

Leitfähigkeitsadditive für Schmelzklebstoffe in der Faserbeflockung

Electrostatic flocking is often used for surface finishing of plastic parts. The advantages of flock coatings are heat and sound isolation, reduced friction, soft touch and textile look. Flocked surfaces are produced by electrostatic flocking. Short fibres are charged and accelerated in an electrical field, where they are oriented parallel to the field lines. A thin layer of an adhesive is applied to the substrate surface in advance. On hitting the substrate, the fibres are dipped into the adhesive layer, whereby the orientation is remained. The flocking processing step needs up to 20 s. The fibre charges have to be dissipated in the adhesive layer because the substrate itself is an insulator. Conventional adhesives are based on aqueous dispersions. The charge transport is achieved here by ions in the water. The adhesive has to be dried and cured afterwards. This is done with heated dry air. The drying needs about 30 min and consumes much energy. Moreover, flocking and drying cannot be made in one processing chain due to the different durations. These drawbacks make dispersion adhesives not favourable for future demands. We investigated the potential of hot melt adhesives for flock coatings. Their curing can be integrated in the processing chain, because the solidifying of the melt takes only 1 to 2 min. Energy is only needed to melt the adhesive. One problem to be dissolved is, that melt adhesives are insulators, so that a dissipation of the fibre charges is reduced. Special additives based on poly(ethylene glycol sulfosuccinate)s were developed and synthesised to overcome this problem. Melt adhesives with those additives have a potential for applications in the flock industry.

Beim Beflocken werden Fasern mit definierter Länge (0,5 bis 8 mm) und definierter Feinheit (0,75 bis 44 dtex) mittels Klebstoff auf eine Unterlage aufgeklebt. Die Unterlagen waren ursprünglich textile Flächengebilde, insbesondere Gewebe.

Prinzipiell können jedoch alle Unterlagen beflockt werden, auf denen der Klebstoff haftet, so auch Bauteile für die Automobilindustrie [1-5]. Das Beflocken wird in die Prozessschritten Klebstoffauftrag, Beflockung, Klebstoffaushärtung und Reinigung unterteilt.

Als Klebstoffe wurden ursprünglich lösungsmittelhaltige Klebstoffe eingesetzt. Diese erfordern in der Flockanlage Maßnahmen zum Brand- und Explosionsschutz und zur Reinigung der Abluft. Darüber hinaus bleiben Lösungsmittelreste im Fertigprodukt zurück. Der Einsatz von Lösungsmittelklebstoffen wird aus Kostengründen und aus Gründen des Umweltschutzes reduziert. Im Automobil ist der Einsatz von lösungsmittelhaltigen Klebstoffen durch das Ausdampfen der Lösungsmittel (*Fogging*) außerordentlich problematisch. Aus diesen Gründen werden heute fast ausschließlich wasserbasierte Dispersionsklebstoffe eingesetzt. Diese erfordern allerdings einen erheblichen Trockenaufwand. Der Klebstoffauftrag erfolgt über Rakelsysteme, Siebdrucksysteme oder Spritzverfahren mit einer gleichmäßigen und definierten Schichtdicke entsprechend der Flockfaserlänge.

Im Flockprozess werden die präparierten Flockfasern in einer Flockbox elektrostatisch aufgeladen und über eine Dosiereinrichtung in das elektrische Gleichspannungsfeld (20 bis 100 kV)

Keywords

flocking
hot melt adhesives
conductive

Bearbeiter

J. Nagel
C. Zimmerer
H. Komber
D. Lehmann
C. Harnisch

Förderer

Bundesministerium für Wirtschaft
und Technologie,
Arbeitsgemeinschaft industrieller
Forschungsvereinigungen
„Otto von Guericke“ e.V.

