

Mikro-Glashohlkugeln zum Extrudieren und Spritzgießen von Kunststoffen

A. S. D'Souza, S. E. Amos, K. Hendrikson*

Das neue 3M Performance Additive iM30K ist eine Mikro-Glashohlkugel (3M Glass Bubble) mit hoher Druckfestigkeit und niedriger Dichte, die speziell für den Einsatz in Extrusions- und Spritzgießverfahren entwickelt und auf den Markt gebracht wurde. Sie ist in der Lage, extrem hohen Druckeinflüssen zu widerstehen und bietet daher ganz neue Anwendungsmöglichkeiten beim Compoundieren und Verarbeiten von Kunststoffen. Dieser Fachbeitrag gibt einen Einblick in die möglichen Vorteile, die dieses Produkt beim Extrusionsverfahren und für spritzgegossene Kunststoffteile hat. Dazu zählen unter anderem geringer Bruch der Mikro-Glashohlkugel, niedrigeres Teilgewicht, verbesserte Wärmeausdehnungseigenschaften, bessere Verarbeitungsfähigkeit, eine höhere Dimensionsstabilität sowie kürzere Zykluszeiten in vielen Spritzgussanwendungen. Darüber hinaus bleiben durch den Zusatz dieses Stoffes auch wichtige physikalische Eigenschaften der Thermoplaste gewahrt.

High strength, low density glass microspheres (3M Glass Bubbles) have been developed and commercialised for use in extrusion and injection moulding processes. The innovative 3M Performance Additives iM30K are low in density, and can survive extremely high compressive forces, providing compounders and processors with new application opportunities. This paper will detail potential extrusion processing benefits and application benefits for injection moulded plastic parts containing 3M Performance Additives iM30K. These benefits can include low microsphere breakage, lower part weight, improved thermal expansion properties, improved processing, improved dimensional stability and reduced injection cycle times in many applications. Addition of these materials can also result in the maintenance of important thermoplastic physical properties.

Abbildung 1 zeigt das Sortiment an Mikro-Glashohlkugeln von 3M. Deren Einsatzbereich beschränkte sich bisher auf Anwendungen, bei denen für die Formgebung oder Anwendung der Werkstoffe nur geringe oder gar keine Druckkräfte ausgeübt werden. Beispiele sind Plasticsole, Vergussmassen und SMC/BMC [1]. Verarbeiter haben bisher diese Produkte nur mit eingeschränktem Erfolg in extrudierte Compounds und spritzgegossene Kunststoffteile einbauen können. Ein Problem war dabei die Druckfestigkeit der Mikro-Glashohlkugeln und damit ihre Widerstandsfähigkeit gegen die während der Verarbeitung ausgeübten Kräfte.

Die optimale Mischung aus Druckfestigkeit und geringer Dichte war bisher aufgrund von Effizienzeinbußen bei der Herstellung einer Kugel mit einer gleichmäßigen, kontrollierten Wanddicke nur schwer zu erreichen. Durch Entwicklungen im Prozess- und Zusammensetzungsbereich gelang 3M die Entwicklung der ersten Mikro-Glashohlkugel, die einer isostatischen Druckkraft von 30000 psi (~200 MPa) bei einer Dichte von 0,6 g/cm³ gewachsen ist.

Deren Kugelform ermöglicht neben einem höheren Füllgrad auch die Reduktion von Harz bzw. Bindemittel. Gleichzeitig bleibt dabei die niedrige Schmelzviskosität im Vergleich zu anderen hoch gefüllten Polymersystemen erhalten. Die Daten in diesem Beitrag zeigen, wie das neue Produkt im Extrusions- und Spritzgießverfahren verarbeitet werden kann und zu deutlicher Gewichtsreduzierung führt. Ebenfalls dargestellt sind Verbesserungen der linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Dimensionsstabilität bei gleichzeitigem Erhalt wichtiger physikalischer Eigenschaften.

1. Hintergrundinformationen und Anforderungen

Mikro-Glashohlkugeln mit niedriger Dichte sind seit vielen Jahren als Verarbeitungshilfsmittel für Kunststoffe auf dem Markt.

