

Spannung und Verzug in harzbasierten Laminaten

H. Oehler*, I. Alig, M. Bargmann

Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Bereich Kunststoffe,
Schlossgartenstraße 6, 64289 Darmstadt

*) E-Mail: harald.oehler@lbf.fraunhofer.de

Einleitung

Die Verarbeitung und Anwendung von Laminaten mit naturbasierten Komponenten stellt hohe Anforderungen an die Prozessführung und Qualitätssicherung. Als dekorative Oberflächenmaterialien werden häufig Hochdruckschichtstoffplatten (High-Pressure-Laminat: HPL) verwendet. Diese bestehen aus mehreren, in Harz getränkten Papierschichten, die unter Druck und hoher Temperatur zusammengefügt werden. Die am häufigsten eingesetzten Duromere sind Melamin-, Phenol-, Epoxid- und Polyesterharze, die in Kombination miteinander das Eigenschaftsbild prägen. Unter den Bedingungen einer Just-in-Time-Produktion, oft wechselnden Produkthanforderungen und neuer Verarbeitungsverfahren ist die Sicherung einer hohen Produktqualität schwierig. Häufig auftretende Probleme direkt nach der Produktion und während der Lagerung sind spannungsbedingter Verzug der Platten oder „Welligkeiten“ der Laminatoberfläche. Diese Effekte treten häufig in Zusammenhang mit jahreszeitbedingten Klimaschwankungen, veränderten Rohstoffzusammensetzungen, Produktionsumstellungen oder dem Wechsel des Herstellungsverfahrens (Umstellung von Etagenpressen auf kontinuierliche Verfahren) auf. Da es sich hierbei um Langzeiteffekte mit sehr komplexen Einflussfaktoren handelt, ist es zumeist schwierig, eine eindeutige Korrelation zu den Ursachen zu finden.

Ziel des Projektes

Ziel des Projektes war es, zu einem grundlegenden Verständnis der physikalischen und chemischen Ursachen für Materialspannungen und Verzug in harzbasierten Laminaten zu gelangen, sodass Qualitätsmängel reduziert oder vermieden werden können. Mögliche Ursachen für Spannungen, Längenänderungen und den damit einhergehenden Verzug sind thermische Nachhärtung, Hydroplastifizierung sowie Abbau- und Alterungsprozesse (beispielsweise durch Hydrolyse). Schwerpunkt der Arbeiten war daher die Differenzierung zwischen der Wirkung feuchteinduzierter Effekte (z. B. Quellung) und Materialveränderungen durch chemische Reaktionen (z. B. Nachhärtung) auf Schwindung, Spannungen und Verzug.

Chemische Stabilität von Imprägnaten in Abhängigkeit von Feuchte und Temperatur

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss der Luftfeuchtigkeit, der Temperatur und des chemischen Umsatzes auf Spannung und Verzug harzbasierter Lamine durchgeführt. Eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung gleichbleibend verzugsarmer Lamine und damit einer hohen Produktqualität, sind reproduzierbare Prozessbedingungen und eine gleichbleibende Qualität der Ausgangsmaterialien. Da Imprägnate, dies sind harzgetränkte Papiere mit geringem chemischem Umsatz des Harzes, typischerweise vor dem Verpressen gelagert werden, ist deren Stabilität gegenüber Klimaschwankungen und Nachhärtung von Bedeutung. Im Folgenden werden exemplarisch Untersuchungen zur Bestimmung der klimaabhängigen chemischen Stabilität von Imprägnaten vorgestellt. Dazu wurde der Einfluss von Feuchte und Temperatur auf das Quellungsverhalten und den Elastizitätsmodul bei 23 °C und 40 °C zwischen 0 und 100 %rF untersucht:

Die Sorptionsisothermen für Imprägnate aus einer melaminharzbasierten Dekorschicht und einer phenolharzbasierten Kernschicht (Abbildung 1) zeigen eine Besonderheit: Die Wasseraufnahme bei hohen Luftfeuchtigkeiten ist für beide Imprägnate bei 40 °C erheblich geringer als bei 23 °C. Zur Klärung, ob dieser Effekt tendenziell dem Harz oder der Papierkomponente der Imprägnate zuzuordnen ist, wurden auch die Papiere auf gleiche Weise untersucht. Wie Abbildung 2 zeigt, ist die Massenzunahme der Papiere zwischen 23°C und 40°C nicht oder nur sehr schwach temperaturabhängig. Die Ursache für die starke Temperaturabhängigkeit der Sorptionsisothermen aus Abbildung 1 liegt folglich bei der Harzkomponente.

