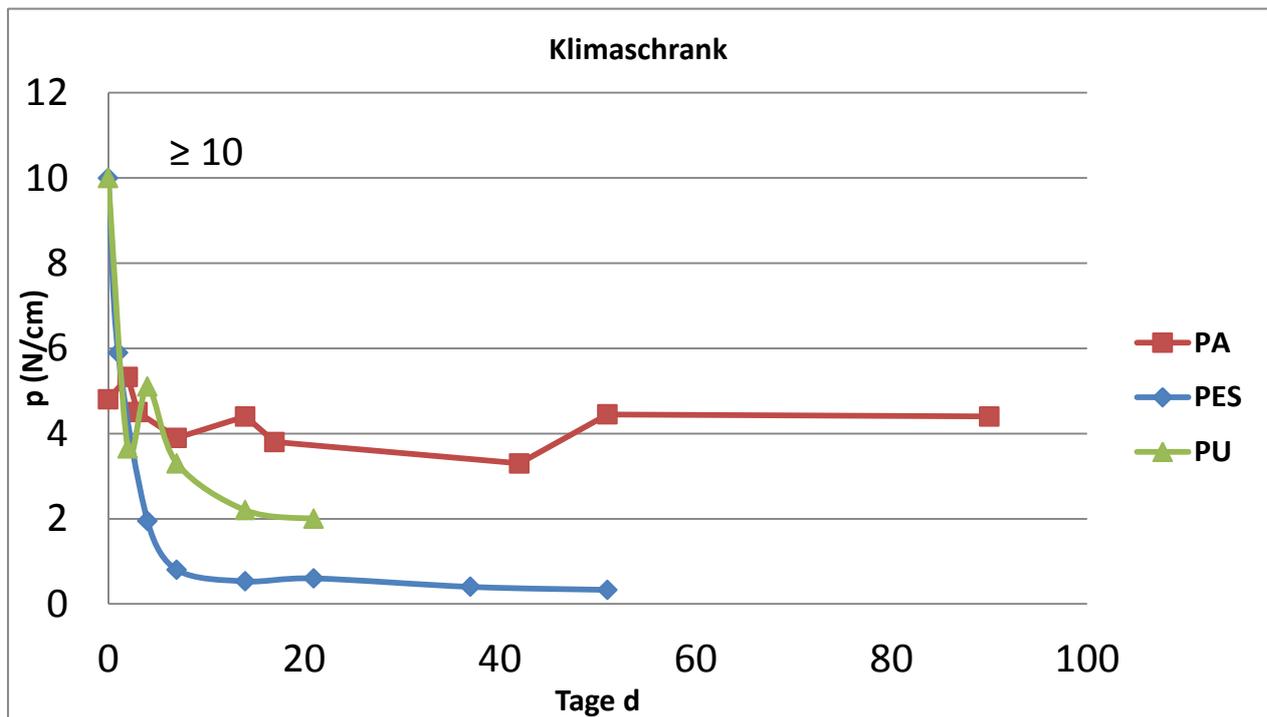


Abbildung 4: Haftkraftverlust von Verbunden aus PES/Sympatexfolie mit CoPES - oder PU-Hotmelt im Vergleich zu einem Verbund aus reinem Polyamid; bei Lagerung unter extremen klimatischen Bedingungen

Wie sich Restchemikalien, die zum Beispiel durch einen essigsauren (pH-Wert 3) oder sodaalkalischen (pH-Wert 11) Foulardierprozess aufgebracht wurden, auf die Verklebung auswirken, ist in Abbildung 5 am Beispiel einer PES/Sympatex-Laminierung mit CoPES-Schmelzkleber dargestellt.

Die angesäuerte Substratoberfläche hat keinen Einfluss auf die Haftkraft der Verklebung. Wie bei der Laminierung mit neutralen Substraten reduziert sich die Haftkraft nach 4-5 Tagen auf ca. ein Fünftel. Wird hingegen eine Verklebung mit alkalischer Substratoberfläche den feucht-warmen klimatischen Verhältnissen ausgesetzt, ist bereits nach einem Tag die nahezu komplette Auflösung der Klebeverbindung zu beobachten.