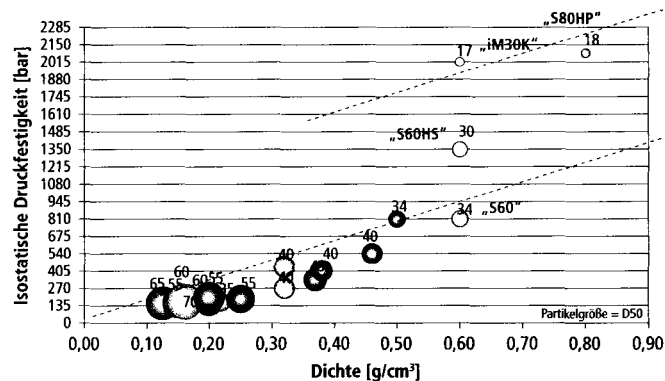


Abb. 1: Produktangebot an Mikro-Glashohlkugeln von 3M

* Dr. Andrew S. D'Souza, EAMD Laboratory, Advanced Product Development Specialist
 Stephen E. Amos, EAMD Laboratory, Senior Product Development Specialist
 3M Company, St. Paul, MN, USA
 Dipl. Chem. Ing. Karl Hendrikson, Senior Technical Service Specialist EAMD (Energy & Advanced Material Division)
 khendrikson@mmm.com
 3M Deutschland GmbH, Neuss

Vortrag, "High Performance Fillers 2007", 14. - 15. März, Hamburg, Rapra Technology
 Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung von Smithers Rapra Technology Ltd., Shropshire, UK

Die Möglichkeit zur Gewichtsreduzierung von Thermoplasten ist bei Technikern und Entwicklern aus verschiedenen Gründen gefragt; dazu zählen beispielsweise Kraftstoffersparungen, Auftriebsfähigkeit, verbesserte Kriechfestigkeit und vereinfachte Handhabung. Ein Beispiel für einen Nutzen bei Kunststoffen für die Kfz-Industrie wäre die Kraftstoffeffizienz. 2005 wurden bei der Herstellung von rund 18362 Mio. Pkw und Nutzfahrzeugen in Westeuropa rund 3,1 Mio. t Kunststoff verbraucht [2]. Das bedeutet ca. 169 kg Kunststoff pro Fahrzeug [3]. Wären in allen Kunststoffmaterialien in einem Fahrzeug Mikro-Glashohlkugeln von 0,6 g/cm³ eingesetzt worden, so hätte sich dies in einer Gewichtsreduzierung von 20 % bzw. von 33,8 kg pro Fahrzeug bemerkbar gemacht. In der Fernsehendung des SWR „ARD Ratgeber Auto“ wurde ein Kraftstoffverbrauch von bis zu 0,6 l/100 km je zusätzliche 100 kg Gewicht in einem Fahrzeug [4] veranschlagt. Bei einem durchschnittlichen Kraftstoffverbrauch von etwa 7,8 l/100 km [5] könnten neben der Reduzierung von CO₂- und Staubemissionen etwa 2,6 % Kraftstoff eingespart werden.

2. Versuche, Ergebnisse und Diskussion

Bei den Experimenten wurden drei Typen von 3M Mikro-Glashohlkugeln eingesetzt, wie in **Tabelle 1** und **Abbildung 2** dargestellt. Diese Typen wurden ausgewählt, um Unterschiede in Verarbeitung, Handhabung und Eigenschaften zu verdeutlichen. Sie reichten von Glass Bubbles mit hoher Druckfestigkeit, wie sie derzeit vereinzelt in Kunststoffanwendungen zum Einsatz kommen (3M S60HS Glass Bubbles), bis hin zu neuen und experimentellen Produkten mit noch höherer Druckfestigkeit (3M Performance Additive iM30K und 3M S80HP Glass Bubbles). Die beiden letztgenannten Produkte zeichnen sich nicht nur durch Optimierung in Bezug auf die Druckfestigkeit aus, sondern haben auch eine deutlich geringere Partikelgröße und niedrigere Korngrößenverteilungen (**Abb. 2**) als S60HS. Stärkere, kleinere Mikro-Glashohlkugeln sind in der Lage, strengeren Verarbeitungsbedingungen wie höheren Schneckengeschwindigkeiten, aggressiven Mischern mit höherer Scherra-

te usw. zu widerstehen. Außerdem zeichnen sich diese neuen Glass Bubbles auch, wie unten beschrieben, durch verbesserte mechanische Eigenschaften des fertigen Verbundstoffs aus.

