

Struktur-Prozess-Eigenschaftsbeziehungen von spritzgegossenen Thermoplast- Flüssigsilikon-Verbunden

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
M.Sc. Christin Baumgart
aus
Münchberg

Erstgutachter: Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt
Zweitgutachter: Prof. Dr. Hans-Peter Heim
Tag der mündlichen Prüfung: 13.11.2023

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe
Universität Bayreuth

2023

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl Polymere Werkstoffe und an der Neue Materialien Bayreuth GmbH im Zeitraum von 2013 bis 2019 unter Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt im Rahmen einer Industriekooperation mit der Firma Raumedic AG angefertigt.

Kurzfassung

Aufgrund der einzigartigen Eigenschaften von Flüssigsilikon (liquid silicone rubber – LSR) reicht das Anwendungsfeld vom Haushaltswarenssektor mit Backformen über medizinische Anwendungen, wie z. B. als Schläuche, bis hin zu Zweikomponentensystemen mit einem Thermoplast (Regen-Licht-Sensor oder Duschkopf). Für einen Hart-Weich-Verbund ist die Haftung zwischen dem Flüssigsilikon und dem Thermoplast ausschlaggebend. Diese wird nicht nur von den verwendeten Polymeren beeinflusst, sondern auch von Spritzgießparametern, Nach- und Oberflächenbehandlungen, sowie Lagerungsbedingungen und Umwelteinflüssen.

Ziel dieser Arbeit ist es die Haftungsmechanismen zwischen Silikon und Thermoplast im Zweikomponentenspritzgießen im Sinne von Struktur-Prozess-Eigenschafts-Beziehungen aufzuklären. Der Fokus soll auf dem direkten Einfluss der Faktoren Vernetzungsgrad, Beschaffenheit des thermoplastischen Trägermaterials, Oberflächenbehandlung und thermische Nachbehandlung liegen. Dazu werden verschiedene Thermoplastmaterialien als harte Trägerkomponente und Flüssigsilikone als Weichkomponente ausgewählt. Die gewählten Thermoplaste unterscheiden sich hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus (teilkristallin und amorph) sowie in ihren funktionellen Gruppen. Als Flüssigsilikone werden zwei verschiedene Typen ausgewählt. Diese beiden Flüssigsilikon unterscheiden sich im enthaltenen Haftvermittlersystem, welches für eine Haftungsausbildung zu dem Thermoplast benötigt wird. Der Fokus in der Arbeit lag dabei auf dem Flüssigsilikon mit einem lebensmitteltauglichen Haftvermittler.

Der Vernetzungsgrad des Flüssigsilikons hat einen direkten Einfluss auf die Haftung des Flüssigsilikons auf dem Thermoplast. Mit steigendem Vernetzungsgrad kann die Haftung zwischen den beiden Komponenten verbessert werden, wobei festzuhalten ist, dass die Vernetzungstemperatur einen größeren Einfluss zeigt als die Vernetzungszeit.

Weiterhin spielen die funktionellen Gruppen auf dem Thermoplast eine größere Rolle als die Struktur des Thermoplasts. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die entstehende Haftung zwischen Thermoplast und Flüssigsilikon auf kovalenten Bindungen basiert und somit chemisch getrieben ist. Durch eine Oberflächenbehandlung können die funktionellen Gruppen auf einer Oberfläche beeinflusst werden. Es kann sogar eine starkte Haftung zu einem Polyolefin (cyclisches Olefin-Copolymer) generiert werden.

Weiterhin zeigt eine Warmlagerung der Verbunde bei den 60 °C und 120 °C über einen Monat hinweg im Vergleich zur Lagerung bei Raumtemperatur über vier Monate einen deutlichen Einfluss auf die Haftung der Verbunde. Während sich die Haftung mit steigender Temperatur (60 °C und 120 °C) verschlechterte, zeigte die Haftung bei einer Lagerung bei Raumtemperatur mit steigender Lagerzeit eine Abnahme der Haftung.

