

to AT 7700036

SGAE BER. No. 2723

CH-208/77

MÄRZ 1977

eingelangt HB
28. JUNI 1977

Berichte der
Österreichischen Studiengesellschaft
für Atomenergie Ges. m. b. H.
Forschungszentrum Seibersdorf

VERBUNDKÖRPER AUS ALUMINIUM UND OBERFLÄCHLICH STRAHLUNGS-
GEPFROPFTEM POLYPROPYLEN

PETER GEHRINGER
EMIL PROKSCH
WALTER SZINOVATZ
HERBERT BREIT
WILHELM ZICH

VERBUNDKÖRPER AUS ALUMINIUM UND OBERFLÄCHLICH STRAHLUNGSGEPFROPFTEM
POLYPROPYLEN

Peter Gehringer
Emil Proksch
Walter Szinovatz
Herbert Breit *
Wilhelm Zich *

Zur Veröffentlichung vorgesehen in der Zeitschrift
"Kunststoffe"

Österreichische
Studiengesellschaft für Atomenergie
Ges.m.b.H.
Lenaugasse 10 A-1082 Wien

INSTITUT FÜR CHEMIE
Forschungszentrum Seibersdorf

* Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf AG
A-5282 Braunau-Ranshofen

VERBUNDKÖRPER AUS ALUMINIUM UND OBERFLÄCHLICH STRAHLUNGSGEPFROPFTEM
POLYPROPYLEN

=====

KURZFASSUNG

Durch direkte strahlenchemische Pfropfung von Polypropylenoberflächen mit Acrylsäure werden Produkte erhalten, die sich ausgezeichnet für die Herstellung von Verbundkörpern mit Aluminium eignen. Polypropylen wird dabei z.B. in Form von Platten oder Folien eingesetzt, die entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich gepfropft werden können.

Aus derart gepfropften Platten bzw. Folien wurden durch Heißverpressen mit Aluminium Verbundkörper hergestellt und deren Eigenschaften durch verschiedene Prüfverfahren, wie Winkelschäl-, Sterilisations- bzw. Näpfchenziehtest ermittelt.

COMPOUNDS MADE OF ALUMINUM AND IRRADIATION GRAFTED POLYPROPYLENE

=====

ABSTRACT

Radiation induced grafting of acrylic acid onto polypropylene surfaces by mutual radiation technique yields products which are especially suitable for making compounds with aluminum. Polypropylene can be used, for instance, as plates or foils, onto which grafting may be performed by a continuous or a discontinuous process.

From these grafted plates or foils compounds have been made with aluminum, and their properties have been investigated in various tests.

1. Einleitung

Schon vor Jahren hat man erkannt, daß eine ideale Ausschöpfung der Materialeigenschaften von Kunststoffen und Metallen oftmals nur durch eine Kombination beider Werkstoffe möglich ist. Durch einen innigen Verbund kann es gelingen, die Vorteile der verwendeten Stoffe zu kombinieren und die bei Einzelanwendung dieser Werkstoffe auftretenden Nachteile ganz oder teilweise zu eliminieren.

So gelingt es beispielsweise bei Verbunden aus Polyolefinen und Metallen, die hohen Festigkeitseigenschaften der Metalle mit den Vorteilen des geringen Gewichtes und der niedrigen Kosten der Polyolefine zu kombinieren. Man kommt dabei zu neuartigen Konstruktionsmaterialien, bei denen die Erkenntnis, daß bei Belastung eines Materials die maximalen Biegespannungen an der Peripherie des Materials auftreten und innerhalb des Materials bis auf Null abnehmen, optimal genutzt wurde.

Sandwich-Elemente aus Metallblech mit schwingungsdämpfenden oder schallhemmenden Zwischenschichten aus Kunststoffen sind weitere Anwendungen, die im Bauwesen als Dachmaterial, für Seitenwände in Industriehallen, als Fassadenverkleidung sowie im Verkehrswesen zur Herstellung von Containern in großem Umfang eingesetzt werden.

In Sandwich-Elementen aus Metallen und Kunststoffschaum wird die hohe mechanische Festigkeit der Metalle mit den ausgezeichneten thermischen Isoliereigenschaften des Kunststoffschäumens kombiniert. Diese Verbunde werden in der Kühltchnik viel verwendet.

Mit Kunststoff überzogene Formteile aus Metall haben deren mechanische Festigkeit und gleichzeitig eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit, eine häufig erwünschte elektrische Isolation und eine Geräuschminderung bei der Verarbeitung und Anwendung. So läßt sich z.B. mit Aluminiumzahnradern, die mit einem Kunststoffüberzug versehen wurden, ein fast geräuschloser Lauf erzielen.

Eine besonders wichtige Rolle spielen Verbundwerkstoffe in Form von Verbundfolien auf dem Verpackungssektor. Die Kombination Aluminiumfolie mit Kunststoffolie beispielsweise ist schweißbar und ermöglicht damit einen sterilen, feuchtigkeits-, gas-, luft- und aromadichten Abschluß des Füllgutes. Darüber hinaus werden durch Licht- oder Wärmeeinwirkung bedingte Einflüsse völlig vermieden oder zumindest erheblich verringert.

Diese wenigen Beispiele dürften recht anschaulich zeigen, daß durch einen Verbundwerkstoff in einer Reihe von Anwendungsfällen erhebliche Vorteile gegenüber den Eigenschaften der einzelnen in Frage kommenden Werkstoffe erlangt werden können. Dabei muß aber besonders betont werden, daß die Grundvoraussetzung für eine Addition der positiven Eigenschaften eine innige Verbindung der verschiedenen Werkstoffe ist. Nur bei ausreichender Verbundhaftung wird man zu Produkten mit besonderen Eigenschaften gelangen.