Kooperation

G. Hoffmann,
Technische Universität Dresden,
Institut für Textil- und Beklei-
dungstechnik
T. Bahners,
Deutsches Textilforschungszentrum
Nord-West e.V., Krefeld
Kunststofftechnik Sachsen
GmbH & Co KG, Pirna
Sika Automotive GmbH, Hamburg
Maag Flockmaschinen GmbH
Flock-Tec Technische
Beflockungen GmbH, Gomaringen

eingestreut. In dem Feld werden die Fasern als Dipol ausgerichtet und zur Anode beschleunigt. Das elektrische Feld und die elektrischen Eigenschaften der Fasern hängen stark von den Umgebungsbedingungen, insbesondere der absoluten Luftfeuchtigkeit ab. Deshalb muss oft in klimatisierten Arbeitsbereichen geflockt werden.

Die Fasern treffen mit einer bestimmten Geschwindigkeit auf den Klebstoff und werden so in den Klebstoff eingeschossen. Die Viskosität des Klebstoffes darf hier nicht zu hoch sein, muss aber hoch genug sein, damit die Fasern senkrecht im Klebstoff stehen bleiben (vgl. Abb. 1). Die zur Anode transportierten Ladungen müssen abfließen können, da sonst während des Beflockens ein elektrisches Gegenfeld aufgebaut wird. Für Kunststoffformteile ist eine Ladungsableitung über ein Anodengitter ungeeignet. Daher müssen die Klebstoffe selbst ableitfähig sein. Für eine hohe Flockdichte müssen die Fasern gegen Ende des Beflockens zwischen bereits eingeschossene Fasern zur Klebstoffschicht vordringen. Dazu sind höhere Fasergeschwindigkeiten nötig, die über höhere Spannungen im Flockfeld erreicht werden. Der Flockprozess dauert ca. 20 bis 40 s.

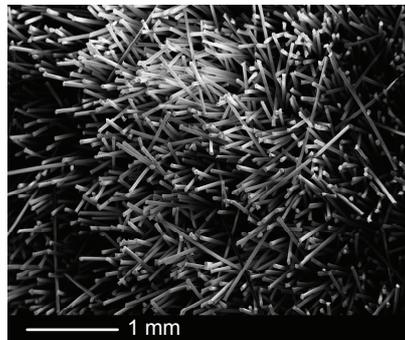


Abb. 1:
Rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme einer beflockten Ober-
fläche

Als Flockgeräte kommen Handflockgeräte für Einzelteile, Flockkarussells für ebenflächige Teile in Serienfertigung (T-Shirts, Fußmatten), kontinuierliche Anlagen für Bahnware und pneumatisch unterstützte Flockgeräte für Formteile zum Einsatz. In der Autoindustrie werden robotergeführte Flockgeräte eingesetzt.

Die Trocknung erfolgt in Trockenschränken oder Tunnelöfen. Die Trockenzeit hängt vom Klebstoff und der Klebstoffdicke ab. Bei Dispersionsklebstoffen muss das Wasser verdampft werden. Dieser Prozess kann nur langsam durchgeführt werden, da der Klebstoff keinesfalls sieden darf. Erst anschließend wird der Klebstoff bei höheren Temperaturen fixiert. Die Trockenzeit beträgt bei der Formteilmeflockung ca. 30 bis 40 min. Damit ist der Trockenprozess sowohl zeitlich als auch energetisch und logistisch sehr aufwändig. Unsere Arbeiten zielten auf den Einsatz von Schmelzklebstoff als Alternative zum Dispersionsklebstoff beim Beflocken hin.

Schmelzklebstoffe werden üblicherweise als Schmelze auf das Substrat appliziert. Nach dem Zusammenfügen der Teile kühlt der Klebstoff ab und erstarrt, womit eine schnelle Handfestigkeit erreicht wird. Bei reaktiven Schmelzklebstoffen erfolgt anschließend noch eine Aushärtung bei Raumtemperatur. Energie wird nur benötigt, um den Schmelzklebstoff zu erwärmen und aufzuschmelzen. Die maximalen Verarbeitungstemperaturen werden durch die Wärmeformbeständigkeit des Substrates und der Fasern bestimmt. Sie sollten bei den häufig verwendeten Polyamidfasern nicht über 130°C liegen. Die Viskosität des Klebstoffs sollte bis zum Ende der Beflockung ausreichend niedrig sein, um das Eindringen der Fasern und eine hohe Flockdichte zu

ermöglichen. Andererseits muss innerhalb weniger Minuten ein Erstarren infolge Abkühlung eintreten. Ein Problem bei der Anwendung von Schmelzklebstoffen zur Beflockung besteht also in der Anpassung der Technologie der Klebstoffapplikation und der Beflockung. Wird bei Dispersionsklebstoffen eine Ableitung der Ladungen beiläufig über das enthaltene Wasser erreicht, so stellt die Isolatorwirkung der gewöhnlichen Schmelzklebstoffe ein zweites Problem dar.