Short Summary

Because of the unique properties of liquid silicone rubber (LSR) the application varies from household consumer (e.g. baking tins) or medical devices (e.g. tubes) to two component systems usage with a thermoplastic (e.g. shower head or rain sensor). Decisive for a hard-soft-combination is the adhesion between LSR and thermoplastic. This adhesion is not only influenced by the applied polymers, but also by the injection molding parameters, the oven cure or surface treatment as well as the storage conditions or environmental impacts.

Object of this thesis was to investigate the adhesion mechanisms between the LSR and thermoplastics produced via two component injection molding to illustrated by the structure-process-properties relationships. The emphasis of this scientific work was on investigating the direct influence of the factors cross-linking degree, the thermoplastic carrier material, surface treatment and thermal aftertreatment in the form of storage. For that purpose, different thermoplastic materials were used as hard carrier material and different LSR systems were chosen as soft component. The chosen thermoplastics differed regarding their structure (semi-crystalline and amorphous) as well as in their functional groups. As liquid silicone rubber two different types were chosen. These LSR systems differed in the used adhesion promoter which is needed for the adhesion to the thermoplastic. The focus of this scientific work was on the LSR with a food compatible adhesion promoter.

The cross-linking degree of the LSR directly influences the adhesion of the LSR on the thermoplastic. By increasing the cross-linking degree, the adhesion between the two components can be enhanced, although the cross-linking temperature has a stronger impact than the cross-linking time.

Furthermore, the functional groups of the thermoplastic have more impact compared to the structure of the thermoplastic. The stronger impact of the functional groups can be observed because the adhesion between the liquid silicone rubber and thermoplastic is based on covalent bindings and is therefore chemical driven. A strong adhesion between a polyolefine (cyclic olefin copolymer) and liquid silicone rubber can be achieved as a result from surface treatment that influences the functional groups on the surface of the polyolefine and generate a good adhesion.

As last result the warm storage of the combinations had also a clear influence on the adhesion. , With raising temperature (60 °C and 120 °C) the adhesion decreases. With raising storage time (four month) the adhesion between the LSR and the thermoplastic decreases at room temperature

Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt für die Übernahme des Erstgutachtens und Prof. Dr. Hans-Peter Heim für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Als nächstes möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt für die Betreuung meiner Arbeit während meiner Zeit bei der Neue Materialien Bayreuth GmbH bedanken und ebenso für die Möglichkeit während meiner Zeit bei der Neue Materialien Bayreuth GmbH die verschiedensten Themenbereiche im Spritzgießen bearbeiten zu können.

Die Arbeit entstand im Wesentlichen während des Projekts „SILEFIN“, so dass ich mich beim Projektträger in Jülich (Programm Neue Werkstoffe in Bayern, Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft, Landesentwicklung und Energie) sowie meinem Kooperationspartner Raumedic AG bedanken möchte. Die Zusammenarbeit während des Projekts hat mir sehr viel Spaß gemacht und die Zusammenarbeit war immer sehr kooperativ und diskussionsreich.

Als nächstes gilt mein Dank meinen ehemaligen Kollegen bei der Neue Materialien Bayreuth GmbH und dem Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe. Allen voran möchte ich mich hier zunächst bei den Technikern Andreas Popp und Jörg Müller für die Unterstützung während der Spritzgießversuche sowie Ute Kuhn, Andreas Mainz und Marko Weniger bei der Durchführung der mechanischen, thermischen und rheologischen Untersuchungen bedanken. Ebenso möchte ich mich bei Anne Lang für die Hilfestellungen bei den Untersuchungen mittels REM bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Thomas Neumeyer, der mir auf den letzten Metern der Arbeit mit fachlichen Diskussionen sehr weitergeholfen und meine Arbeit Korrektur gelesen hat.

