



Biaxial verstreckte Polymerfolien: Warum sind Rückstellkräfte wichtig?

Sascha Sebastian Riegler, Applications Laboratory Deutschland

Einleitung

Thermoplastische Polymerfolien werden aufgrund ihrer geringen Herstellungskosten, ihres geringen Gewichts, ihrer Flexibilität und ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften in verschiedenen Industriezweigen eingesetzt. Zu den Anwendungen gehören unter anderem Verpackungen, Etiketten, wärmeschrumpfende Kabelummantelungen, Beschichtungen sowie Kondensator- und Batterieseparatorfolien.

In Fällen, in denen die Eigenschaften der Folien nach der Extrusion für die jeweilige Anwendung nicht ausreichen, können die Folien gereckt werden, um ihre Eigenschaften zu verbessern. Die Vorteile einer solchen Verarbeitung reichen von der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften – durch Erhöhung der Streckgrenze oder des Elastizitätsmoduls –, Verringerung der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit oder Erhöhung der Durchschlagspannung bei elektrischen Anwendungen bis hin zur Verbesserung der optischen Eigenschaften in Bezug auf die Transparenz der Folien.

Die Herstellung dieser Folien kann in Blasfolienextrusion und Gießfolienextrusion unterteilt werden. Je nachdem, wie die extrudierte Folie weiterverarbeitet wird, unterscheidet man außerdem zwischen uniaxial orientierten und biaxial orientierten (BO) Polymeren. Im letzteren Fall kann dies durch sequenzielles oder simultanes Recken der Folien erreicht werden [1]. Die anschließende(n) Streckung(en) erfolgt(en) oberhalb der Glasübergangstemperatur, aber weit unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers. Die Streckung in Maschinenrichtung (MD), d.h. entlang der Bewegungsrichtung der Folien, erfolgt

durch das Einziehen der Folie zwischen unterschiedlich schnell rotierenden Walzen. Dabei dreht sich der zweite Walzensatz schneller als der erste [1]. Beim sequenziellen Recken wird die Folie anschließend in einen Ofen transportiert, wo sie auf einem Spannrahmen gestreckt wird. Hier greifen Zangen an den Rändern der Folie und recken sie durch allmähliches Auseinanderziehen [1]. Diese Reckvorgänge können zu Foliendicken im unteren μm -Bereich führen.

Diese Vorgänge bewirken eine bevorzugte molekulare Ausrichtung der Polymerketten in der Folie. Diese Vorzugsorientierung führt dazu, dass die Folien beim Aufheizen eine gewisse Schrumpfungstendenz aufweisen. Dies kann wichtig werden, wenn die Folien höheren Temperaturen ausgesetzt werden, was zu einem unerwarteten Produktverhalten oder im schlimmsten Fall zu Produktversagen während des Betriebs führen kann.

Wärmeschrumpfung und Rückstellkräfte gereckter Polymerfolien

Wenn gereckte Folien mit einer Vorzugsorientierung nicht durch räumliche Randbedingungen eingeschränkt sind, schrumpfen sie beim Aufheizen über einen bestimmten Schwellenwert hinaus. Dieses Verfahren wird in internationalen Normen wie ASTM D1204 und ASTM D2732 beschrieben. Folien werden jedoch häufig in Kombination mit anderen Materialien verwendet. In diesem Fall wird die Folie von mindestens einer Seite eingeschnürt und in ihrer Kontraktion behindert. Daher ist die Entwicklung der Rückstellkraft bzw. der Spannungen innerhalb der Polymerfolie von Interesse.

APPLICATIONNOTE Biaxial verstreckte Polymerfolien: Warum sind Rückstellkräfte wichtig?

Mit Hilfe des NETZSCH DMA 303 *Eplexor*[®] kann dieses Verhalten für ein frei wählbares Temperatur-/Zeitprogramm durch Messungen unter konstanter Verformung charakterisiert werden.

Experimentelle Durchführung

Biaxial orientiertes Polypropylen (BO-PP) wurde mit dem Stahlzugprobenhalter (siehe Abb. 1) des NETZSCH DMA 303 *Eplexor*[®] untersucht. Die nominelle Probendicke betrug 6 µm. Die Folien wurden auf eine Breite von 10 mm geschnitten. Die Probenlänge wurde mit der automatischen Probenlängenerkennung des DMA 303 *Eplexor*[®] gemessen.

Es wurden Messungen an Proben durchgeführt, die entlang der MD und in Querrichtung (TD, 90° zur MD) geschnitten wurden. Vor den Messungen wurde die Folie mit einer statischen Kraft von 0,01 N belastet, um sicherzustellen, dass die Probe unter leichter Zugspannung steht und nicht ausgebeult ist. Zu Beginn der Messung

wurde die Verformung der Probe auf 0 mm eingestellt und die statische Kraft entfernt. Anschließend wurden die Proben von einer Ausgangstemperatur von 30 °C mit einer Zielheizrate von 20 K min⁻¹ auf die gewünschten isothermen Temperaturen von 60 °C, 90 °C und 110 °C aufgeheizt. Das isotherme Segment wurde als Relaxation Sweep durchgeführt. Während beider Segmente wurden die Kraft und die Spannung der Probe in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet.

Während der Aufheizung kann die thermische Ausdehnung des Materials bei dieser Art von Messungen nicht vernachlässigt werden. Daher sollten die Experimente, wie hier gezeigt, isotherm durchgeführt werden, um eine Überlagerung der thermischen Ausdehnung und der Rückstellkräfte, die bei kontinuierlicher Aufheizung auftreten, zu vermeiden.

Eine Übersicht über die in dieser Messreihe verwendeten Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



1 Schematische Darstellung einer dünnen rechteckigen Probe, die in den Zugprobenhalter aus Stahl eingesetzt wurde.

Tabelle 1 Übersicht über die für diese Messreihe verwendeten Parameter. Die im Messprogramm eingestellten Parameter für beide Segmente (Temperatur-Sweep und Relaxations-/Kriechmessung) sind separat aufgeführt.

Parameter	Wert
Messmodus	Zug
Probendimension	6 µm Dicke x 10 mm Breite x ≈21 mm Länge
Temperatursweep	
Heizrate	20 K/min bis zur Zieltemperatur
Kontaktkraft	0,010 N ± 0,005 N
Statische Lastart	Verformung
Sollwert	0 mm (40 N Limit)
Dynamische Lastart	Kraft
Sollwert	0 N (100 % Limit) @ 1 Hz
Relaxations-/Kriechmessung	
Temperatur	Isotherm bei 60 °C, 90 °C oder 110 °C
Statische Lastart	Verformung
Sollwert	0 mm (40 N Limit)

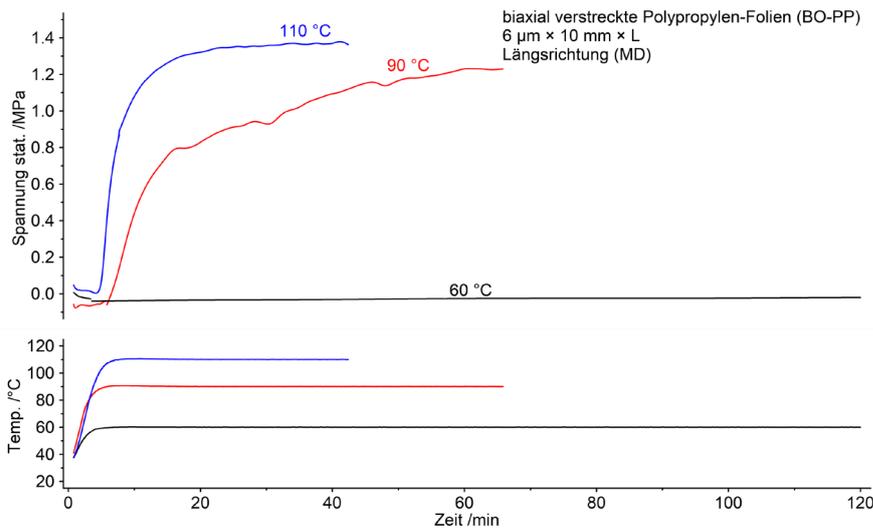
APPLICATIONNOTE Biaxial verstreckte Polymerfolien: Warum sind Rückstellkräfte wichtig?