In diesem Beitrag wird über das Potenzial sowie über die Entwicklung und die Synthese von Additiven zur Leitfähigkeitsausrüstung von Schmelzklebstoff für Beflockungsanwendungen berichtet.

Potenzial von Schmelzklebstoff in der Faserbeflockung von Formteilen

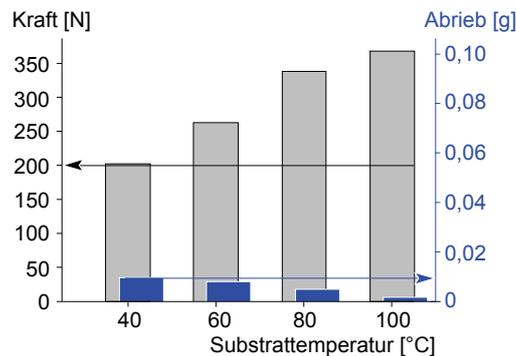
Schmelzklebstoffe, die ausschließlich auf physikalischer Basis durch Abkühlen oder Kristallisation aushärten, haben meist zu hohe Verarbeitungstemperaturen oder eine zu hohe Viskosität. Für einen Einsatz bei der Beflockung eignen sich eher reaktive Schmelzklebstoffe auf Basis von Isocyanat (NCO)-terminierten Prepolymeren, speziell aus kurzkettigen aliphatischen Polyestern. Diese sind bei 130 °C relativ niedrigviskos, haben eine ausreichend lange Offenzeit und zeigen eine gute Adhäsion zu Polyamiden. Nach Abkühlen auf unter ca. 50 °C wird eine Handfestigkeit erreicht. Die vollständige Aushärtung erfolgt durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit innerhalb von Stunden oder Tagen, je nach Umgebungsbedingungen.

Für Anwendungstests wurden kommerzielle reaktive Schmelzklebstoffe durch Rakeln auf ebene Formteile aus Polyamid-6 (PA6) appliziert. Dünne Schmelzklebstofffilme auf Kunststoffformteilen kühlen sehr schnell ab, was die Beflockung behindern würde. Durch eine abgestimmte Logistik könnte jedoch der gesamte Prozess so optimiert werden, dass eine möglichst geringe Abkühlung der Klebstoffschicht eintritt.

In unseren Untersuchungen wurden die Oberflächen der Formteile vor der Applikation des Schmelzklebstoffs separat erwärmt. Die Oberflächentemperaturen wurden mit einem IR-Sensor gemessen. Die Länge der verwendeten Polyamid-6,6-Fasern (PA6,6) war 1 mm. Die damit erreichten Oberflächenqualitäten der Beflockungen waren sehr gut. Um die Auszugsfestigkeiten zu messen und das Versagensverhalten zu bestimmen, wurden die freien Faserenden in einen Prüfschmelzklebstoff eingebettet und die Probe in eine Zugvorrichtung eingespannt. Der Abriebverlust wurde nach einem standardisierten Verfahren bestimmt, in dem ein belasteter Keil sich mit einer bestimmten Anzahl Hübe über die beflockte Oberfläche bewegte. Abriebverluste kleiner 0,01 g sind nach dieser Methode als gut zu bewerten. Dies wird auch von dem mitgetesteten typischen Dispersionsklebstoff erreicht. Abb. 2 zeigt die gemessenen Werte. Schon bei einer Substratoberflächentemperatur von 40 °C wurde mit dem Schmelzklebstoff der Standardwert erreicht. Durch jede Temperaturerhöhung sank der Abriebverlust weiter. Bei 100 °C war der Abrieb kaum messbar. Mit guten Dispersionsklebstoffen wird typischerweise eine Ausreißkraft von 200 N erreicht. Mit den untersuchten Schmelzklebstoffen wurde dieser Wert ebenfalls schon bei einer Substrattemperatur von 40 °C erreicht. Durch Temperaturerhöhung stiegen die Kräfte noch weiter. Dabei waren allerdings Werte über 300 N nicht mehr aussagekräftig, weil die mittlere Kohäsionsfestigkeit des standardisierten Prüfklebstoffs bei ca. 300 N lag. Mit kommerziellen Schmelzklebstoffen konnten also schon, zumindest auf