Die Extrusion des Performance Additive iM30K verläuft direkter und einfacher als bei S60HS. Die Einspeisung der Glashohlkugeln durch eine Seitenstopfschnecke im

Schmelzbereich ist zu bevorzugen. Doch Experimente haben ergeben, dass auch die Zufuhr der Mikro-Glashohlkugeln zeitgleich mit dem Kunststoffgranulat im Trichter des Extruders oder eine Zufuhr durch einen offenen Port von oben in der Nähe des Trichters möglich ist. Viele Verarbeiter und Compoundhersteller sind nicht auf eine seitliche Einfüllung oder eine Änderung der Schneckenkonstruktionen eingestellt. Eine Mikro-

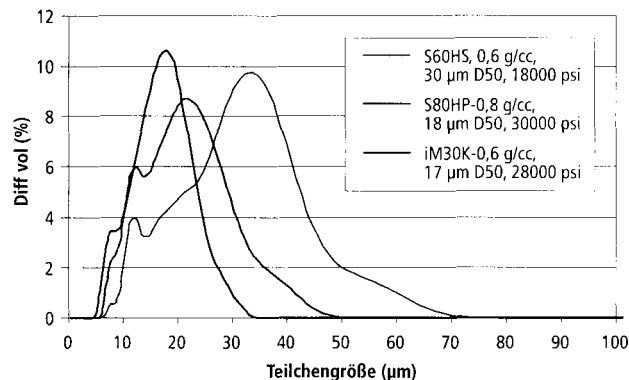


Abb. 2: Korngrößenverteilung, Dichte u. isostatische Druckfestigkeit von 3M Glass Bubbles für die Extrusion

Tab. 1: Verschiedene 3M Mikro-Glashohlkugeln für die Experimente

	Kugeleigenschaft				Status
	Dichte	Druckfestigkeit*	D50	D90	
S60HS	0,6	18000	30	50	im Handel
iM30	0,6	30000	17	30	im Handel
S80HP	0,8	30000	18	42	experimentell

*PSI für unter 10 % Bruch

Tab. 2: Mechanische Eigenschaften von Mikro-Glashohlkugeln in Nylon 66

Nr.	3M Mikro-Glashohlkugel, Typ	Volumen % Mikro-Glashohlkugeln	Dichte (g/cm ³)	% Gewichtsreduzierung	Zugfestigkeit (MPa)	E-Modul (MPa)	Biegefestigkeit (MPa)	Biege-Modul (MPa)	Schlagzähigkeit Izod, gekerbt (ft lb/inch)
1	–	0	1,14	0	75	3200	76	2581	0,72
2	S60HS	20	1,04	8,8	57	3496	103	3103	0,26
3	S60HS	30	0,99	13,2	52	3875	83	3447	0,23
4	S80HP	20	1,07	6,0	59	3792	112	3737	0,42
5	S80HP	30	1,04	8,9	57	4226	85	4123	0,34
6	iM30K	20	1,03	9,5	60	3585	110	3730	0,50
7	iM30K	30	0,98	14,2	59	3930	83	4109	0,37

Tab. 3: Mechanische Eigenschaften von Mikro-Glashohlkugeln in PP

Kriterien	Ziel	PPTV20	PPGB20	Unterschied	Einheiten
Kunststoffdichte	1,04	1,043	0,846	– 18,8 %	(g/cm ³)
Länge	258	257,41	258,07	– 0,59 mm	(mm)
Breite	193	192,38	192,99	– 0,61 mm	(mm)
Höhe	30	30,07	30,02	– 0,05 mm	(mm)
Teilegewicht	64	64,08	53,32	– 16,8 %	(g)

Glashohlkugel, die wie iM30K Stabilität in verschiedenen Prozessen beweist, kann sich in vielen Anwendungen als wirtschaftliche Lösung erweisen. **Abbildung 3** zeigt eine bevorzugte Schneckenkonstruktion, bei der die Einspeisung der Mikro-Glashohlkugeln ebenso wie die Zufuhr von Glasfaserschnitzeln stromabwärts erfolgt.

Tabelle 2 zeigt Beispiele für Formulierungen und typische physikalische Eigenschaften in einer handelsgängigen Sorte Nylon 66 (Zytel 61 101LNC010), das mit Mikro-Glashohlkugeln des Typs S60HS, iM30K und S80HP compoundingiert wurde. Zur Compoundingierung der Kugeln in das Nylon 66 wurde ein Doppelschnecken-Extruder Modell Leistritz ZSE-40 verwendet. Die Einspeisung der Mikro-Glashohlkugeln erfolgte stromabwärts unter Nutzung einer Seitenstopfeinheit. Für den Spritzguss von

Proben für die ASTM-Prüfung zur Messung der physikalischen Eigenschaften wurde eine Universal-Spritzgießanlage (BOY 50M) mit Dreizonen-Schnecke (Füllen, Verdichten und Dosieren) verwendet.

Die Prüfungen der physikalischen Eigenschaften erfolgten in Übereinstimmung mit folgenden ASTM-Methoden:

Physikalische Eigenschaft	ASTM-Methode
Biegefestigkeit und E-Modul	D790
Schlagzähigkeit, Izod gekerbt	D252
Zugfestigkeit	D638
Reißdehnung	D638

Die Daten in **Tabelle 2** zeigen, dass die Teiledichte für normales Nylon 66 bei 20 % Volumenfüllung von iM30K Additiven von

1,14 g/cm³ auf 1,03g/cm³ und bei 30 % Volumenfüllung auf 0,98 g/cm³ sinkt. Das entspricht einer Reduzierung des Teilgewichtes von rund 10 % bzw. 14 % gegenüber normalem Nylon 66. Die Formulierungen mit S60HS und S80HP zeigen ebenfalls deutliche Dichtereduzierungen gegenüber Nylon 66.

Alle Formulierungen von Mikro-Glashohlkugeln ermöglichen darüber hinaus auch signifikante Steigerungen von E- und Biegemodul sowie von Biegefestigkeit gegenüber Nylon 66. Auch wenn die Zugfestigkeit bei Füllung mit Mikro-Glashohlkugeln leicht abnimmt, so lässt sich diese Reduzierung der Eigenschaft durch Nutzung der kleinen, sehr druckfesten Mikro-Glashohlkugeln minimieren.

Der größte Nachteil bei der Beimischung von Mikro-Glashohlkugeln in Nylon 66 ist die Senkung der Schlagzähigkeit (Izod gekerbt) des Verbundstoffs. Dies ist jedoch nicht unerwartet, da diese Produkte im Wesentlichen nicht verstärkende Füllstoffe sind, die in einem Kunststoff dispergiert werden. Wie **Tabelle 1** jedoch zeigt, kann eine Verbesserung von mindestens 50 % bei der Schlagzähigkeit erzielt werden, wenn in den Formulierungen statt S60HS Mikro-Glashohlkugeln die Type iM30K oder S80HP eingesetzt werden. Der wahrscheinlichste Grund dafür ist die kleinere Größe dieser Kugeln gegenüber S60HS.

Abb. 3: Bevorzugte Schneckenkonstruktion eines Extruders für 3M Performance Additive iM30K

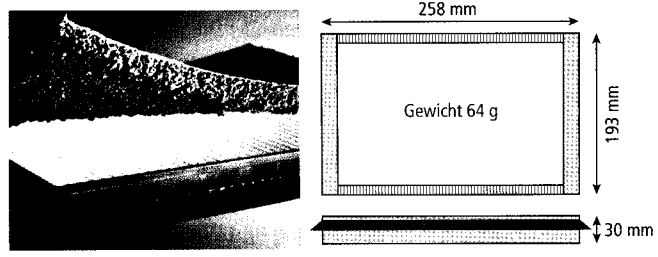
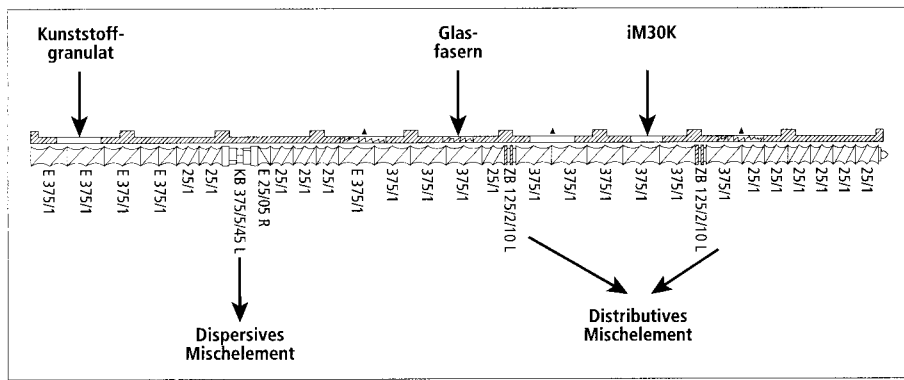


Abb. 4: Filtrere Innenraumfilter-Rahmen aus PPGB20

Ein weiteres Experiment wurde mit einem geformten Rahmen für einen 3M Filtrere Innenraumfilter durchgeführt (**Abb. 4**). Dieser Rahmen besteht aus einem schwarzen Standard-Homopolymer, Piolen PPTV20A15 [7] mit 20 % Talkfüllung. Der Talk wurde durch das 3M Performance Additive iM30K ersetzt und von der Firma PiO. Kunststoffe GmbH auf einem konventionell konstruierten Doppelschneckenextruder mit standardmäßiger Schneckenkonfiguration und einer Seitenstopfeinheit compoundingiert. Die Dichte der Rohstoffe wurde von 1,04 g/cm³ auf 0,84 g/cm³ reduziert – ein Hinweis darauf, dass alle Mikro-Glashohlkugeln das Compounding-Verfahren heil überstanden haben.