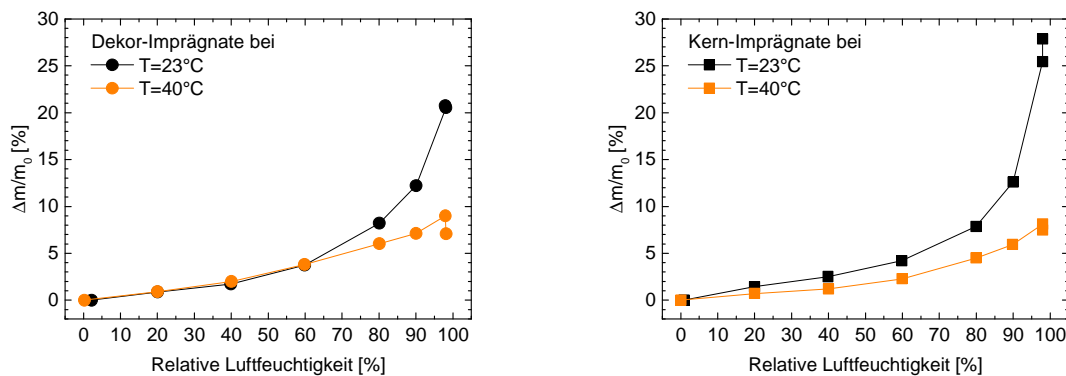


Abbildung 1 Relative Massenänderung von Dekor-Imprägnaten (links) und Kern-Imprägnaten (rechts) in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit für Temperaturen von 23 °C und 40 °C

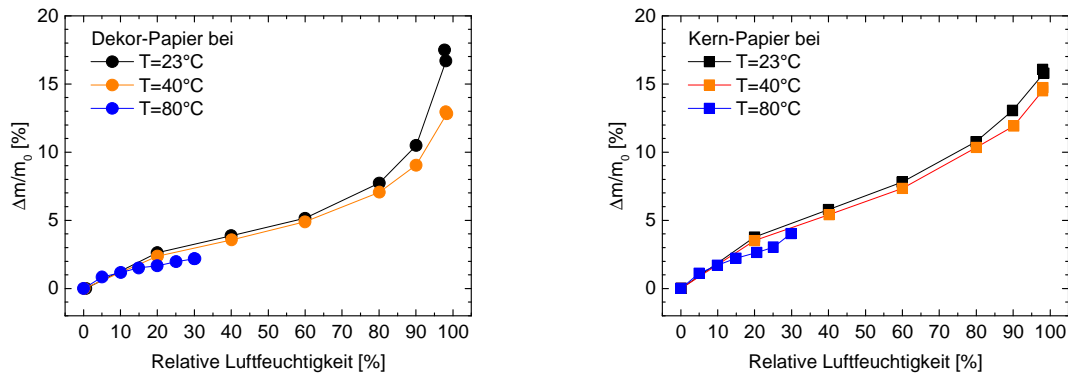


Abbildung 2 Abhängigkeit der Massenänderung von der relativen Luftfeuchtigkeit bei 23, 40 und 80 °C für Dekorpapier (links) und Kernpapier (rechts)

Eine mögliche Ursache für die scheinbar geringere Wasseraufnahme der Imprägnate bei erhöhter Temperatur und hohen Luftfeuchtigkeiten ist eine gleichzeitig mit der klimatischen Beanspruchung im Messprozess ablaufende Nachhärtung, die mit zunehmender Vernetzung zu einer Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit und zur Entstehung und Abgabe von Wasser führt.

Zur Prüfung dieser Annahme und zur Quantifizierung des Effekts wurden isotherme, zeitaufgelöste Sorptionsexperimente durchgeführt. Bei 23 °C und 0 %rF vorkonditionierte Dekor- und Kern-Imprägnate wurden in einer Sorptionswaage des Typs VTI-SA+ (TA Instruments) untersucht. Im ersten Schritt wurden die Proben bei 40 °C und 0 %rF bis zum Erreichen eines Massegleichgewichtes getrocknet. Anschließend wurde die Luftfeuchtigkeit sprunghaft auf 80 %rF erhöht und nach dem erneuten Erreichen des Massegleichgewichtes wieder auf 0 %rF reduziert. Abbildung 3 zeigt den Verlauf der relativen Gewichtsänderung $\Delta m/m_0$ gegenüber den zu Beginn des Experimentes trockenen Proben. Die Versuchsdauer betrug etwa 9 Tage.

Nach Erhöhen der Luftfeuchtigkeit von 0 auf 80 %rF nimmt die Probenmasse von Dekor- und Kern-Imprägnat zunächst innerhalb von 2 bis 3 Stunden um etwa 8 % bzw. 7 % zu. Diese schnell ablaufende Absorption von Wasser aus der umgebenden Atmosphäre wird von einer langsameren, mehrere Tage andauernden Massenabnahme überlagert. Die stufenförmige Reduzierung der Luftfeuchtigkeit führt zu einer weiteren schnellen Massenabnahme durch Desorption. Insgesamt verlieren das Dekor- und das Kern-Imprägnat während des Experimentes 4 % bzw. 3 % ihrer Anfangsmasse. Bezogen auf den Masseanteil des Harzes ergeben sich Gewichtsabnahmen von 8 % bzw. 9 %. Eine solche Massenabnahme kann mit einer bei hoher Luftfeuchtigkeit durch Hydroplastifizierung einsetzenden Polykondensationsreaktion unter Wasserabgabe erklärt werden.