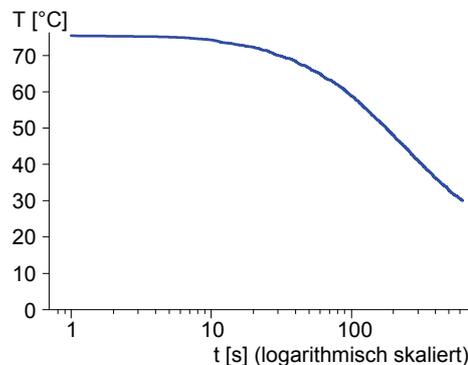
Abb. 2:
Festigkeiten von Beflockungen unter Verwendung von Schmelzklebstoff. Faserlänge: 1 mm. Die Pfeile geben die entsprechenden Werte für einen typischen Dispersionsklebstoff an.

kleinen Flächen, bei denen die Dissipation der Faserladungen nicht problematisch war, Festigkeiten erreicht werden, die denen bisher verwendeter Klebstoffe weit überlegen waren.



Eine Aufheizung des Substrates vor der Beflockung wäre in der industriellen Praxis energetisch ungünstig. Da das Verfahren auf Substrate abzielt, die durch thermische Formgebungsverfahren (Spritzgießen, Extrusion) erzeugt werden, wurde untersucht, inwieweit sich die Restwärme aus der Formgebung ausnutzen lässt. Abb. 3 zeigt den Temperaturverlauf an der Oberfläche eines Formteils nach Entnahme aus der Spritzgießmaschine aus der laufenden Produktion. Der Verlauf zeigt, dass eine Temperatur von 70 °C, die oberhalb der Schmelztemperatur des Klebstoffs liegt, für mehr als 10 s zur Verfügung steht, ohne eine erneute externe Erwärmung durchführen zu müssen. Die Nutzung dieses Effektes verlangt allerdings eine Integration der Prozesse der Formgebung und der Beflockung, was eine Chance für innovative mittelständische Unternehmen eröffnet.

Abb. 3:
Zeitlicher Verlauf der Oberflächentemperatur (T) eines Formteils unmittelbar nach Entnahme aus der Spritzgießmaschine, gemessen mit IR-Sensor



Synthesen der Leitfähigkeitsadditive

Sowohl Formteile aus Kunststoff als auch Schmelzklebstoffe sind normalerweise nicht leitend. Bei großflächigen Substraten stellt die ausreichende Ableitung der Faserladungen daher ein Problem dar. In diesem Fall müssen die Ladungen über die Klebstoffschicht abgeleitet werden. Zusätze leitfähiger Stoffe, wie z.B. Leitruß, würden die Eigenschaften der Klebstoffe so stark verändern, dass ein Einsatz fragwürdig erscheint. Zum einen steigt die Viskosität durch den hohen Rußgehalt stark an, so dass eine Filmbildung aus der Schmelze unmöglich wird. Zum anderen sind die Klebstofffilme dann stark gefärbt, was die Designfreiheit einschränken würde. Aus der Energiespeicherentwicklung sind Polymerelektrolyte bekannt, bei denen der Ladungstransport über Ionen erfolgt. Dazu werden die entsprechenden Salze in einer Schmelze aus Poly(ethylenglycol) (PEG) gelöst.