Für Lamine aus Polyester mit Polyester- oder Polyurethanschmelzklebern ist die Exposition unter feucht-warmen klimatischen Bedingungen zur Alterssimulation geeignet. Polyamide weisen hier keine nennenswerten Haftkraftverluste auf und müssen über eine Alternativmethode der Alterungssimulation unterzogen werden.

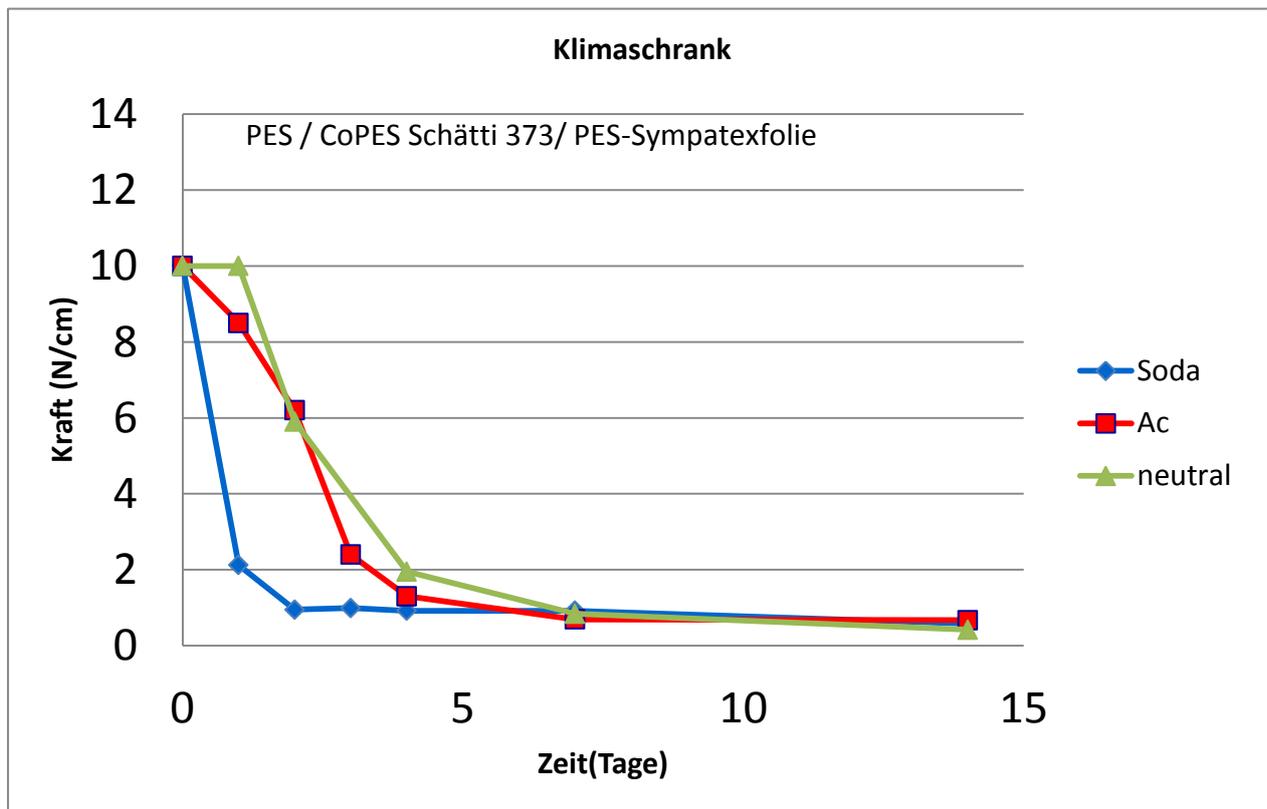


Abbildung 5: Haftkraftverlust eines Verbundes aus PES/Sympatexfolie mit einem Schmelzkleber aus CoPES; bei chemisch belasteten Füge­teilen

Als zweite Variante zur Alterungssimulation wurden dieselben Verbunde neben einem feucht-warmen Klima (40°C, wechselweise 70% Feuchtigkeit oder Beregnung) einer UV-Strahlung (60 W/m² bzw. 45 W/m²) ausgesetzt. In Abbildung 6 ist der Einfluss einer hohen Strahlungsintensität auf die Verbundhaftkraft dargestellt.