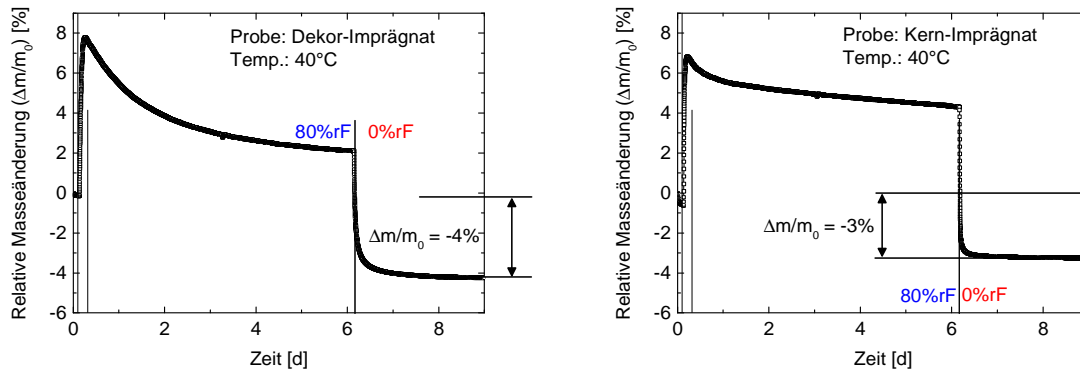


Abbildung 3 Isotherme Sorptionsexperimente bei 40 °C mit Klimasprünge von 0 %rF auf 80 %rF und erneut auf 0 %rF für Dekor-Imprägnate (links) und Kern-Imprägnate (rechts)

Weshalb die Polykondensation erst bei erhöhter Luftfeuchtigkeit einsetzt, kann durch dynamisch-mechanische Experimente mit einem den Sorptionsexperimenten nachgestellten Feuchtesprogramm beantwortet werden. Abbildung 4 zeigt die Zeitabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Dekor- (links) und Kern-Imprägnat (rechts) vor (<195.5 h), während und nach (>197 h) dem Feuchtesprung von 0 %rF auf 80 %rF bei einer Temperatur von 40 °C. Abbildung 5 zeigt den Zeitbereich des Feuchtesprungs von 195.5 h bis 197 h mit gedehnter Zeitachse. Das Abfallen der Werte von E' und die Ausbildung eines Maximums von E'' im Intervall der Feuchtezunahme von 0 %rF auf 80 %rF sind typisch für einen feuchteinduzierten Glasübergang. Das aus der befeuchteten Atmosphäre absorbierte Wasser plastifiziert das Harz der Imprägnate und verschiebt die Glasübergangstemperatur zu geringeren Temperaturen. Das Maximum in $E''(t)$ zeigt, dass sich die Glasübergangstemperatur unter die Messtemperatur verschiebt. Die Beweglichkeit der Polymerketten nimmt dabei, analog einer Temperaturerhöhung für ein chemisch stabiles Material, zu.

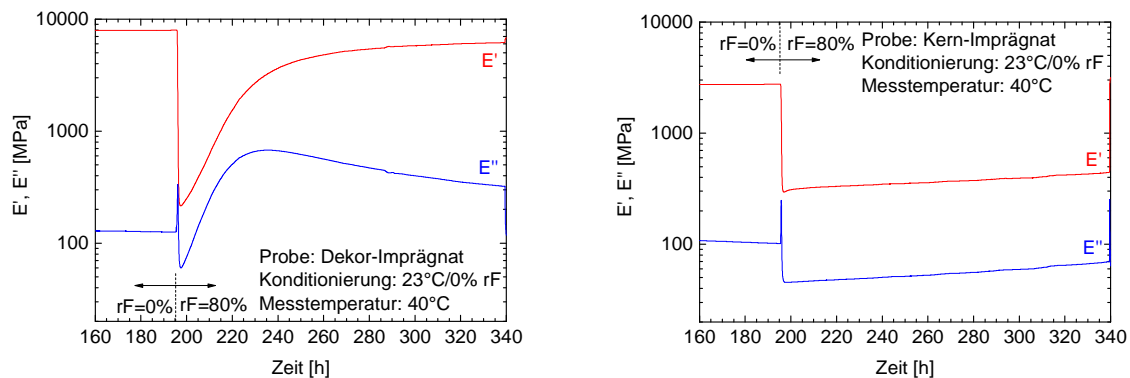


Abbildung 4 Isotherme dynamisch-mechanische Experimente bei 40 °C mit einem Klimasprung von 0 %rF auf 80 %rF für ein Dekor- (links) und ein Kern-Imprägnat (rechts). Dargestellt sind der Elastizitätsmodul E' und E'' während und nach dem Klimawechsel.