Im Langzeitgebrauch könnten die Salze jedoch an die Oberfläche gelangen und die Oberflächenqualität beeinträchtigen. Es wurden daher Polymerelektrolyte synthetisiert, die aus einem polymeren Anion bestehen. Die Produkte bestehen aus Polyesterdiolen, die PEG-Blöcke und Maleinsäureeinheiten enthalten. Durch das Mischungsverhältnis von zwei wird sichergestellt, dass sich Diolkomponenten bilden, die als Bausteine variabel eingesetzt werden können. Folgende Reaktionsschritte wurden entsprechend Abb. 4 als 1-Topf-Reaktion durchgeführt:

1. Reaktion von PEG mit Maleinsäureanhydrid (MSA) unter Ringöffnung und Bildung des Monoesters,
2. säurekatalysierte Veresterung der restlichen Carbonsäuren unter Bildung des Diesters der Maleinsäure,
3. Sulfitaddition an die Doppelbindung.

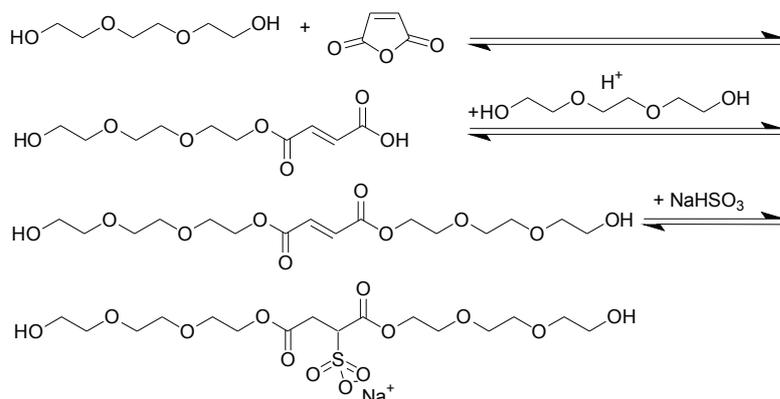


Abb. 4:
Syntheseweg zur Herstellung von
Diolterminierten Natriumsulfo-
bernsteinsäure-PEG-Estern
als 1-Topf-Reaktion

Unterschiedliche Produkte mit PEG-Molmassen von 150, 300, 600, 1000 und 2000 g·mol⁻¹ wurden hergestellt. Entsprechend den IR-Spektren wurden die MSA-Gruppen vollständig umgesetzt. Die C=O Bande bei 1715 cm⁻¹ wies auf die Bildung der Ester hin, während die OH-Schwingungen bei hohen Wellenzahlen darauf hindeuteten, dass endständige OH-Gruppen enthalten waren, entsprechend dem Ausgangsverhältnis in der Reaktionsmischung. Aus quantitativen ¹H-NMR-Messungen wurde ersichtlich, dass die Umsetzung der MSA-Gruppen und auch die Sulfitaddition tatsächlich nahezu vollständig abliefen. Dagegen wurde ein Gehalt an nicht umgesetzten OH-Gruppen gefunden, der größer war als nach der Ausgangszusammensetzung zu vermuten war. Der Umsatz war bei Produkten mit niedrigen PEG-Molmassen höher als bei solchen mit hohen Molmassen. GPC-Messungen ergaben eine breite Molmassenverteilung der Produkte, obwohl die Verteilung der eingesetzten PEG relativ eng war. Dies ist aus Abb. 5 am Beispiel der Produkte mit PEG150 und PEG1000 ersichtlich.

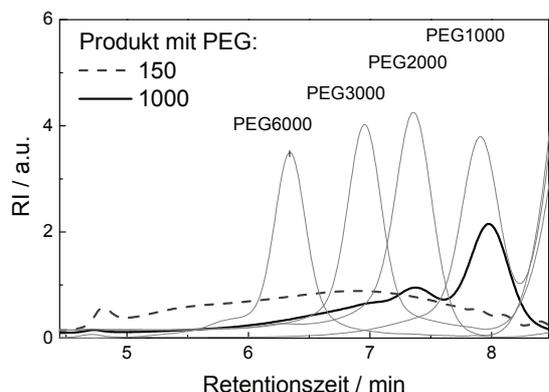


Abb. 5:
Chromatogramme von Natrium-
sulfobernsteinsäure-PEG-Estern,
hergestellt aus PEG150 bzw.
PEG1000. Zum Vergleich PEG
unterschiedlicher Molmassen.
(Gel-Permeations-Chromatographie)

elektroden bei einer Frequenz des Wechselstroms von 1 kHz gemessen. Die Messungen begannen bei der höchsten Temperatur und wurde unter kontinuierlicher Abkühlung der Schmelzen gemessen. Für jeden Messpunkt wurden 100 Messwerte gemittelt. In der Arrhenius-Darstellung (Abb. 7) ist der Zusammenhang annähernd linear. Die Widerstände für das Produkt mit PEG150 waren am niedrigsten, während die des Produktes mit PEG2000 am größten waren. Die Unterschiede lassen sich nicht mit der Nernst-Einstein- und Stokes-Einstein-Gleichungen erklären, nach denen der Widerstand mit der Viskosität des Mediums (Abb. 6) steigen sollte. Die Ursache dafür liegt offenbar darin, dass bei den Viskositätsmessungen bei Polymeren andere Relaxationsprozesse in größeren Längenbereichen bestimmend sind als für die Bewegung des Natriumions beim Ladungstransport. Verantwortlich für den geringen Widerstand beim Produkt mit PEG150 ist offenbar die hohe Konzentration an Natriumionen als Ladungsträger. Insgesamt sind die Widerstände für eine Ladungsableitung ausreichend niedrig. Speziell das Produkt mit PEG150 scheint als Additiv für Schmelzklebstoffe in Beflockungsanwendungen geeignet. Die aus dem Anstieg berechnete Aktivierungsenergie des Ladungstransports betrug ca. $17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was etwas niedriger ist als Werte für Mischungen aus niedermolekularen Lithiumsalzen und PEG ($27,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [6].

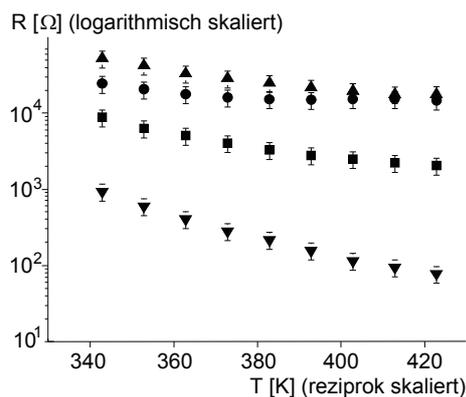


Abb. 7:
Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands (R) für unterschiedliche Natriumsulfobernsteinsäure-PEG-Ester, Messfrequenz 1 kHz, Zellkonstante ca. 1 cm^{-1} .
Arrhenius-Darstellung
Produkte mit PEG: PEG150 (▼); PEG600 (■); PEG1000 (●); PEG2000 (▲)

In Modelluntersuchungen wurde PBA als Matrix für Mischungen verwendet, da es ein typischer aliphatischer Polyester ist, wie er auch in Schmelzklebstoffen Verwendung findet. Für diese Anwendungen wird er von Klebstoffherstellern mit Diisocyanaten umgesetzt, so dass die erforderlichen Härtungsreaktionen ablaufen können. Dies wäre jedoch für die Modelluntersuchungen störend.

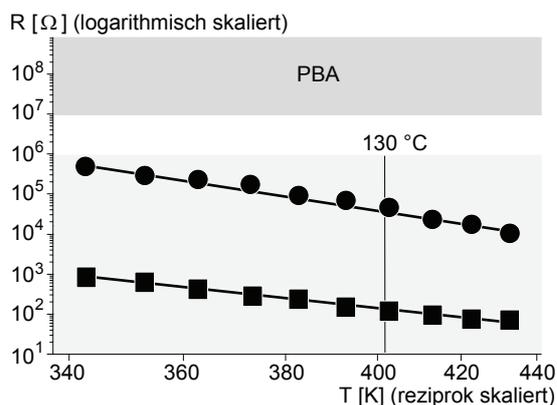


Abb. 8:
Darstellung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur für den Natriumsulfobernsteinsäure-PEG-Ester mit PEG150 (■) sowie für dessen Mischung mit PBA als Modellklebstoffkomponente (●). Der Gehalt des Additivs war 10 Ma-%.