Ein besonderer Dank geht an meine Studenten, ohne die die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Allen voran möchte ich mich hier bei Nicole Sommer bedanken, die mich nicht nur fachlich unterstützt hat, sondern auch moralisch und immer die richtigen Worte wusste. Des Weiteren gilt mein Dank Dominik Weiß, Benedikt Höll, Katharina Eller, Svenja Marl, Kevin Winter, Fabian Hübner, Lars Helmlinger, Katharina Jörg und Christian Bethke.

Als letztes möchte ich den Personen danken, ohne die die vorliegende Arbeit niemals möglich gewesen wäre: meinen Eltern. Danke für eure stetige Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion, die aufbauenden Worte und euren Rückhalt. Außerdem möchte ich meinem Mann Sascha dafür danken, dass er mir immer den Rücken freigehalten hat und Verständnis für mein Ziel gezeigt hat. Ein letzter Dank gilt meinen Kindern Katharina und Matteo, die mir immer die notwendige Ablenkung geschenkt haben.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Short Summary	III
Danksagung	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Wiederkehrende Abkürzungen	VII
Formelzeichen	IX
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Der Werkstoff „Silikon“.....	3
2.1.1 Aufbau von Silikon und dessen Einteilung.....	3
2.1.2 Silikonelastomere und im speziellen Flüssigsilikon.....	7
2.1.3 Verarbeitung von Flüssigsilikonkautschuk.....	11
2.1.4 Zusammenfassung des Stands der Technik des Werkstoffs „Silikon“.....	16
2.2 Thermoplaste.....	16
2.2.1 Aufbau und Einteilung von Thermoplasten.....	16
2.2.2 Werkstoffauswahl für diese Arbeit.....	19
2.3 Hart-Weich-Verbunde.....	20
2.3.1 Entwicklung von Hart-Weich-Verbunden über die letzten Jahre.....	20
2.3.2 Herstellungsverfahren von Hart-Weich-Verbunden.....	23
2.3.3 Haftungsmechanismen bei Hart-Weich-Verbunden.....	26
2.3.4 Spritzgegossene Hart-Weich-Verbunde aus Flüssigsilikon und Thermoplasten.....	30
2.3.5 Zusammenfassung des Stands der Technik von Hart-Weich-Verbunden.....	45
3 Motivation, Zielsetzung und Struktur der Arbeit	47
4 Materialien	51
4.1.1 Flüssigsilikon.....	51
4.1.2 Teilkristalline und amorphe Thermoplaste.....	52
5 Experimentelle Durchführung	53
5.1 Herstellung der Proben.....	53
5.1.1 Herstellung der Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde.....	53
5.1.2 Herstellung der Silikonzugstäbe.....	60
5.1.3 Herstellung der DMA-Probekörper.....	61
5.2 Untersuchungsmethoden.....	62
5.2.1 Thermische und rheologische Analysemethoden.....	62

5.2.2	Chemisch-Physikalische Analysemethoden.....	63
5.2.3	Mechanische Prüfungen	64
5.2.4	Weitere Analysemethoden	66
6	Das Flüssigsilikon im Hart-Weich-Verbund.....	69
6.1	Vernetzung und Vernetzungsgrad eines Flüssigsilikons	69
6.2	Vergleich der beiden Flüssigsilikone Elastosil®LR 3071/50 und Elastosil®LR 3070/50.....	76
7	Die Grenzfläche des Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunds	80
7.1	Der Einfluss von funktionellen Gruppen auf die Haftung zwischen Flüssigsilikon und Thermoplast.....	80
7.2	Einfluss von Spritzgießparametern auf die Haftung	84
7.3	Korrelation zwischen Vernetzungsgrad und Schälwiderstand.....	88
7.4	Einfluss von Umwelteinflüssen bzw. einer Lagerung auf die Haftung	94
7.4.1	Lagerung von Flüssigsilikon-Bauteilen.....	94
7.4.2	Thermoplast	100
7.4.3	Verbund aus PBT und Flüssigsilikon	102
8	Neuartige Verbunde aus COC und Flüssigsilikon	105
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	112
10	Literaturverzeichnis	117
Anhang.....	126
Lebenslauf.....	129
Publikation.....	130