Polyolefine haben aufgrund ihres unpolaren Molekülcharakters nur geringe Affinitäten zu metallischen Oberflächen. Ohne geeignete Maßnahmen zur Verbesserung der Haftfestigkeit wird man daher kaum zu brauchbaren Verbunden auf diesen Werkstoffen kommen. Davon ausgenommen sind lediglich Verbundfolien für Verpackungen, weil dort durch Verwendung sehr dünner Folien Reißfestigkeit und Verbundhaftung in dieselbe Größenordnung zu liegen kommen. In all den Fällen, wo der Verbund höheren thermischen und/oder mechanischen Belastungen standhalten soll, muß die Verbundhaftung unbedingt gesteigert werden. Solange Van der Waals'sche Kräfte die Verbindung zwischen Metall und Polyolefin bewirken, wird dies nur in geringem Maße möglich sein. Erst wenn es gelingt, den Verbund durch elektrostatische Bindungskräfte zusammenzuhalten, wird eine weit größere Haftfestigkeit erzielt werden können.

Die wichtigsten Möglichkeiten, mit denen dies erreicht werden kann, lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1) Vorbehandlung der Metalloberfläche

Hier wird die Metalloberfläche mit Substanzen behandelt, die mit dem Metall wasserunlösliche, salz- oder chelatartige Verbindungen zu bilden vermögen und gleichzeitig über einen unpolaren Kohlenwasserstoffrest verfügen, der sich im Polyolefin zu lösen vermag, wenn dieses heiß aufgepreßt wird.

Verbindungen dieser Art können z.B. höhere Fettsäuren, organische Hydrazin- oder Hydroxylaminverbindungen sein. Die Güte des Verbundes wird dabei in erster Linie von der Verträglichkeit des Kohlenwasserstoffrestes mit dem Polyolefin bestimmt werden.

2) Aufbringen einer Schmelzkleber-Zwischenschicht

Die Basis für derartige reaktive Schmelzkleber sind meist Copolymerisate aus Olefinen mit ungesättigten Carbonsäuren bzw. Pflropfcopolymerisate, wobei die entsprechenden Polyolefine mit ungesättigten Carbonsäuren durchgehend (homogen) gepfropft werden. Besonders bekannt geworden sind Äthylen-Copolymere mit Acrylsäure (1,2) oder mit Acrylsäure und Acrylsäurealkylestern (3). Bei den Pflropfcopolymerisaten wurden meist Polyäthylen (4) oder Polypropylenpulver (5) mit Acrylsäure homogen gepfropft. Die Wirksamkeit dieser Kleber, die in Form von Folien eingesetzt werden, ist vom Gehalt an Carboxylgruppen abhängig. Bei zu niedrigem Gehalt an Carboxylgruppen ist die Haftung am Metall, bei zu hohem die am Polyolefin unzureichend (1,2).

3) Vorbehandlung der Polyolefinoberfläche

Die genannten Schwierigkeiten können vermieden werden, wenn die Carboxylgruppen (oder andere stark polare Gruppen) direkt in die Polyolefinoberfläche eingebaut werden.

So kann z.B. bereits durch oberflächliche Oxidation eine gewisse Zahl von Carboxyl- und anderen reaktiven Gruppen erzeugt werden, durch die die Haftfestigkeit wesentlich verbessert wird (6). Dieser Prozeß ist jedoch wenig schonend, schwierig zu beherrschen und nicht allzu wirksam. Wesentlich schonender und auch flexibler sind hingegen Verfahren, bei denen die erforderlichen Carboxylgruppen in

der Polyolefinoberfläche durch Aufpfropfen ungesättigter Carbonsäuren erhalten werden. Diese Verfahren bieten den Vorteil, daß der Gehalt an Carboxylgruppen in weiten Grenzen variierbar ist, und die Carboxylgruppen sich dort befinden, wo sie wirklich gebraucht werden, nämlich in den oberflächennahen Schichten, aber nicht im Inneren.

Die Ppropfmethoden sind vor allem für Polypropylen von Interesse, da die Copolymerisation von Propylen mit Acrylsäure technisch nicht einfach zu beherrschen sein dürfte. In der Patentliteratur konnten jedenfalls keinerlei Angaben über ein darartiges Verfahren gefunden werden. Auch bei der Herstellung von Schmelzkleberfolien wird als Ausgangsmaterial offeneichtlich nur durchgehend gepfropftes Polypropylenpulver verwendet (5,7,8).

Da Verbundwerkstoffe auf der Basis von Polypropylen für verschiedenste Einsatzgebiete von Interesse sein könnten, wurde ein Verfahren entwickelt (9,10), das es ermöglicht, Polypropylenplatten und -folien mit Acrylsäure zu ppropfen. Die Acrylsäure wird dabei im direkten strahlenchemischen Verfahren auf das Polypropylen gepropft.

Über die Herstellung und die Eigenschaften einiger nach diesem Verfahren herstellbarer Produkte wird im folgenden berichtet.

2. Herstellung und Prüfung

2.1. Quellung

Die diskontinuierlichen Quellungen der Polypropylenplatten (Plattenstärke 2 mm) und der -folien (Folienstärke 50 μm bzw. 80 μm) erfolgte in einer beheizbaren, rostfreien Stahlwanne.

Die kontinuierliche Quellung von Folien wurde mit einer speziell dafür entwickelten Vorrichtung (Abb. 1) durchgeführt, die folgendermaßen funktionierte:

Von einer abnehmbaren Vorratsrolle, bei der eine verstellbare Bremsvorrichtung ein unkontrolliertes Abwickeln der Folie verhindert, gelangt die Folie über eine Umlenkrolle durch einen Eintrittsspalt im Deckel einer Stahlwanne in das eigentliche Quellbad. Sie wird dort mittels sieben Umlenkrollen dreimal umgelenkt und verläßt anschließend das Bad durch einen ebenfalls im Deckel angeordneten Austrittsschlitz. Dabei legt sie in der Quellflüssigkeit einen Weg von 2 m zurück. Unmittelbar oberhalb des Austrittsspaltens sind Abquetschrollen montiert. Von diesen ist eine fixiert und die andere beweglich angeordnet. Der über Schrauben einstellbare Anpreßdruck der beweglichen Rolle wird durch Federn übertragen, um ein gleichmäßiges Anpressen zu gewährleisten. Durch zwei weitere Umlenkrollen - eine davon direkt oberhalb der beiden Abquetschrollen - wird die Folie zu einer Abstreifvorrichtung geführt, bei der die letzten noch anhaftenden Flüssigkeitsreste entfernt werden. Anschließend gelangt die Folie in den Schutzgaskanal der Bestrahlungsanlage.