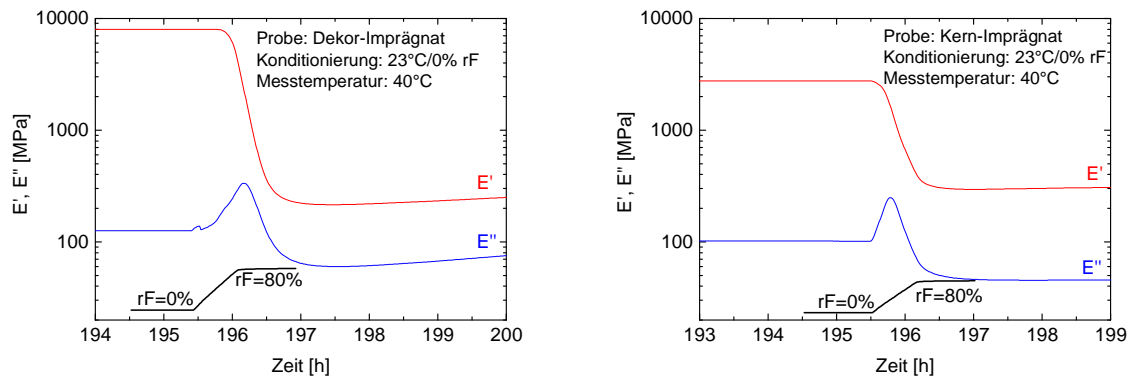


Abbildung 5 Isotherme dynamisch-mechanische Experimente bei 40 °C mit einem Klimasprung von 0 %rF auf 80 %rF für ein Dekor- (links) und ein Kern-Imprägnat (rechts). Dargestellt sind der Elastizitätsmodul E' und E'' im Zeitbereich des Klimawechsels.

Nach Durchlaufen des „feuchteinduzierten“ Glasübergangs reagieren die Harze weiter. Die Polykondensationsreaktion führt zu der in den Sorptionsanalysen beobachteten Wasserabgabe. Gleichzeitig bewirkt die Nachhärtung eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls E' für Zeiten größer 197 h (siehe Abbildung 4). Mit fortschreitendem chemischem Umsatz erhöht sich die Glasübergangstemperatur des Harzes. Für das Dekor-Imprägnat (links) zeigt sich dies in einer Stufe in $E'(t)$ und einem Maximum in $E''(t)$. Die Modulwerte des Kern-Imprägnates steigen ebenfalls an. Dies ist jedoch nicht so ausgeprägt, und es ergibt sich kein Maximum in $E''(t)$. Die Glasübergangstemperatur bleibt bei der Nachhärtung vermutlich unterhalb der Reaktionstemperatur (hier 40 °C).

Zusammenfassend ergibt sich, dass die zeitabhängige Massenabnahme der Imprägnate bei hoher Luftfeuchtigkeit (hier 80 %rF) Rückschlüsse auf den chemischen Umsatz der Harze erlaubt. Die chemische Stabilität der Imprägnate ist damit gravimetrisch messbar. Die Lagerstabilität von Imprägnaten kann durch zeitabhängige Sorptionsexperimente für unterschiedliche Klimabedingungen geprüft werden. Analoges gilt für dynamisch-mechanische Messungen bei definierter Feuchte und Temperatur. Zur Vermeidung chemischer Veränderungen während der Lagerung sind kühle und trockene Bedingungen zu wählen.

Zusammenfassung

Die systematische Betrachtung des Feuchtehaushalts und Verzuges von phenolbasierten Kern-Imprägnaten, melaminbasierten Dekor-Imprägnaten sowie daraus hergestellten Laminaten zeigt, dass Spannungen und Verzug von der Temperatur, der (lokalen) Feuchteverteilung in den Schichten und dem chemischen Umsatz der Einzelschichten abhängen und sich die genannten drei Einflussgrößen wechselseitig beeinflussen. Die zeitaufgelöste isotherme Erfassung von reaktionsbedingten Masse- und Moduländerungen nach Feuchtesprüngen liefern wichtige Hinweise auf das Wechselspiel von Feuchte und Reaktionsfortschritt.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 17547N der Forschungsgesellschaft Kunststoffe (FGK) 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. Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung.

Weiterhin bedanken wir uns bei den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses für die intensive Unterstützung.

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie**

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages