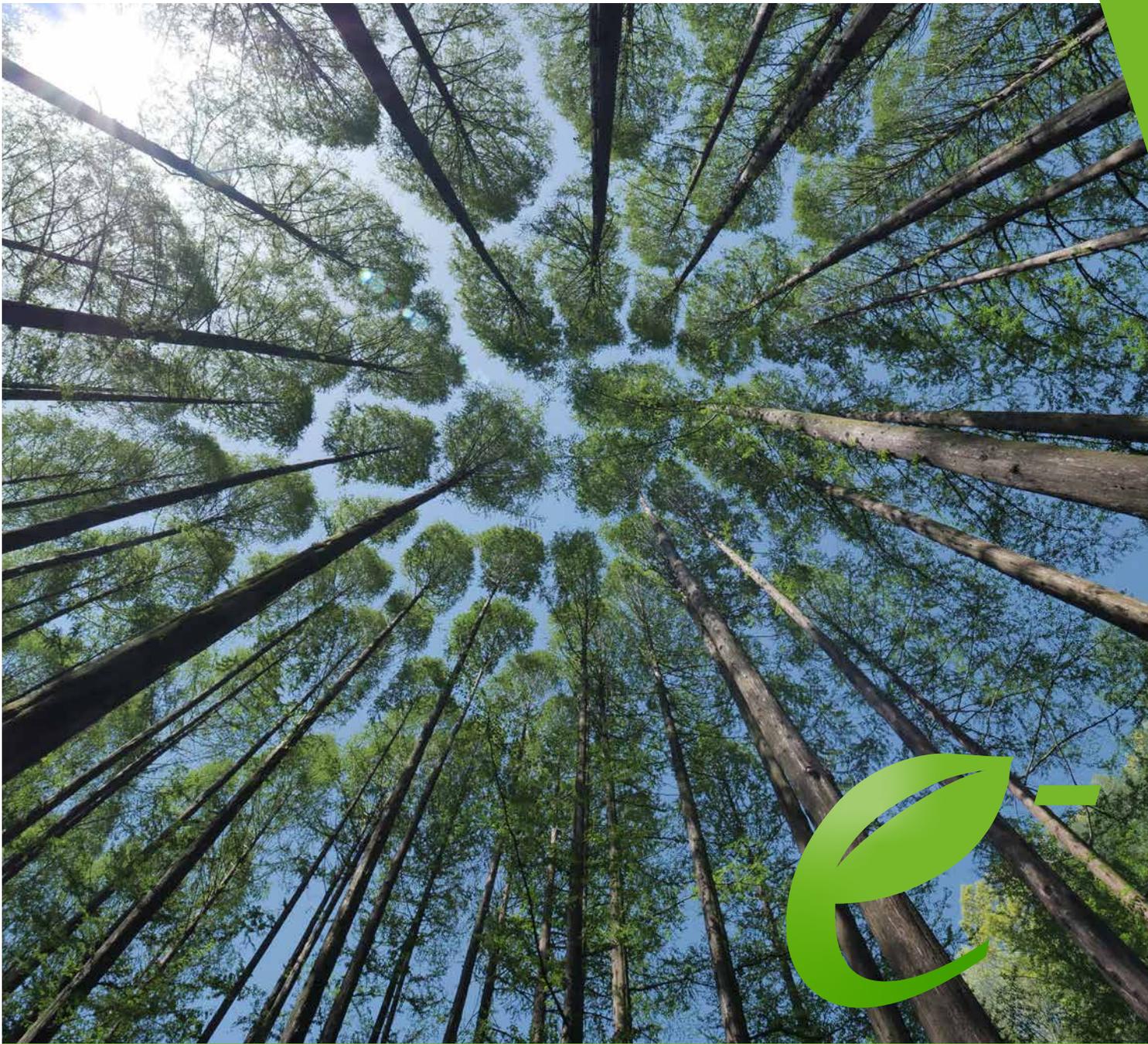


Lackiervorbereitung von SMC-Formteilen

Roboter-gesteuerte Oberflächen-funktionalisierung und Nachhärtung durch Elektronenbehandlung



Kurzfassung

Die robotergesteuerte Randschichtbehandlung defektfreier dreidimensionaler SMC-Bauteile vor dem industriellen Beschichtungsprozess härtet deren Randschicht vollständig aus. Dadurch wird das Entweichen der Gaseinschlüsse aus dem SMC durch diese ausgehärtete Randschicht und die Erzeugung von Oberflächendefekten im industriellen Beschichtungsprozess reduziert bzw. verhindert. Das führt beim Anwender zu einer verbesserten Beschichtungsqualität von SMC-Bauteilen, geringen und inlinefähigen Zykluszeiten sowie der Einsparung bisher erforderlicher kosten- und zeitintensiver Nacharbeiten oder zusätzlicher Prozesse.

SMC-Bauteile mit schwach ausgeprägter dreidimensionaler Struktur, wie Heckklappen und Motorhauben, können mit einem leistungsfähigen Flächenemitter modifiziert werden. Die zusätzlichen laufenden Kosten betragen ca. 0,10 €/m².

Sehr komplexe SMC-Bauteile erfordern die Entwicklung eines leistungsstärkeren Emitters mit höherer Beschleunigungsspannung, um eine wirtschaftliche Betriebsweise abbilden zu können.

Inhalt

1. Standardisierte Anlagen, die kein Standard sind	3
2. Physikalisches Verfahren der chemischen Modifizierung	4
3. Exakte Prozesssteuerung	6
4. Kompaktes Anlagendesign	7
5. Neue Methode der Lackiervorbereitung von Sheet-Moulding Compounds	8
6. Zusammenfassung	11
7. Kontakt	11
8. Literatur	12

1. Standardisierte Anlagen, die kein Standard sind

Die ASIS GmbH mit Stammsitz im bayerischen Landshut ist Systemanbieter für automatisierte Anlagen in der Oberflächentechnik. Das international aufgestellte Unternehmen exportiert von vier Standorten in Deutschland und einem Tochterunternehmen bei Shanghai in über 30 Länder weltweit.

Das Leistungsspektrum umfasst neben Turnkey-Anlagen zur Nasslack- oder Emailbeschichtung, Anlagen zur Qualitätssicherung und Oberflächenbearbeitung, Nasslack-Applikationstechnik sowie Sicherheits- und Steuerungstechnik.

Ein eigener Standort für digitale Simulation erarbeitet Materialflusssimulationen, offline Roboterprogrammierungen und Machbarkeitsstudien.

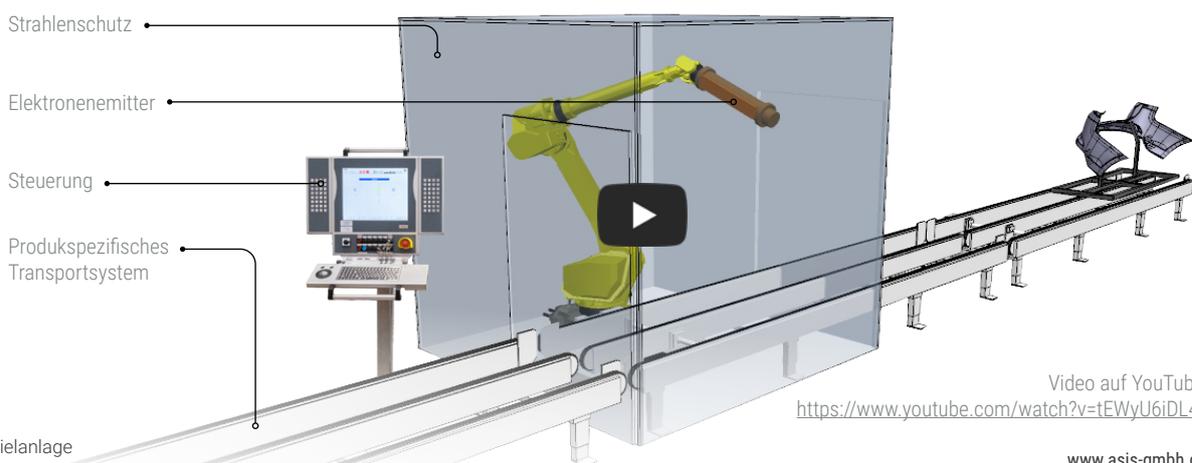


ASIS in Zahlen

- Gegründet: 01.05.1998
- Vorsitzender der Geschäftsführung: Hans-Jürgen Multhammer
- Qualitätssicherung: ISO 9001
- Informationssicherheit: TISAX
- Exportländer: > 30 weltweit



Neuestes Geschäftsfeld sind Komplettlösungen im Bereich Inline-Elektronenstrahltechnologie für die Oberflächen- und Randschichtmodifizierung von Kunststoffteilen. Diese Industrieanlagen bestehen aus kompakten Elektronenemittern sowie einem produktspezifischen Transport-, Steuerungs- und Strahlenschutzsystem (siehe Abb. 1).



Video auf YouTube:
<https://www.youtube.com/watch?v=tEWyU6iDL4k>

2. Physikalisches Verfahren der chemischen Modifizierung

Die Randschichtmodifizierung mittels niederenergetischer Elektronen ist ein physikalisches Verfahren zur chemischen Modifizierung von Kunststoffteilen und nutzt den zeitlich und räumlich präzisen Energieeintrag mittels beschleunigter Elektronen. Die ersten industriellen Anwendungen erfolgten in den 1970er Jahren z. B. bei der FORD Motors Corporation zur Härtung von Beschichtungen auf Kunststoff-Interieurteilen [1].

Zum Einsatz kommen dabei niederenergetische Elektronenemitter im Energiebereich von 100 keV bis 300 keV.

Dieses meist unbekanntes physikalische Verfahren bietet ein enormes Potential für eine nachhaltige und umweltschonende chemische Modifizierung von Rohstoffen, Halbzeugen und Endprodukten.