Alle Teile, ausgenommen die Teflonlager der Umlenkrollen, sind aus rostfreiem Stahl.

Die Quellvorrichtung war im Bestrahlungsraum aufgestellt und war somit während eines Versuches nicht zugänglich. Sie wurde deshalb mit einer Fernsehanlage überwacht. Der Folientransport erfolgte durch ein Treibrollenpaar außerhalb des Bestrahlungsraumes. Mit diesem Antrieb war es möglich, die Geschwindigkeit von Null weg bis 18 m/min kontinuierlich zu regeln. Abb. 2 zeigt schematisch den gesamten Versuchsaufbau.

2.2. Bestrahlung

Die Bestrahlungen wurden mit der technischen Elektronenbestrahlungsanlage im Forschungszentrum Seibersdorf durchgeführt. Diese Anlage ist mit einem Elektronenbeschleuniger ICT-500, einem Erzeugnis von High Voltage Engineering, Burlington, USA, ausgerüstet. Der Beschleuniger arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 500 kV Gleichstrom und verfügt bei einer Scannerbreite von 122 cm über einen maximalen Strahlstrom von 25 mA.

Alle Bestrahlungen wurden in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das erforderliche Schutzgas wird in einer Anlage der Firma Caloric durch Verbrennung stöchiometrischer Mengen Propan mit Luft in einem Hochgeschwindigkeitsbrenner erzeugt. Die erforderlichen niedrigen Sauerstoffkonzentrationen von ca. 5 ppm werden durch katalytische Nachreinigung erzielt. Die Anlage liefert unter normalen Betriebsbedingungen 40 Nm³ Schutzgas unter einem Druck von 600 kPa in der Stunde.

Genaue Details über die Schutzgas- und die Bestrahlungseinrichtungen sind bei (11) beschrieben.

2.3. Nachbehandlung

Um eine Homopolymerisatbildung auf der Oberfläche der Proben nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde in jedem Falle besonders sorgfältig darauf geachtet, vor der Bestrahlung auch die letzten Quellmittelleste von der Oberfläche zu entfernen. Deshalb erübrigte sich auch eine Nachbehandlung der Oberfläche. Lediglich zur Entfernung von eventuell noch vorhandenen Restmonomeren wurden die Proben nach der Bestrahlung 30 Minuten lang bei Raumtemperatur evakuiert.

2.4. Prüfung

Um das Pfropfverfahren beurteilen und die Einflüsse der verschiedenen Parameter ermitteln zu können, wurden die im Verbund mit Aluminium erzielbare Haftfestigkeit sowie die Wasserbeständigkeit des Verbundes herangezogen.

Die Haftfestigkeit kann als direktes Maß für den Pfropfungsgrad angesehen werden, sofern nicht gleichzeitig eine Homopolymerisatschicht an der Oberfläche vorhanden ist. Homopolymerisierte Acrylsäure auf der Polypropylenoberfläche führt im Verbund mit Aluminium zwar zu sehr hohen Haftfestigkeiten, die Wasserbeständigkeit solcher Verbunde ist jedoch äußerst schlecht. Deshalb kann man aufgrund der Wasserbeständigkeit dieser Verbunde unterscheiden, ob die Verbindung vorwiegend über gepfropfte oder über homopolymerisierte Acrylsäure zustande kommt. Damit ist jedoch nur die außen auf der Oberfläche des Polypropylens homopolymerisierte Acrylsäure gemeint.

Die innerhalb der Polypropylenketten homopolymerisierte Acrylsäure, die ohne chemische Bindung nur okkludiert ist, verhält sich in bezug auf Haftung und Wasserbeständigkeit praktisch wie ppropfpolymerisierte Acrylsäure und braucht daher von dieser nicht unterschieden werden.

Die Prüfung der Haftfestigkeit wurde mit Hilfe einer INSTRON-Zerreißmaschine ähnlich einem Winkelschälversuch nach DIN 53282 vorgenommen. Dazu mußten T-förmig abgewinkelte, ähnlich wie in DIN 53281 beschriebene Prüfkörper mit einer Länge von 20 cm und einer stets gleichbleibenden Breite von 5 cm hergestellt werden.

Für diesen Zweck wurde bei den Polypropylenplatten die gepfropfte Seite mit der gebürsteten Seite einer 1-mm-Aluminiumplatte in einer Heißpresse bei 220°C unter einem Druck von 5 kPa (= 0,05 bar) 4 Minuten lang verpreßt.

Für die Herstellung der Prüfkörper mit Hilfe der gepfropften Folien wurden diese als Schmelzkleber-Zwischenschicht zwischen Aluminium und einer unbehandelten 2-mm-Polypropylenplatte verwendet. Dadurch wurden dieselben Prüfkörper wie bei den gepfropften Platten erhalten, und es konnten die Ergebnisse direkt untereinander verglichen werden.

Bei beiden Herstellungsarten wurden die Prüfkörper sofort nach dem Entfernen aus der Heißpresse zwischen zwei wassergekühlten Kupferplatten abgeschreckt. Dabei war das Gewicht der oberen Kupferplatte so gewählt, daß während des Abkühlens ebenfalls ein Druck von 5 MPa auf die Probe ausgeübt wurde. Durch diese Art der Abkühlung konnte eine entscheidende Verbesserung der Haftfestigkeit erzielt werden (12). (Siehe auch Punkt 3).