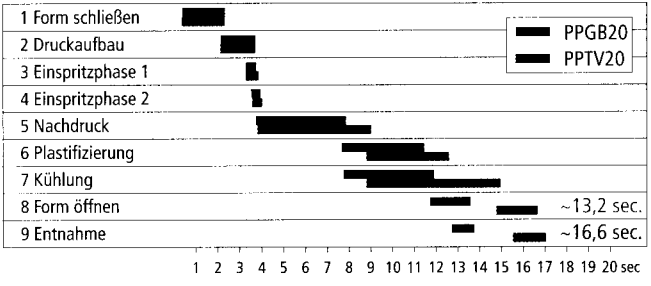


Abb. 5: Form-Prozess für 3M CAF-Rahmen E-39

Hergestellt wurden die Teile auf einer herkömmlichen Spritzgießanlage Klöckner Ferromatic Typ FM-250 unter normalen Verfahrensbedingungen. Die Daten in **Tabelle 3**

zeigen, dass die Schrumpfung des geformten Innenraumfilter-Bauteils, besonders in Richtung Länge und Breite, bei dem mit 3M Performance Additiven iM30K gefüllten PP-Homopolymer deutlich niedriger ist als bei der Füllung mit 20 % Talk. Außerdem konnte, wie erwartet, das Teilgewicht bei Wahrung aller relevanten mechanischen Eigenschaften um rund 17 % gegenüber dem üblichen Teilgewicht gesenkt werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Verbesserung der Durchlaufzeit bei der Formgebung. Die Zykluszeit konnte aufgrund einer verkürzten Nachdruck- und Abkühlphase von 16,6 s auf 13,2 s gesenkt werden. Das ist wahrscheinlich auf ein gestiegenes isotropisches Fließverhalten zurückzuführen sowie auf die Tatsache, dass weniger Material zu kühlen war (**Abb. 5**).

Dieser Versuch zeigt ebenfalls, dass selbst sehr kleine und dünne Bauteile oder Geometrien wie dünne Dichtungen aus einem sach-

gemäß mit 3M Performance Additive iM30K gefüllten PP-Homopolymer geformt werden können. Darüber hinaus ist eine Minderung der Einfallstellen zu beobachten, was die Verbesserung der Dimensionsstabilität untermauert. Die wahrscheinlichste Ursache dafür ist in der kleinen Partikelgröße der neuen Performance Additive iM30K zu suchen.

3. Zusammenfassung

Mikro-Glashohlkugeln können in Thermoplasten eingesetzt werden, um Gewicht, Verarbeitungsschwund, Verziehen und Wärmeausdehnung zu reduzieren. Weitere einzigartige Eigenschaften von Mikro-Glashohlkugeln sind ferner ihre niedrige Wärmeleitfähigkeit und die niedrige dielektrische Konstante. Der Einsatz neuer, sehr druckfester Mikro-Glashohlkugeln, wie es das 3M Performance Additive iM30K ist, kann darüber hinaus die zusätzlichen Vorteile einer verbesserten Überlebensfähigkeit unter den anspruchsvollen

Bedingungen der Thermoplastverarbeitung sowie verbesserte mechanische Eigenschaften der fertigen Verbundstoffe bieten.

4. Literatur

- [1] 3M Microspheres Application Guide, Revision 7/04
- [2] <http://www.gmid.euromonitor.com/Tree.aspx>
- [3] http://www.anpconsulting.com/media-pool/19/193403/data/Grafik_AP_06_2006.pdf
- [4] http://www.neues-fahren.de/neues-fahren/fahrtipp_ballast.htm
- [5] <http://www.ea-nrw.de/infografik/grafik.asp?ToPcatID=3107&CatID=3146&RubrikID=3146>
- [6] Zytel ist ein eingetragenes Markenzeichen der Firma DuPont de Nemours and Company oder ihrer verbundenen Unternehmen
- [7] Piolen PPTV20A15 oder Piolen PPGB20A15 ist ein eingetragenes Markenzeichen der Firma Pio Kunststoffe GmbH & CoKG

3M und Filtrete sind Marken der 3M Company