Der Widerstand des PBA war größer als 1 M Ω und mit der zur Verfügung stehenden Technik nicht mehr erfassbar. Somit war er auch für Beflockungsanwendungen zu hoch. Die Mischung mit 10 Ma-% des Natriumsulfobernsteinsäure-PEG-Esters mit PEG150 als Leitfähigkeitsadditiv war jedoch bei jeder Messtemperatur ausreichend niedrig, wie in Abb. 8 dargestellt. Selbst bei der Standardverarbeitungstemperatur von 130 °C war der Widerstand kleiner als 1 M Ω . Damit ist eine ausreichende Ableitung der Faserladungen beim Beflocken gewährleistet. Durch Optimierungen kann der Additivgehalt möglicherweise noch gesenkt werden.

Schlussfolgerungen

Die vorgestellten Polymerelektrolyte auf Basis von Natrium-Sulfobernsteinsäure-PEG-Estern weisen einen geringen elektrischen Widerstand und eine geringe Viskosität auf. Damit sind sie als Additive für Polymermischungen geeignet, speziell für Schmelzklebstoffe für die elektrostatische Faserbeflockung. Die Herstellung der diolterminierten Additive erfolgt in einer 1-Topf-Synthese aus kommerziell erhältlichen Komponenten. Eine Integration in das Reaktivsystem von feuchtigkeitshärtenden reaktiven Schmelzklebstoffen scheint einfach möglich. Darüber hinaus bieten sich Anwendungen in verwandten Bereichen an, wie beispielsweise in Lacken. Durch den Einsatz dieser Additive wird die Nutzung von Schmelzklebstoffen bei der Beflockung größerer Teile durch Rakelauftrag möglich. Vorteilhaft ist die Senkung der Zeit für die Härtung von bisher ca. 30 min bei Dispersionsklebstoffen auf ca. 1 min bei der Verwendung von Schmelzklebstoffen. Dies vereinfacht die Logistik und reduziert den anlagentechnischen Bedarf. Besonders hervorzuheben ist die Einsparung von Energie zum Trocknen des Dispersionsklebstoffs. Da nun nur noch Energie zum Aufheizen des Schmelzklebstoffs benötigt wird, kann der Energiebedarf um ca. 50 % gesenkt werden. Durch die sehr hohen Festigkeiten kann möglicherweise die notwendige Klebstoffschichtdicke noch reduziert werden. Vorausgesetzt wird dann eine höhere Substrattemperatur, was vorteilhafterweise durch Ausnutzung der Restwärme aus der Formgebung energieneutral erreicht werden kann. Damit sind Voraussetzungen für den Einsatz von Schmelzklebstoff beim Beflocken geschaffen worden.

Literatur

- [1] H. Glatt: Funktionale und dekorative Beflockung im Automobilbau.– 16. Internationales Flocksymposium, Dresden, 19.03.-20.03.2001
- [2] R. Seidl, J. Müller: Mittex 110 (3) (2003), S. 19-20
- [3] A. Wehlow: Beflockte Teile für die Kfz-Innenausstattung.– 32. Internationale Chemiefasertagung, Dornbirn, Österreich, 22.09.-24.09.1993
- [4] G. Hoffmann, P. Offermann, C. Freudenberg, B. Mrozik: Einsatz von beflockten Textilien im Automobil.– 42. Internationale Chemiefasertagung, Dornbirn, Österreich, 17.09.-19.09.2003
- [5] J. Müller: Flock 28 (109) (2002), S. 16-24
J. Müller: Flock 29 (110) (2002), S. 6-10
- [6] A. Reiche, T. Steurich, B. Sandner, P. Lobitz, G. Fleischer: Electrochim. Acta 40 (1995), S. 2153-2157
A. Reiche: Ladungstransport in Gelelektrolyten.– Habilitationsschrift Martin-Luther-Universität Halle (2001)