Als Kriterium für das Haftvermögen diente die Schälfestigkeit in N/cm, die aus der mittleren Trennkraft und der Probenbreite errechnet wird. Die mittlere Trennkraft wird gemäß DIN 53282 aus dem mittleren Bereich des Schälendiagramms bestimmt.

3. Eigenschaften

3.1. Polypropylenverbundplatten

K. Nakao (12) konnte nachweisen, daß bei der Herstellung von Aluminiumverbunden mit Polyäthylenschmelzkleber ein schnelles Abschrecken nach dem Verpressen eine wesentliche Steigerung der Schälfestigkeit zur Folge hat. Dieses Ergebnis konnte auch für die Herstellung von Verbunden aus Aluminium und gepfropftem Polypropylen bestätigt werden, wobei durch das Abschrecken eine Steigerung der Schälfestigkeit auf das Doppelte erzielt wurde. Werden die Polypropylenplatten in Acrylsäure allein gequollen, dann erhält man nur geringe Werte für die Schälfestigkeit. Durch Zugabe von Acrylsäureestern wird eine wesentliche Verbesserung erreicht (Tabelle 1).

Tabolle 1

Einfluß verschiedener Acrylsäureester auf die Schälffestigkeit
(Esteranteil 10 Gew.-%, Quelldauer 2 Minuten bei Raumtemperatur,
Bestrahlungsdosis 45 kGy)

| Ester | Schälffestigkeit N/cm |
|----------------------------------|--------------------------|
| Äthylacrylat | 60 bis 80 |
| 2-Hydroxyäthylacrylat | 58 bis 76 |
| n-Butylacrylat | 42 bis 58 |
| Acrylsäure ohne Ester- zusatz | 15 bis 20 |

Äthylacrylat und 2-Hydroxyäthylacrylat sind demnach gleich gut geeignet. Auch bei Variation der Esterkonzentration im Quellbad erhält man für beide Ester praktisch identische Ergebnisse (Abb. 3). Es existiert ein flaches Maximum der Haftwirkung bei ungefähr 10 % Acrylsäureester.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurden auch Untersuchungen über die Wasserbeständigkeit durchgeführt. In einer Versuchsreihe wurden die Proben 5 Stunden lang in kochendes, destilliertes Wasser gehängt. Bei der nachfolgenden Prüfung konnte in keinem Fall ein nennenswerter Festigkeitsverlust registriert werden.

Eine 14-tägige Lagerung der Proben in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur führte zwar ebenfalls zu keinem signifikanten Festigkeitsverlust, doch konnte auf Grund der erhaltenen Ergebnisse gefolgert werden, daß ein steigender Estergehalt im Quellbad die Wasserbeständigkeit eher negativ beeinflusst. Weiters dürfte bei Verwendung von 2-Hydroxyäthylacrylat doch eine etwas bessere Wasserbeständigkeit resultieren als bei Verwendung von Äthylacrylat, was wahrscheinlich auf die beim 2-Hydroxyäthylacrylat zusätzlich vorhandene funktionelle Gruppe zurückzuführen ist.

Untersuchungen über den Einfluß der Quelltemperatur ergaben, daß eine Quellung bei Raumtemperatur wesentlich bessere Werte für die Schälffestigkeit liefert als eine Quellung bei erhöhter Temperatur. Eine Variation der Quelldauer zwischen 2 und 6 Minuten führte praktisch zu keinerlei Unterschied in der Haftwirkung.

Die Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der Bestrahlungsdosis wurde im Dosisbereich von 15 kGy bis 60 kGy näher untersucht; es existierte keine ausgeprägte Dosisabhängigkeit. Bei den niedrigen Dosiswerten konnte eine geringfügige Festigkeitsabnahme registriert werden, weshalb eine mittlere Dosis von 45 kGy gewählt wurde. Bestrahlungen bei unterschiedlichen Dosisleistungen führten zu keinen Veränderungen der Haftfestigkeit.

Der Einfluß der Vorbehandlung gebürsteter Aluminiumoberflächen auf die Verbundhaftung wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden gebeizte, phosphatierte, gelbchromatierte und anodisierte Platten eingesetzt. Gebeizt wurden die Platten in einem Schwefelsäure-Flußsäurebad. Zum Phosphatieren wurden gebeizte Platten eine Minute lang bei 80°C in eine wäßrige Lösung von Natriumtrinitrit und Natriumpyrophosphat getaucht (Chemoxalverfahren). Zum Gelbchromatieren wurden gebeizte Platten eine Minute lang in eine ALODINE-1200-S-Lösung (Gemisch aus Chromsäure oder Chromaten mit verschiedenen Fluoriden und Aktivatoren) getaucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Einfluß der Vorbehandlung der Aluminiumoberfläche auf die Schälfestigkeit (Quellbad: 90 Gew.-% Acrylsäure / 10 Gew.-% 2-Hydroxyäthylacrylat, Quellung: 2 Minuten bei Raumtemperatur, Bestrahlungsdosis 45 kGy)

| Vorbehandlung | Schälfestigkeit N/cm |
|------------------------------------|-------------------------|
| Beizen | 62 bis 80 |
| Phosphatieren | 84 bis 108 |
| Gelbchromatieren | 100 bis 130 |
| Anodisieren | 100 bis 113 |
| Entfetten mit Tri- chloräthylen | 66 bis 84 |

Durch die Gelbchromatierung konnte die Schälfestigkeit um fast 50 % gesteigert werden.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Polypropylenplatten ist ein sehr wichtiger Faktor für die Erzielung einer hohen Haftfestigkeit. Rauhe Oberflächen (z.B. durch Sandstrahlen) ergaben immer schlechtere Ergebnisse als glatte. Bei der Extrusion von Platten darf die Glättung der Oberfläche jedoch nicht durch zu hohe Verarbeitungstemperaturen erzielt werden, weil sonst ebenfalls ein Festigkeitsverlust auftritt (Tabelle 3).