Messergebnisse

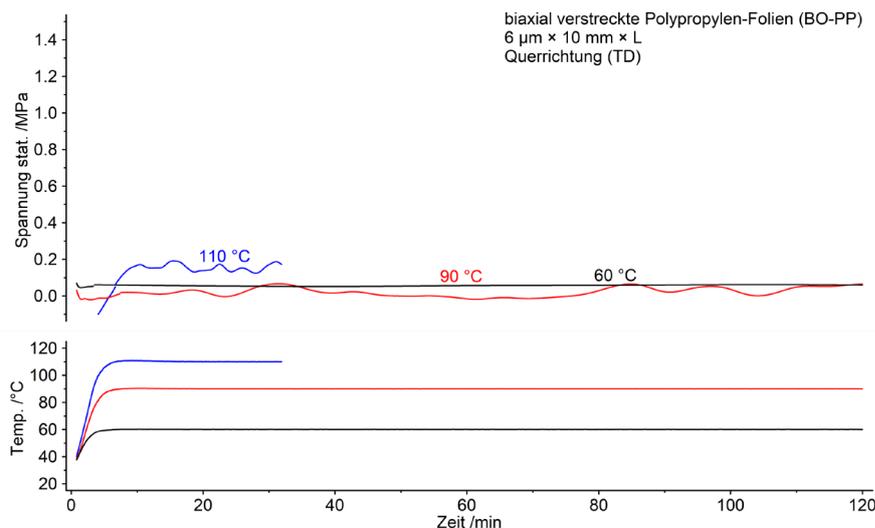
Die berechneten Spannungen der in MD-Richtung gemessenen Proben sind in Abbildung 2 als Funktion der Zeit für verschiedene isotherme Temperaturen von 60 °C (schwarze Kurve), 90 °C (rote Kurve) und 110 °C (blaue Kurve) dargestellt. Nach einer gewissen Inkubationszeit steigt die Spannung in den Folien exponentiell an, bis bei den Messungen bei 90 °C und 110 °C ein Plateauwert erreicht wird. Der Spannungsanstieg verläuft bei höheren Temperaturen schneller. Bei Temperaturen von 60 °C oder darunter ist

jedoch innerhalb der gemessenen Beobachtungszeit von 2 h kein Spannungsanstieg mehr festzustellen.

Für den Fall von den in TD-Richtung gemessenen Folien (gezeigt in Abb. 3) wird für alle drei gemessenen isothermen Temperaturen kein signifikantes exponentielles Verhalten der Spannungskurven beobachtet. Der leichte Anstieg bei der bei 110 °C durchgeführten Messung könnte auf einen leichten Spannungsanstieg hindeuten. Jedoch ist dieser Anstieg klein gegenüber der in MD-Richtung durchgeführten Messung bei derselben Temperatur.



- 2 Die obigen Messkurven zeigen die experimentellen Ergebnisse der in MD-Richtung gemessenen PO-PP-Folien mit einer Dicke von 6 µm. Im oberen Diagramm sind die statischen Spannungen in Abhängigkeit von der Zeit und im unteren Diagramm der Temperatur-Zeit-Verlauf dargestellt.



- 3 Die Messkurven zeigen die experimentellen Ergebnisse der in TD-Richtung gemessenen PO-PP-Folien mit einer Dicke von 6 µm. Im oberen Diagramm werden die statischen Spannungen und im unteren Diagramm der Temperatur-Zeit-Verlauf dargestellt.

APPLICATIONNOTE Biaxial verstreckte Polymerfolien: Warum sind Rückstellkräfte wichtig?

Zusammenfassung

Das Recken der Folie während des Herstellungsprozesses führt zu einer bevorzugten Ausrichtung der Polymerketten entlang der Streckrichtungen. Dies führt zwar zu mehreren verbesserten Eigenschaften der Folien, kann aber zu Einschränkungen der Verwendbarkeit der Folien bei höheren Temperaturen führen. Da die stabilste Konfiguration der Polymerketten eine isotrope Verteilung der Orientierungen ist (wodurch die Entropie maximiert, und die freie Gibbsche Frei Enthalpie des Systems verringert wird), kehren die Polymerketten beim erneuten Aufheizen in diesen Zustand zurück.

Im Vergleich zu den TD-Folien weisen die MD-Folien bei den Messungen bei 110 °C Spannungen von bis zu 1,4 MPa auf. Bei den TD-Folien wurde keine signifikante Rückstellkraft festgestellt.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass TD-Folien bei der Herstellung nicht gereckt werden, so dass in dieser Orientierung keine Spannungen auftreten.

Literatur

[1] "Folienproduktionsmethoden". [Online]. Verfügbar unter: <https://www.brueckner-maschinenbau.com/de/Technologie-Innovationen/Folienproduktionsmethoden>