Für beide Verbunde Polyester / Sympatex mit CoPES- oder PU-Schmelzkleber hergestellt ist bereits nach 2 Prüftagen keinerlei Haftkraft mehr messbar, da es zum Versagen eines Füge­teils kommt. Die Sympatexfolie wird in kleine Bruchstücke zersetzt.

Deshalb wurde dieselbe Prüfvariante mit schwächerer Strahlungsintensität (45W/m²) wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt. Analog zur Bestrahlung mit höherer Intensität zeigen die beiden Lamine Polyester / Sympatex mit CoPes- oder PU-Schmelzkleber bereits nach 10 Stunden wiederum ein Versagen der Sympatexfolie.

Der Verbund aus Polyamidgewebe /Supronylfolie, verklebt mit einem PA-Hotmelt, weist für beide Strahlungsintensitäten in den ersten vier Tagen eine lineare Abnahme der Haftkraft mit

der Bestrahlungsdauer auf. Die Haftkraft reduziert sich hier auf ca. 50 Prozent. Dies ist unabhängig davon, ob der Verbund mit der Supronylfolie oder mit dem Gewebe der Bestrahlung zugewandt war.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es -wie zu Projektbeginn vermutet- nicht einen universellen Schnelltest für alle gängigen Laminatsysteme geben kann. Für einen Schnelltest von Polyamidverbundsystemen mit besserer Dauerbeständigkeit ist neben einem feucht-warmen Klima eine UV-Bestrahlung nötig. Polyestersysteme mit CoPES oder PU-Schmelzkleber können bereits durch eine extremere Lagerung bei feucht-warmem Klima nach kurzer Zeit auf ihre Beständigkeit beurteilt werden.