Tabelle 3

Einfluß der Herstellungsbedingungen der Polypropylenplatten auf die Schälfestigkeit (Quellung und Bestrahlung wie in Tabelle 2)

| Masse am Düsenaus- tritt | Düse | Temperaturen der | | | Schmelz- index g/10 min | Schäl- festigkeit N/cm | |
|--------------------------------|-------|----------------------|-------------|----------|-------------------------------|------------------------------|-----------|
| | | Schnecken- spitze | Glättwalzen | | | | |
| | | | obere | mittlere | untere | | |
| 220°C | 220°C | 255°C | 68°C | 90°C | 94°C | 0,47 | 63 bis 83 |
| 260°C | 270°C | 255°C | 58°C | 65°C | 68°C | 0,80 | 25 bis 41 |

3.2. Polypropylenverbundfolien

Bereits die ersten Pfröpfversuche mit Folien ergaben, daß die für Platten optimale Bestrahlungsdosis von 45 kGy für die Folien zu hoch ist und zu sehr schlechten Festigkeitswerten führt. Die für die Folienpfröpfung geeignete Dosis liegt wesentlich niedriger (Abb. 4). Die für die Platten optimalen Quellbedingungen (2 Minuten Quelldauer bei Raumtemperatur) lieferten auch bei den Folien die besten Werte. Allerdings war die Temperaturabhängigkeit bei den Folien weniger stark ausgeprägt als bei den Platten.

Wesentlich stärker ausgeprägt war hingegen die Abhängigkeit der Schälfestigkeit vom Estergehalt des Quellbades (Tabelle 4).

Tabelle 4

Abhängigkeit der Schälfestigkeit vom Gehalt an 2-Hydroxyäthylacrylat im Quellbad (Quellung 2 Minuten bei Raumtemperatur, Bestrahlungsdosis 22 kGy)

| Estergehalt Gew.-% | Schälfestigkeit N/cm |
|-----------------------|-------------------------|
| 3 | 43 bis 57 |
| 7 | 54 bis 73 |
| 10 | 54 bis 70 |
| 20 | 65 bis 84 |

Gleichzeitig durchgeführte Kochtests unter Sterilisationsbedingungen (30 Minuten bei 125°C im Autoklaven) ergaben, daß eine Erhöhung des Estergehaltes im Quellmittel eine deutliche Verschlechterung der

Kochbeständigkeit des Verbundes bewirkt, wobei bei Estergehalten über 10 Gew.-% die durch den größeren Esteranteil erreichte Erhöhung der Haftfestigkeit den Festigkeitsverlust beim Kochen nicht kompensieren kann. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen ergab sich auch für die Folien, wie schon vorher bei den Platten, daß 10 Gew.-% 2-Hydroxyäthylacrylat die optimale Esterkonzentration im Quellbad ist.

Alle bisher beschriebenen Folienversuche wurden diskontinuierlich durchgeführt. Da für eine technische Anwendung bei Folien jedoch nur ein kontinuierliches Pfropfverfahren interessant ist, wurden Polypropylenfolien verschiedener Hersteller auch in einem kontinuierlichen Verfahren gepfropft. Der Versuchsaufbau ist bereits unter 2.2. beschrieben. Die Versuche verliefen problemlos. Bei der Bestimmung der Schälfestigkeit ergaben sich für die kontinuierlich gepfropften Folien dieselben Werte wie vorher bei den diskontinuierlich gepfropften Folien.

Diese Folien wurden noch zu Verbundfolien weiterverarbeitet. Zur Prüfung der Verbundhaftung wurden in diesem Fall Näpfcchen gezogen (Näheres bei (13)). Dabei zeigte sich, daß diese Verbundfolie ausgezeichnete Tiefzicheigenschaften besitzt und auch einen Sterilisationstest (1 Stunde bei 140°C) ohne nennenswerte Ablöscerscheinungen zu überstehen in der Lage ist.

4. Schlußbetrachtung

Betrachtet man die beiden Flächen eines Prüfstreifens nach erfolgter Trennung im Winkelschältest, dann läßt sich in all den Fällen, in denen eine hohe Schälfestigkeit registriert werden konnte, feststellen, daß die Aluminiumoberfläche von einer dünnen Polypropylen-schicht bedeckt ist. Dies bedeutet, daß die Trennung des Verbundes nicht mehr an der Grenzfläche der beiden Materialien, sondern bereit im Kunststoff selbst erfolgt ist. Es ist also nicht mehr die Verbundhaftung, sondern nur mehr die Festigkeit des Polypropylens für den ermittelten Wert der Schälfestigkeit verantwortlich. Anders ausgedrückt, die Verbundhaftung ist bereits so groß, daß die Eigenfestigkeit des Kunststoffmaterials übertriften wird. Die wesentliche Voraussetzung für einen Verbundwerkstoff ist damit ideal erfüllt.

Diese Verbundwerkstoffe entsprechen im wesentlichen auch den hohen Anforderungen der Lebensmitteltechnologie. Gegenüber kaschierten Verbunden haben sie den großen Vorteil, daß zu ihrer Herstellung keine giftigen Substanzen eingesetzt werden müssen.

Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Pfropfung bietet die hier angewandte direkte strahlenchemische Pfropfmethode die weitaus größten Vorteile, weil hier Radikalbildung und Pfropfreaktion in einem Verfahrensschritt, nämlich während der Bestrahlung, ablaufen.

Da bei den zweistufigen Pfropfverfahren vor allem die Durchführung der Pfropfreaktion einen größeren Aufwand und vor allem mehr Zeit erfordert, bedeutet ein einstufiges Verfahren vom Standpunkt der technischen Realisierung eine wesentliche Vereinfachung und einen nicht unerheblichen Zeitgewinn, wodurch sich Durchsatz und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beträchtlich erhöhen. Dieses Verfahren sollte sich prinzipiell auch für die Pfropfung anderer Produkte gut eignen. Polypropylenschaum bzw. -granulat können sicherlich ohne Schwierigkeiten, Polyolefine und PVC wahrscheinlich mit geringen Anpassungen problemlos gepfropft werden. Im Prinzip müßte sich das beschriebene Verfahren auf alle thermoplastischen Kunststoffe ausdehnen lassen.

Weiters ist die Möglichkeit, mit oberflächlich gepfropften Polypropylenprodukten Verbundmaterialien herzustellen, nicht nur auf Aluminium beschränkt. Andere Leichtmetalle bzw. -legierungen sowie Stahl, Messing oder Kupfer kämen hier anstelle des Aluminiums in Frage.

Für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes sind die Autoren dem Forschungsförderungsfonds der gewerblichen Wirtschaft zu großem Dank verpflichtet.

Der Österreichischen Nationalbank, die den Ankauf des Elektronenbeschleunigers aus den Mitteln ihres Jubiläumsfonds finanzierte, sei an dieser Stelle für ihre großzügige Unterstützung gedankt.

Literatur

- (1) W.H.Smarock u. S.Bonotto: Polym.Engng.Sci. 8, 41 (1968)
- (2) Fr.Pat. 1,495.775 (Dow Chemical Comp.)
- (3) A.Hofmann: Kunststoffe 59(2), 85 (1969)
- (4) Fr.Pat. 1,255,947 (Dow Chemical Comp.)
- (5) US Pat. 3,347.692 (Dow Chemical Comp.)
- (6) Fr.Pat. 1,522.850 (Kalle AG)
- (7) DOS 1,569.031 (Hercules Inc., Wilmington)
- (8) DOS 1,669.793 (Chevron Research Co., San Francisco)
- (9) Ö.Pat. 309.833 (VMW Ranshofen)
- (10) Ö.Pat. angemeldet
- (11) P.Gehring, E.Proksch u. H.Eschweiler: Elektrotechnik und Maschinenbau, Heft 5 (1977)
- (12) K.Nakao: J.Adhos. 1972, 4(2), 95
- (13) Merkblätter für die Prüfung von Packmitteln, Merkblatt 13 Verpackungs-Rundschau 24 (1973), Nr. 2, Techn.-wiss.Beilage, Seite 16, 17.

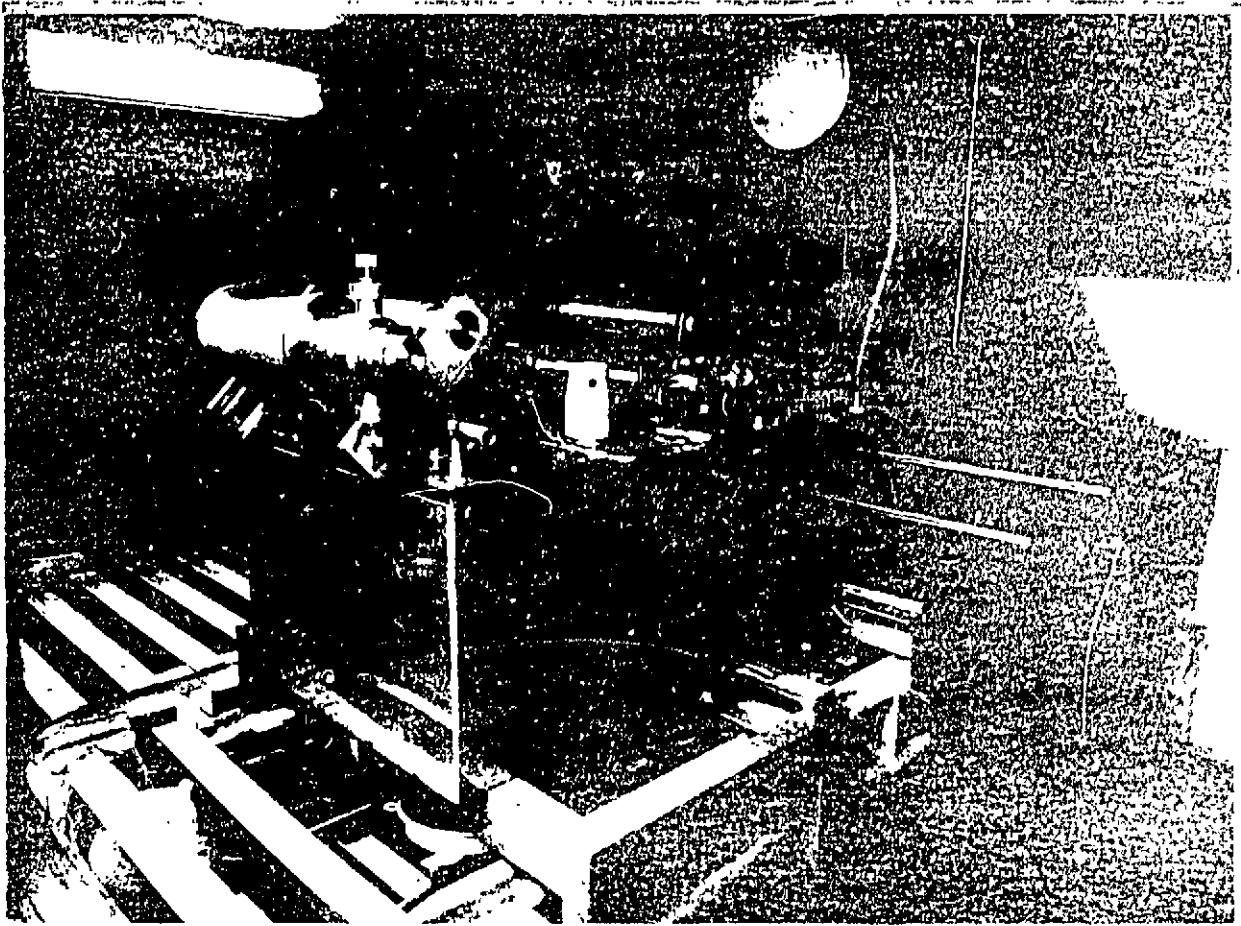
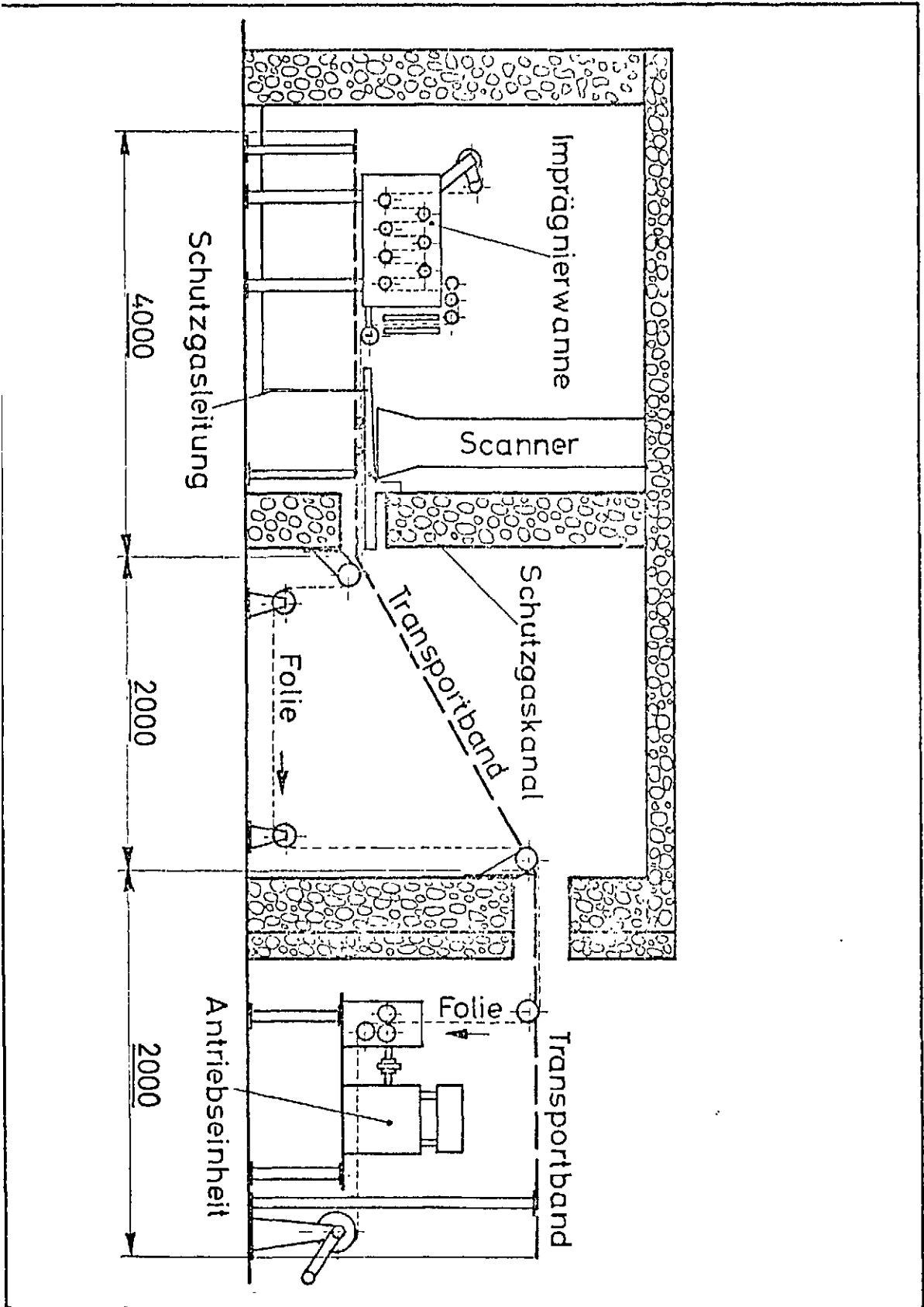


Abb. 1 Versuchsaufbau für eine kontinuierliche strahlenchemische Pfropfung von Polypropylenfolien