Im Vergleich zu thermischen Verfahren kann der Energieverbrauch deutlich reduziert werden, was beim Betreiber zu Kostensenkungen führt.

Bei der nachhaltigen und hochproduktiven Elektronenstrahltechnologie wird auf den Einsatz chemischer Reaktionsinitiatoren (z. B. Peroxide, Photoinitiatoren) verzichtet, da die beschleunigten Elektronen ihre kinetische Energie in mehreren Wechselwirkungen an die Atome und Moleküle der zu modifizierenden Kunststoffe übertragen.

Am Ende des Energieübertragungsprozesses kommt es zur Spaltung kovalenter Bindungen und zur Bildung von Radikalen (siehe Abb. 2).

Die wesentlichen Anwendungen sind:

- Härtung von Beschichtungen und Lacken [2]
- Härtung drucksensitiver Klebstoffe [2]
- Vernetzung von Schrumpffolien [3]
- partielle Vernetzung von Reifenkomponenten [4]
- Vernetzung von Grünfasern vor der Festkörperpyrolyse [5]
- Grafting von Separatoren für Lithium Sekundärbatterien [6]
- Grafting von Protonenaustauschmembranen für Brennstoffzellen [7] und Vanadium-Redox-Flow-Batterien [7]

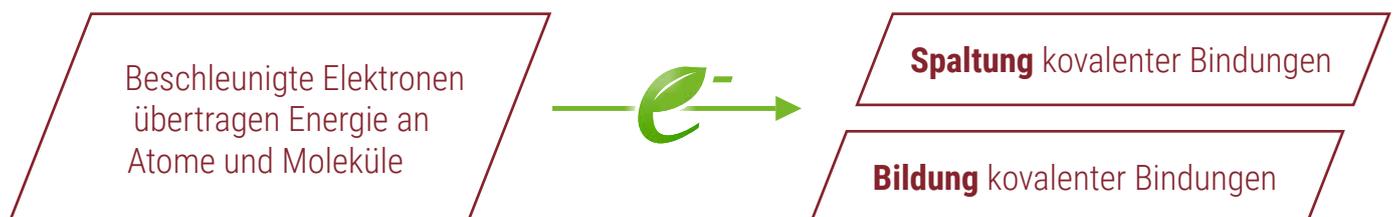


Abb. 2: Grundmechanismen der Wechselwirkung beschleunigter Elektronen

Die Radikale sind Ausgangspunkt komplexer chemischer Reaktionen, die zu einer Veränderung der chemischen Struktur sowie veränderten chemischen (z. B. Ölbeständigkeit), mechanischen (z. B. Festigkeit) und thermischen (z. B. Wärmeformbeständigkeit) Eigenschaften der behandelten Kunststoffe führen.

Eine maßgeschneiderte chemische Modifizierung von Kunststoffen ist durch die gezielte Wahl der Prozessparameter Beschleunigungsspannung, Strahlstrom, Dosis und Dosisleistung möglich.

Darüber hinaus sind die Prozessparameter von den Eigenschaften der zu modifizierenden Kunststoffe (Konstitution und Konfiguration der Polymere [8], Vernetzungsadditive [9] und Antioxidantien [10]) und der chemischen Umgebung während der Elektronenbehandlung abhängig.

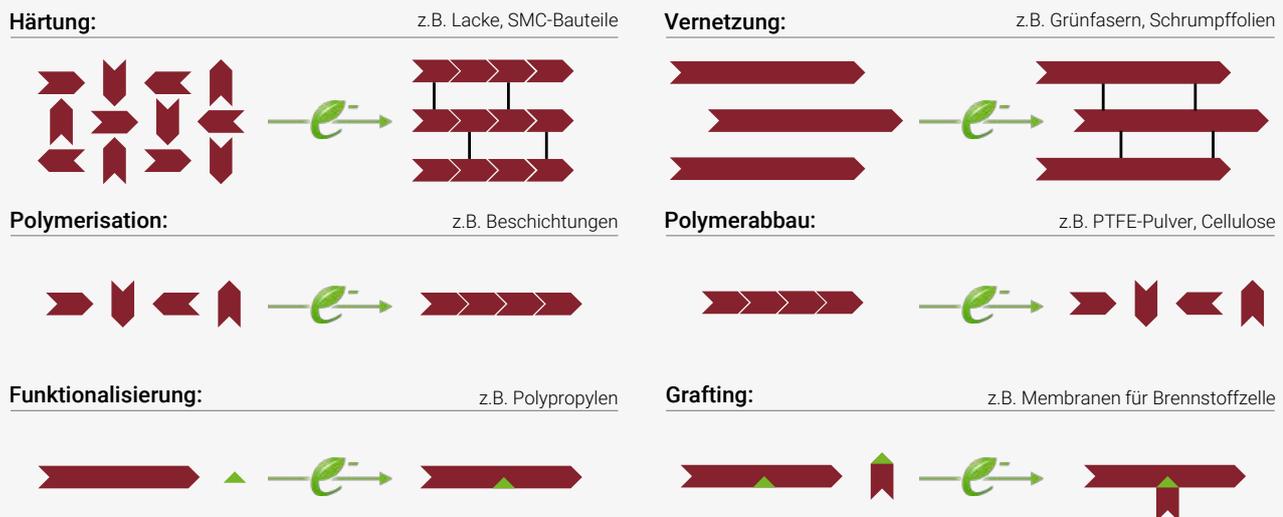


Abb. 3: Übersicht Elektronen induzierter chemischer Reaktionen

Die chemische Umgebung umfasst die Gasatmosphäre [11], Wasser [12], pH-Wert [13] und Temperatur während der Elektronenbehandlung [14].

Eine Übersicht der Elektronen induzierten chemischen Reaktionen ist in der Abbildung 3 dargestellt.

3. Exakte Prozesssteuerung

Die Dosis charakterisiert die pro Masse absorbierte Energie und steuert die pro Polymermolekül erzeugte Anzahl von Radikalen und somit die Intensität der gewünschten chemischen Reaktion. Die Einheit der Dosis ist Gray (Kurzzeichen: Gy).

Die Dosisleistung während der Elektronenbehandlung beschreibt die pro Zeit absorbierte Dosis und steuert die Radikalerzeugungsrate.

Damit beeinflusst sie alle zeitabhängigen Prozesse während der chemischen Modifizierung der Kunststoffteile.

Das sind z. B. die Reaktionskinetik, sekundäre Reaktionen in wässriger Umgebung, der Einfluss von Luftsauerstoff sowie die Temperaturerhöhung im Kunststoffteil.

Die Beschleunigungsspannung bestimmt den räumlichen Energieeintrag in zu modifizierenden Kunststoffteil (siehe Abb. 4).

Der Strahlstrom steuert den zeitlichen Energieeintrag in die Randschicht des Kunststoffteils und somit die Oberflächenrate (siehe Abb. 5).

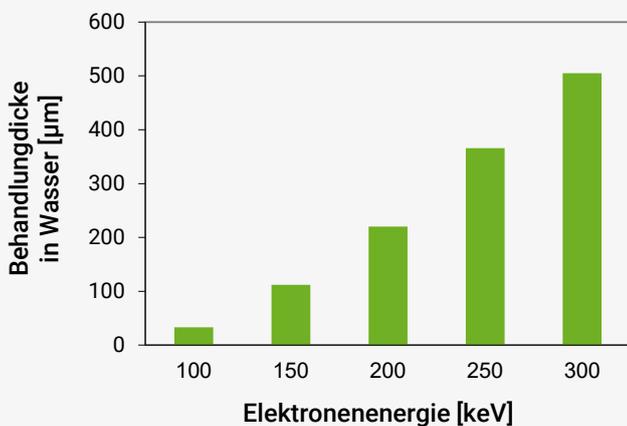


Abb. 4: Behandlungsdicke als Funktion der Elektronenenergie

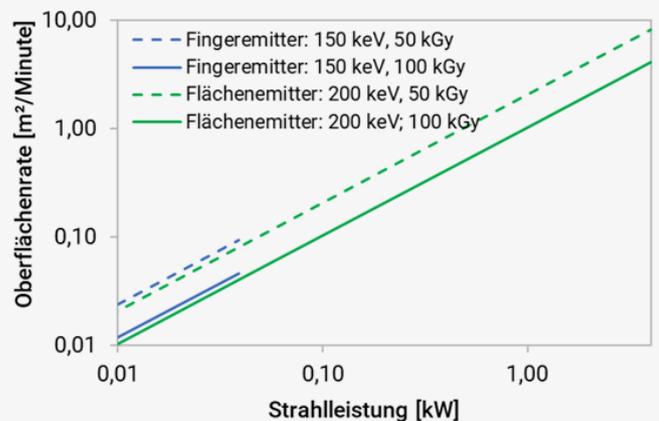


Abb. 5: Oberflächenrate als Funktion der Strahlleistung

4. Kompaktes Anlagendesign

Die Verfügbarkeit wartungsfreier kompakter niederenergetischer Elektronenemitter gestattet den Bau von Anlagen zur Randschichtmodifizierung, die in die Produktionslinie integriert werden können.

Diese Anlagen zeichnen sich durch geringe Kosten, geringe Servicezeiten sowie hohe Energieeffizienz, hohe Oberflächenrate und hohe Standzeiten aus (siehe Abb. 6).

Darüber hinaus können diese kompakten Elektronenemitter mit einem Roboter gekoppelt werden, so dass z. B. Lacke auf dreidimensionalen Bauteilen gehärtet oder Oberflächen dreidimensionaler Kunststoffteile vor einem Beschichtungs- oder Klebprozess vorbehandelt werden können.

Bei Außenanwendungen ist meist ein hoher UV-Schutz erforderlich. Hier bietet die Lackhärtung mit niederenergetischen Elektronen einen energieeffizienten Lösungsansatz.

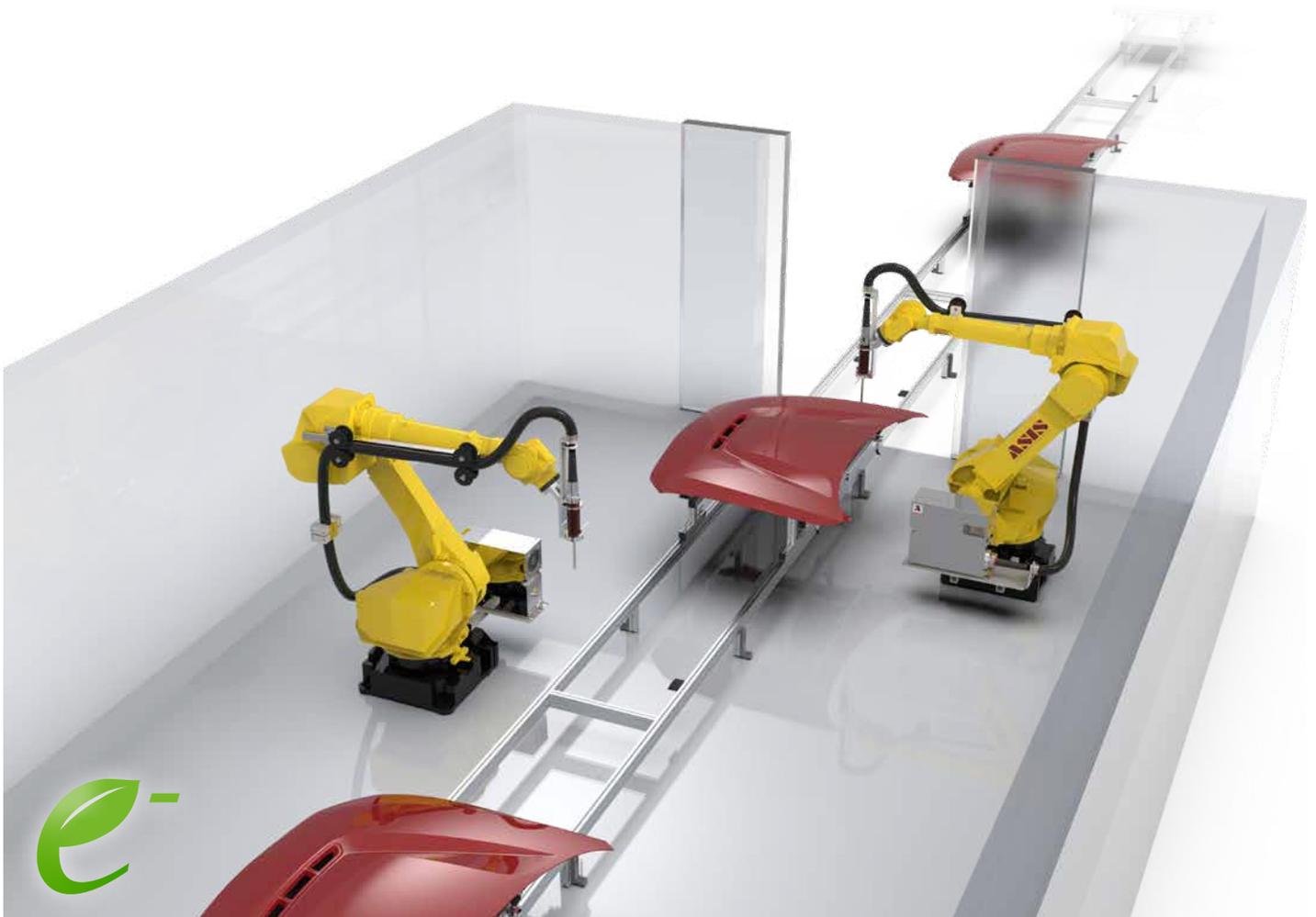


Abb. 6: Roboterkopplung eines Fingeremitter zwecks Randschichtmodifizierung dreidimensionaler Formteile

5. Neue Methode der Lackiervorbereitung von Sheet-Moulding Compounds

Sheet-Moulding Compounds (SMC) werden zunehmend eingesetzt und beschichtet. Die Herstellung von SMC-Bauteilen mit defektfreien Oberflächen erfordert die sorgfältige Einstellung von Einlagegröße, Fertigungsviskosität, Druck und Temperatur in Abhängigkeit des Füllstoff- und Fasergehaltes sowie der Bauteilgeometrie.

Eine zentrale Bedeutung im SMC-Pressprozess kommt einer ausreichenden Entlüftung der durch die Härtingsreaktion verursachten Gase insbesondere im Bereich von Kanten und Rippen zu.

Trotz defektfreier SMC-Oberfläche werden nach dem industriellen Beschichtungsprozess Oberflächendefekte (Abb. 7) beobachtet. Deren Ursache sind die eingeschlossenen Luftblasen im SMC Bauteil unter der geschlossenen Formteiloberfläche und im Randschichtbereich sowie die unvollständige thermische Härtung der SMC-Bauteile im industriellen Pressprozess.

Eine nachfolgende Temperaturbehandlung im Rahmen des industriellen Beschichtungsprozesses erhöht den Druck in den geschlossenen Blasen. Aufgrund von nicht vollständig vernetztem SMC Material gibt dieses nach und die Blasen platzen auf. Die Beseitigung oder die Vermeidung dieser Oberflächendefekte erfordern zusätzliche kosten- und energieintensive Prozessschritte (z. B. In-Mould-Coating oder Schleifen, Spachteln).

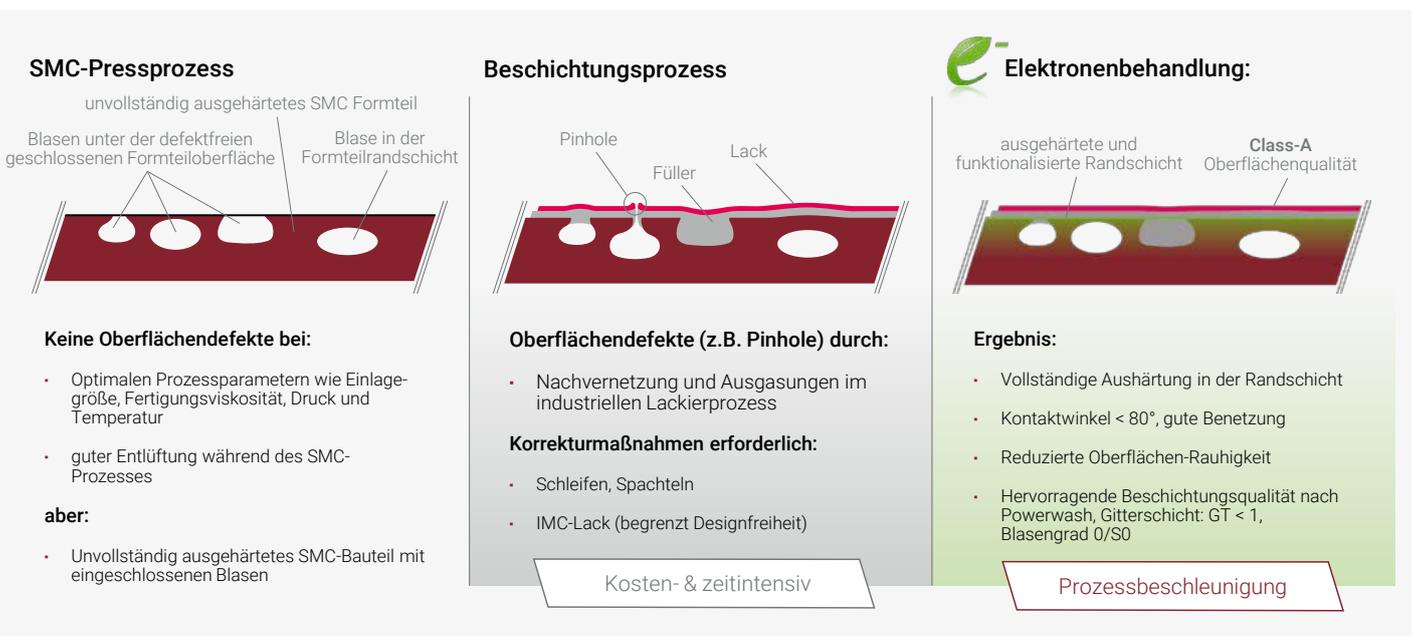


Abb. 7: Neues Verfahren der Lackiervorbereitung von SMC-Bauteilen

Hier setzt das neue Konzept an. Es nutzt die Elektronenstrahlhärtung zur vollständigen Aushärtung nicht ausgehärteter Bereiche in der Randschicht.

Wartungsfreie kompakte niederenergetische Elektronenemitter können mit einem Roboter gekoppelt werden, sodass z. B. Beschichtungen auf dreidimensionalen Bauteilen gehärtet oder Oberflächen dreidimensionaler Kunststoffteile vor einem Beschichtungs- oder Klebprozess vorbehandelt werden können.

Eine robotergesteuerte Elektronenbehandlung defektfreier SMC-Randschichten härtet diese vollständig aus ($\geq 130 \mu\text{m}$) und funktionalisiert gleichzeitig die SMC-Oberfläche. Die ausgehärtete SMC-Randschicht reduziert bzw. verhindert das Entweichen der Gaseinschlüsse aus dem SMC und somit die Erzeugung zusätzlicher Oberflächendefekte nach dem industriellen Beschichtungsprozess (Abb. 7).

Ausgehend von den bauteilspezifischen CAD-Daten, den Kalibrierungsparametern des zum Einsatz kommenden Elektronenemitters und einem Programmierungstool werden die Modifizierungsbahnen für komplexe dreidimensionale Formteile berechnet.

Das neue Verfahren führt zu einer verbesserten Lackierqualität von SMC-Bauteilen im industriellen Beschichtungsprozess, geringen und inlinefähigen Zykluszeiten sowie der Einsparung bisher erforderlicher kosten- und zeitintensiver Nacharbeiten.

Moderne kompakte Niederenergiebeschleuniger nutzen Linien- (Flächenemitter) und Punktkathoden (Fingeremitter) sowie eine einstufige Beschleunigung, sodass kein Scanner zur Strahlauffächerung benötigt wird.

Das für die Erzeugung freier Elektronen erforderliche Vakuumsystem wird in Strahlaustrittsrichtung durch ein dünnes Elektronenaustrittsfenster (meist Titanfolie) abgeschlossen. Die niederenergetischen Elektronen geben beim Verlassen des Vakuumsystems einen Teil ihrer kinetischen Energie im Elektronenaustrittsfenster ab und erwärmen dieses.

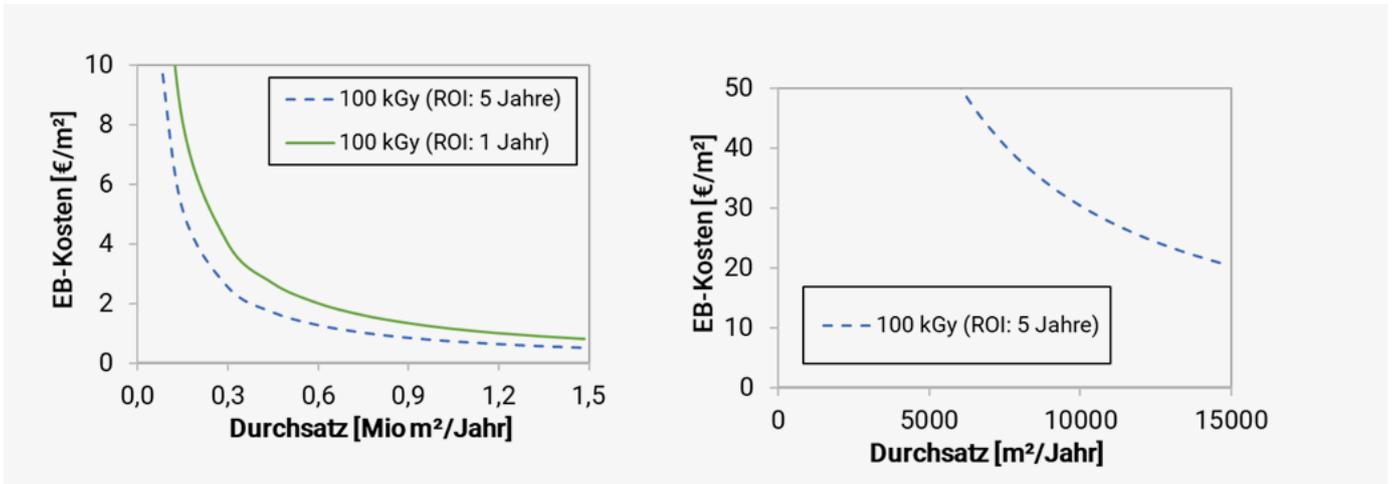


Abb. 8: Zusätzliche Gesamtkosten der Elektronenbehandlung (EB) mit einem Flächenemitter (links) bzw. einem Fingeremitter (rechts).

Zu hohe Betriebstemperaturen des Elektronenaustrittsfensters führen zur Ermüdung und später zum mechanischen Versagen. Im Interesse langer Lebensdauern wird die flächenspezifische Strahlleistung begrenzt.

Somit ist die maximale Strahlleistung kompakter Elektronenemitter auch von der Fläche des Elektronenaustrittsfenster abhängig.

Die geforderte 3D-Fähigkeit eines kompakten Elektronenemitters nimmt mit zunehmender Fläche des Elektronenaustrittsfensters und Strahlleistung ab.

Eine wirtschaftliche Modifizierung dreidimensionaler Formteile erfordert somit den Einsatz effizienter Flächenemitter in Kombination mit einem 3D-fähigen Fingeremitter (siehe Abb. 8).

6. Zusammenfassung

Die Kopplung niederenergetischer kompakter Elektronenemitter mit einem Industrieroboter ermöglicht in einem Prozessschritt eine Oberflächenfunktionalisierung und vollständige Randschichthärtung von SMC-Bauteilen. Dies führt zu einer verbesserten Beschichtungsqualität im industriellen Beschichtungsprozess.

SMC-Bauteile mit schwach ausgeprägter dreidimensionaler Struktur (z. B. Heckklappen, Motorhauben) können mit einem Flächenemitter modifiziert werden. Die zusätzlichen Gesamtkosten inklusive Investition und Wartung betragen weniger als 1 € pro m², wenn die jährlich zu modifizierende Gesamtoberfläche von SMC-Bauteilen mindestens 1,2 Mio m² beträgt (siehe Abb. 8).

Die Randschichtmodifizierung komplexerer dreidimensionaler SMC-Formteile erfordert die Entwicklung eines leistungsstärkeren Fingeremitters mit einer Beschleunigungsspannung von mindestens 200 kV (bisher nur 150 kV am Markt verfügbar). Diese Leistungssteigerung ist mit einer Vergrößerung der Fläche des Elektronenaustrittsfensters und der Reduzierung der 3D-Fähigkeit des Fingeremitters verbunden. Eine wirtschaftliche Modifizierung dreidimensionaler Formteile erfordert somit den Einsatz effizienter Flächenemitter in Kombination mit einem 3D-fähigen Fingeremitter (siehe Abb. 8).

7. Kontakt

Für weitergehende Informationen oder Fragen zur Elektronenbehandlung wenden Sie sich an:



Dr. rer.-nat. Uwe Gohs

u.gohs@asis-gmbh.de

ASIS GmbH
Kiem-Pauli-Straße 3
84036 Landshut

www.asis-gmbh.de



Otto Pritscher

o.pritscher@asis-gmbh.de

ASIS GmbH
Kiem-Pauli-Straße 3
84036 Landshut

www.asis-gmbh.de

8. Literatur

- [1] Glöckner, P.; Jung, T.; Struck, S.; Studer, K.: Radiation curing for coatings and printing inks, Vincents Network, Hannover, Germany, 2008, ISBN 978-3-86630-904-4.
- [2] Holl, P.: Two ideal applications for the low energy electron-beam accelerator: Vulcanization of pressure-sensitive adhesives and controlled through-curing of coatings on parquet. In: Radiation Physics and Chemistry 1995, 46(4-6), S. 953-958.
- [3] Günthard, C.; Lee, D. W.: New applications of 10 MeV electrons for reeled goods. In: Radiation Physics and Chemistry 2000, 57, S. 641-645.
- [4] Hunt, J. D.; Alliger, G.: Rubber – application of radiation to tire manufacture. In: Radiation Physics and Chemistry 1979, 14(1-2), S. 39-53.
- [5] S. Machi: Radiation technology for sustainable development. Radiat. Phys. Chem. 1995, 46(4-6), 399-410
- [6] Gwon, S.-J.; Choi, J.-H., Sohn, J.-Y.; An, S.-J.; Ihm, Y.-E.; Nho, Y.-C.: Radiation grafting of methyl methacrylate onto polyethylene separators for lithium secondary batteries. In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2008, 266(15), S. 3387-3391.
- [7] Ke, X., Drache, M., Gohs, U., Kunz, U., Beuermann, S.: Preparation of polymer electrolyte membranes via radiation-induced graft copolymerization on poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (ETFE) using the crosslinker N,N0-methylenebis(acrylamide). In: Membranes 2018, 8, ID102, doi:10.3390/membranes8040102.
- [8] K. Naskar, U. Gohs, G. Heinrich; Influence of molecular structure of blend components on the performance of thermoplastic vulcanisates prepared by electron induced reactive processing. Polymer 91 (2016) 203-210
- [9] D. H. Han, S.-H. Shin, S. Petrov, Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional mono-mers. Radiat. Phys. Chem. 2004, 69, 239-244
- [10] N. A. Andreucetti, C. Sarmoria, O. A. Curzio, E. M. Valles, Effect of the phenolic antioxidants on the structure of gamma-irradiated model polyethylene. Radiat. Phys. Chem. 1998, 52(1-6), 177-182
- [11] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, Radiochemical Aging of Ethylene-Propylene-Diene monomer elastomers. I. Mechanism of degradation under inert atmosphere. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2004, 42, 1239-1248.
- [12] N. Getoff, Radiation chemistry and the environment. Radiat. Phys. Chem. 1999, 54 377-384.
- [13] C. von Sonntag, Free-radical-induced chain scission and cross-linking of polymers in aqueous solution-an overview. Radiat. Phys. Chem. 2003, 67, 353-359
- [14] B. Krause, D. Voigt, L. Häußler, D. Auhl, H. Münstedt, Characterization of Electron Beam Irradiated Polypropylene: Influence of Irradiation Temperature on Molecular and Rheological Properties. Journal of Applied Polymer Science 2006, 100, 2770-2780
- [15] Gedan-Smolka, M.; Müller, A.; Gohs, U.; Calvimontes, A.: Electron pre-treatment of sheet molding compounds (SMC). In: Progress in Organic Coatings, 2011, 72, S. 159-167.
- [16] Müller, M. T.; Zschech, C.; Gedan-Smolka, M.; Pech, M.; Streicher, R.; Gohs, U.: Surface modification and edge layer post curing of 3D sheet moulding compounds. In: Radiation Physics and Chemistry, 2020, 173, 108872, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108872>.