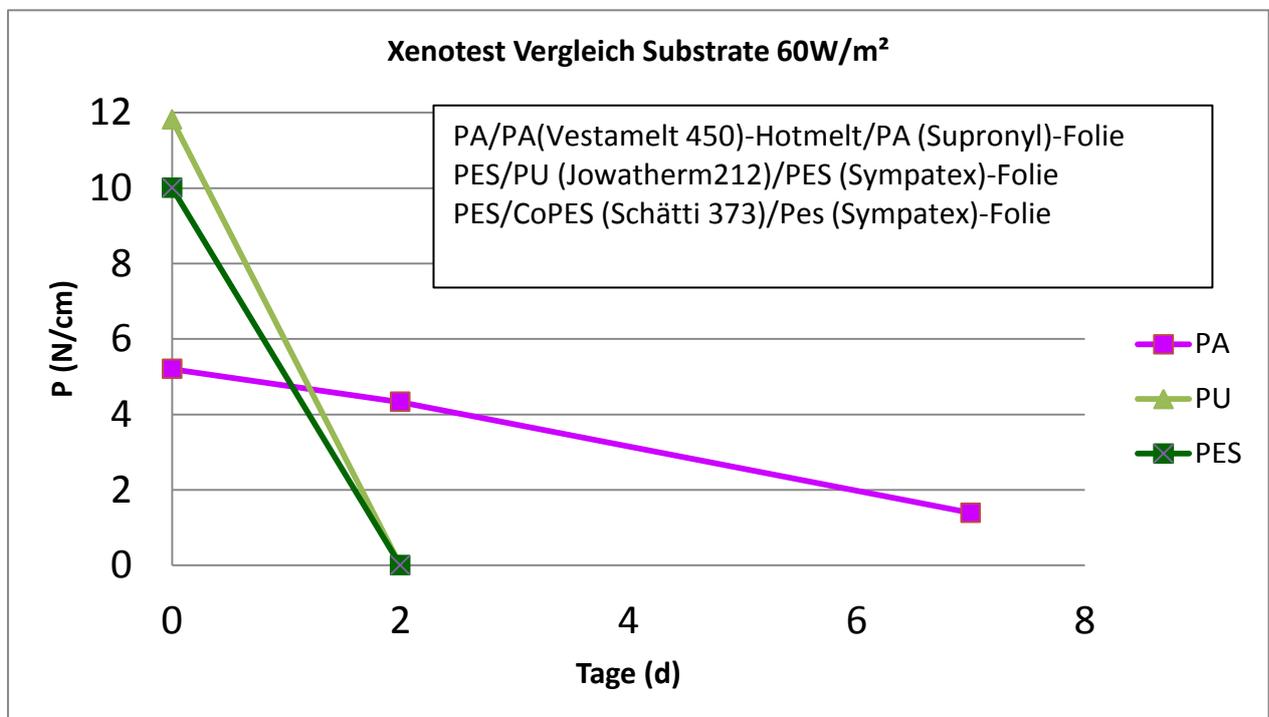


Abbildung 6: Haftkraftverlust von Laminaten aus PES/PES, PES/PU und PA/PA-Systemen bei Exposition unter UV-Strahlung hoher Intensität und feucht-warmem Klima

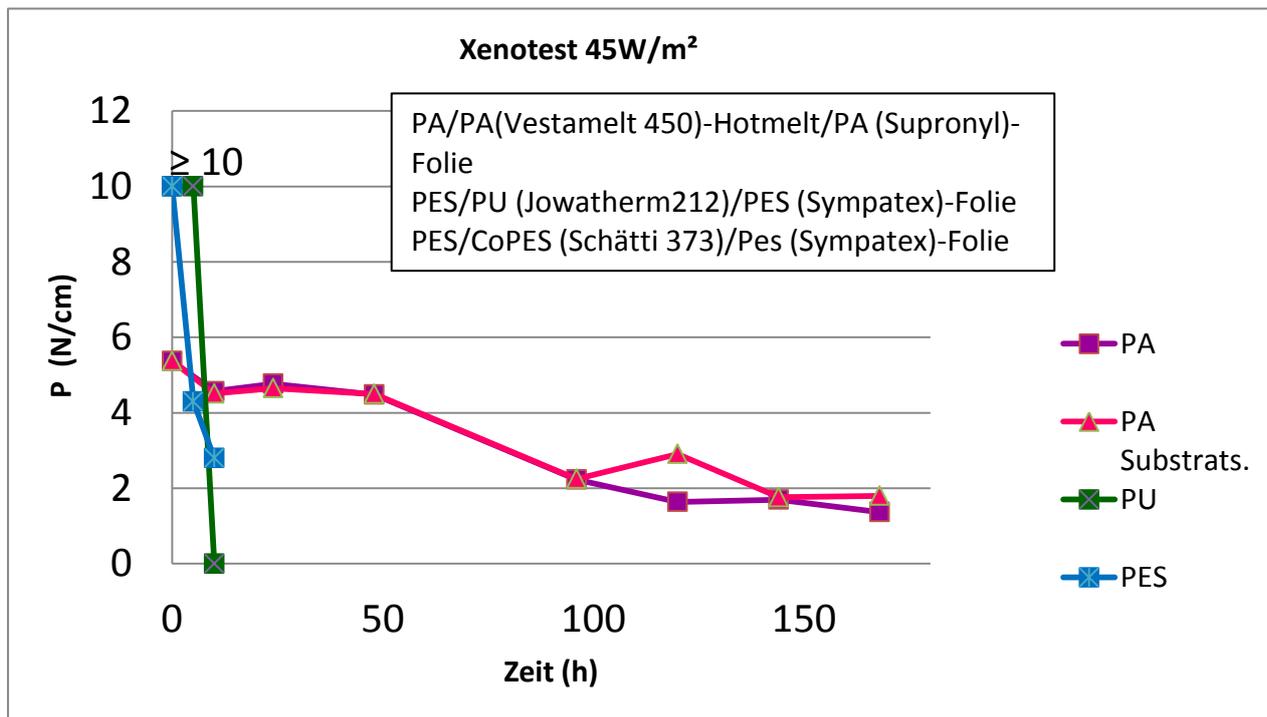


Abbildung 7: Haftkraftverlust von Laminaten aus PES/PES, PES/PU und PA/PA-Systemen bei Exposition unter UV-Strahlung und feucht-warmem Klima

Die verschiedenen Hotmelts wurden weiterhin mittels moderner rheologischer Analysen hinsichtlich ihres bei verschiedenen Temperaturen herrschenden Fließverhaltens charakterisiert. In sogenannten Temperaturscans wurde der Verlauf vom geschmolzenen Zustand in den festen untersucht. Hierbei konnte die Veränderung der Messgrößen bei jeder Temperatur in der Übergangzone zwischen Schmelze und festem Zustand bestimmt werden. Ein Hotmelt ist typischerweise viskoelastisch und muss fließen, um eine gute Benetzung und Adhäsion zu gewährleisten. Rückschlüsse auf Molekulargewichtsveränderungen bzw. Bindungsspaltungen v.a. durch UV-Belichtung in der beschleunigten Alterungsbeanspruchung (Schnelltest) konnten ebenfalls nachgewiesen werden. Die rheologischen Kenndaten korrelieren grob mit den Werten aus der Haftkraftmessung.

Weiterhin kam die Thermomechanische Analyse (TMA) zur Charakterisierung von Abbauprozessen in Verbunden zum Einsatz. Hierbei wurden Dimensionsveränderungen von Probekörpern in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet, während auf die Probe eine definierte, konstante Kraft ausgeübt wurde. Ziel war es, mit dieser Methode die Effekte, die der thermischen Vorgeschichte zuzuordnen sind. Weiterhin sollte der Verlauf der 1. Aufheizkurve eines bereits aufgeschmolzenen Hotmelts mehr Information über den Ist-Zustand, der unter realen Bedingungen nach einer Verklebung bzw. nach simulierten Alterungsverläufen vorliegt,

bringen. Es zeigten sich mit dieser Methode, je nach Alterungssimulation, recht deutliche Unterschiede. Interessant ist die Betrachtung der Probensteifheit, die parallel ermittelt wurde. Bei den Proben, die mit UV-Strahlung bzw. im Feuchtklima oberhalb des Glasübergangs belastet wurden, liegt zu Beginn der Messung eine höhere Steifheit vor. Dies deutet auf eine höhere Kristallinität dieser Proben hin. Bestätigt wurde dieses Materialverhalten auch durch WAXS-sowie DSC-Messungen. Einene extremen Einfluss hat die Art der Vorbehandlung auf TPU-Hotmelts.

Um weitere Hinweise zur Interpretation von Haftverlusten zu gewinnen, wurde der Einfluss spezifischer Alterungsbedingungen mittels einer Simultanen Thermischen Analyse (STA) beispielhaft an einer CoPES-Thermofolie untersucht. Hierbei wurden sowohl die TG-Kurven als auch die Massenspektren ausgewertet. Eine Differenzierung zwischen verschiedenen extrem durchgeführten Alterungstests war mit dieser Methode nicht möglich. Überraschenderweise zeigten sich auch keine Änderungen in der Molekulargewichtsverteilung (GPC-Analyse) der unterschiedlich behandelten Co-Polyesterfolien.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die chemische Natur eines Hotmelts einen Einfluss auf die Langzeitstabilität der Laminierung hat. Spezifische Schnelltests wurden entwickelt und angewandt, um das Alterungsverhalten zu simulieren und raschestmöglich zu aussagekräftigen Ergebnissen zu gelangen. Analyseverfahren wie die Rheologie im Oszillationsmodus sowie die Thermisch mechanische Analyse erlauben eine gute Differenzierung hinsichtlich der Polymerveränderungen und korrelieren im Allgemeinen gut mit den ermittelten Haftkraftveränderungen bei den hergestellten Verbunde.

Danksagung

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF Vorhaben 17657 N der Forschungsvereinigung
Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14,
10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des
Programms zur Förderung der industriellen
Gemeinschaftsforschung und
-entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft
und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen
Bundestages gefördert.

Der Schlussbericht zum Vorhaben kann beim Institut für Textilchemie und Chemiefasern,
Körschtalstraße 26, 73770 Denkendorf angefordert werden.

Seite 9 von 9

Institut für Textilchemie und Chemiefasern der
Deutschen Institute für Textil- und Faserforschung

Institutsleitung:
Prof. Dr. rer. nat. habil. Michael R. Buchmeiser

Körschtalstraße 26
D-73770 Denkendorf

Forschung vom Molekül zum Material

Sekretariat:
Claudia Rogalski

Telefon: +49 (0)7 11 / 93 40 - 101
Fax: +49 (0)7 11 / 93 40 - 185
claudia.rogalski@itcf-denkendorf.de
www.itcf-denkendorf.de