SGAE

ABB. 2 VERSUCHSAUFBAU

1976

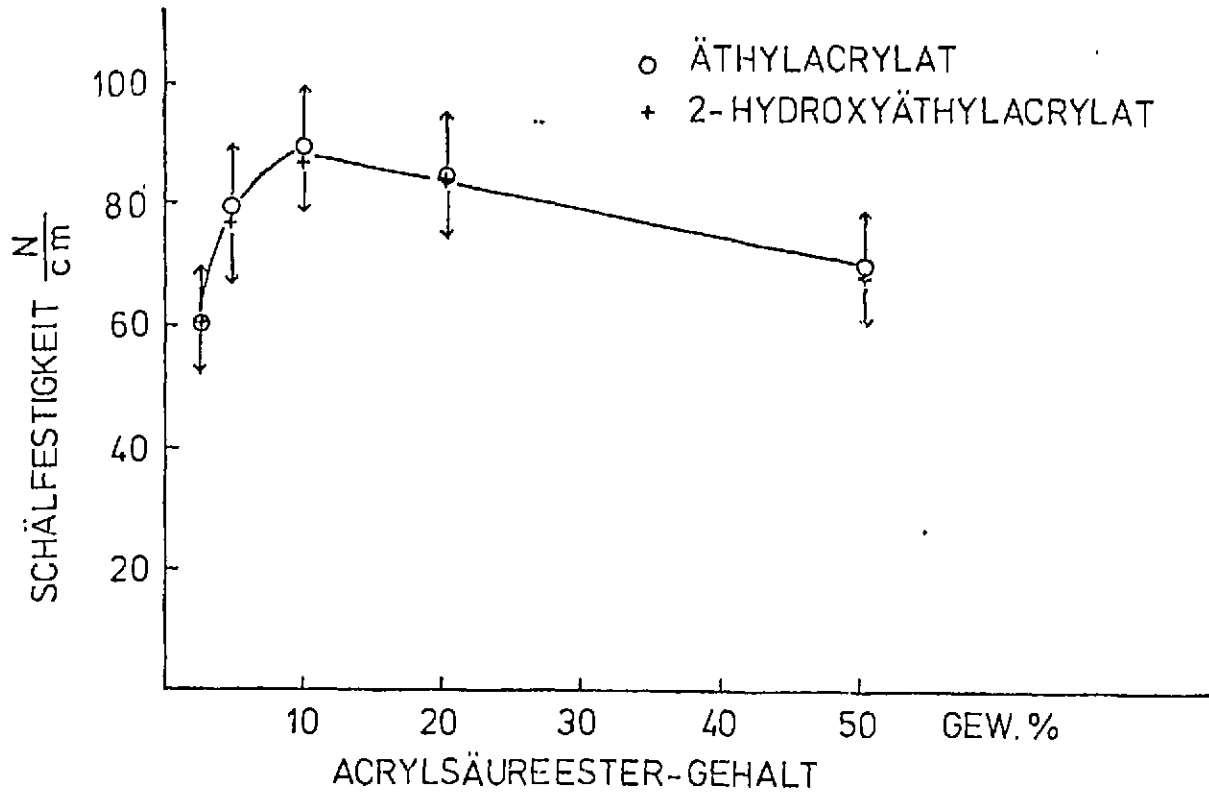


Abb. 3 Schälfestigkeit von Aluminium-Polypropylenverbundkörpern in Abhängigkeit vom Acrylsäureestergehalt (Quell- und Bestrahlungsbedingungen wie Tab. 1)

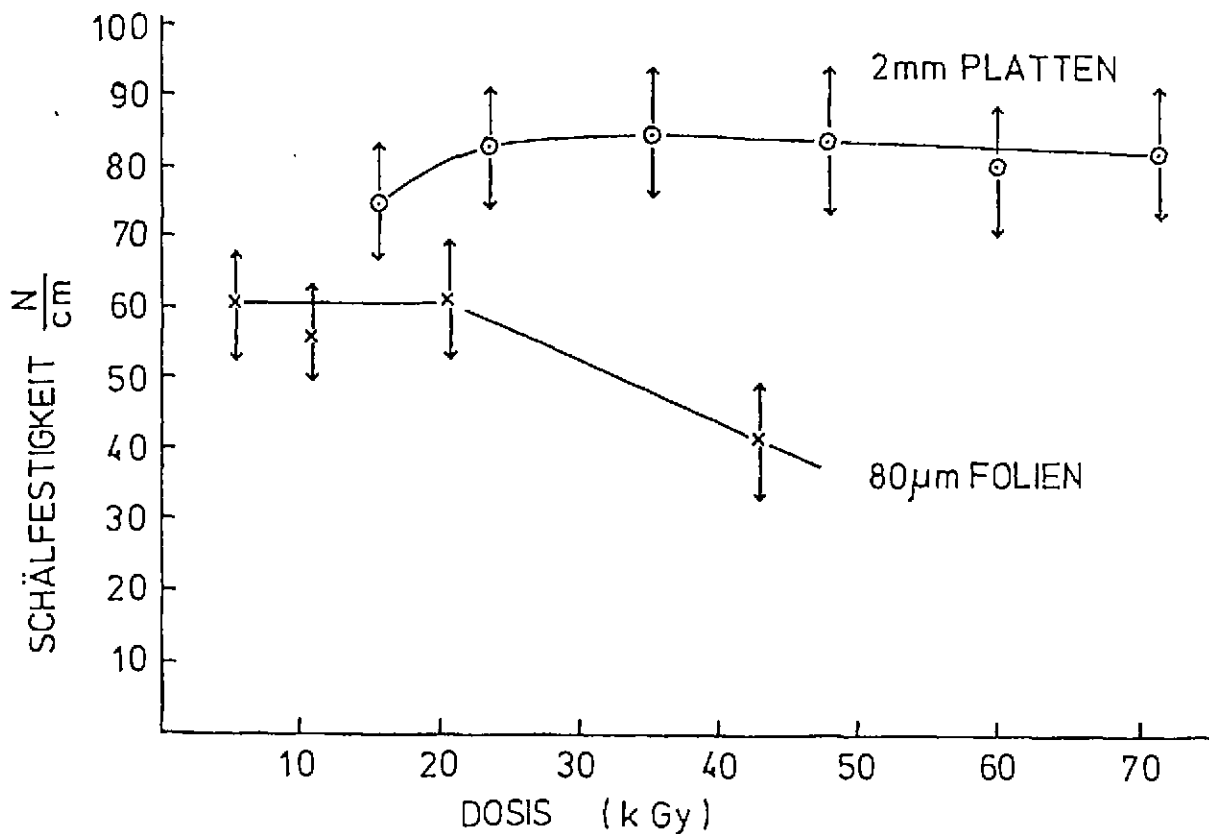


Abb. 4 Abhängigkeit der Schälfestigkeit von der Bestrahlungsdosis (2 min Quelldauer bei Raumtemperatur)

SGAE-Berichte

Eigentümer, Herausgeber, Verleger und Druck:

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges.m.b.H.

Nach dem Pressegesetz verantwortlich: Prof. Dr. Hans GRÜMM,
alle Lenaugasse 10, 1082 Wien, Tel. (0222) 42 75 11, Telex 7-5400.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.