Wiederkehrende Abkürzungen

2F	Zweifارben
2K	Zweikomponenten
3F	Dreifarben
3D	dreidimensional
3K	Dreikomponenten
ABS	Acryl-Butadien-Styrol
ACM	Polyacrylat
APTES	2-Aminopropyltriethoxysilan
CH ₃ Cl	Methylchlorid
Cu	Kupfer
COC	cyclisches Olefin-Copolymer
ECO	Epichlorhydrin
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
D	Difunktionelle, lineare Struktureinheit in Ketten
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
F	Fluoralkylgruppen
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie
GPTMS	Glycidoxypropyltrimethoxysilan
HTV	hochtemperaturvernetzend
K&K	Kautschuk & Kunststoff
LSR	Liquid Silicone Rubber, Flüssigsilikon
M	Monofunktionelle Struktureinheit am Kettenende bzw. Methylgruppe
MF	Mehrfarben
MAH	Maleinsäureanhydrid
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
O	Sauerstoff
OWRK	Owens, Wendt, Rabel und Kaelble Methode
PA	Polyamid

PBT	Polybutylenterephthalat
P	Phenylgruppe
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydiorganosiloxan
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylsulfid
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
Q	Tetrafunktionelle Struktureinheit
R	Rest
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RTV	raumtemperaturvernetzend
SBR	Styrolbutadienkautschuk
Si	Silizium
T	Trifunktionelle Struktureinheit
TC90	Zeitpunkt, an dem das Silikon zu 90 % vernetzt ist
TMSPMA	3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat
TPE	Thermoplastische(s) Elastomer(e)
UV	Ultraviolett
V	Vinylgruppe

Formelzeichen

α	Kristallisationsgrad
b	Breite des Silikons
$c(t)$	Vernetzungsgrad zum Zeitpunkt t
δ	Dichte eines Stoffes
γ_L	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit
γ_S	Oberflächenspannung einer festen und homogenen Oberfläche
γ_{SL}	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit
ΔH	Schmelzenthalpie eines Materials
ΔH_0	Schmelzenthalpie eines zu 100 % kristallinen Materials
ΔM	Drehmoment
ΔM_{min}	minimales Drehmoment
ΔM_{max}	maximales Drehmoment
<i>E-Modul</i>	Elastizitätsmodul
F_{mittel}	über Traversenweg gemittelte Schälkraft
$M(t)$	Drehmoment zum Zeitpunkt t
M_{max}	maximales Drehmoment
Θ	Kontaktwinkel einer Flüssigkeit und einem Festkörper
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelzübergangstemperatur
W_a	Adhäsionsarbeit
W_S	Schälwiderstand

1 Einleitung

Seitdem es Leben auf der Erde gibt, existieren die Verbundwerkstoffe. So ist es nicht verwunderlich, dass sich die Kunststoffbranche oftmals die Natur als Vorbild nimmt, da sich der strukturelle Aufbau von vielen Verbundwerkstoffen in Bäumen oder den meisten Pflanzen wiederfindet. So dienen unter anderem die Fasern in den Stielen und auch den Baumstämmen für die nötige Festigkeit und Stabilität der Pflanzen. Als eine Art Verbundwerkstoff kann auch der menschliche und tierische Aufbau in Form von Knochen und Muskeln gezählt werden [1]. So repräsentieren die Knochen die Fasern und die Muskeln die Matrix.

Die Vorteile, die sich aus einer verstärkenden Phase und der schützenden Matrix ergeben, zeigen sich nicht nur als Vorbilder in der Natur, sondern weisen auch im Hinblick auf die Verwendung von Kunststoffen eine lange Geschichte auf. So fanden die Urzeitmenschen, inspiriert vom Nestbau der Insekten und Vögel, das Baumharz als Klebwerkstoff und konnten so vor rund 10.000 Jahren Verzierungen auf den Schädel kleben und dichteten ebenfalls Behälter mit dem Baumharz ab. Rund 8.000 Jahre später nutzen die Chinesen den Saft des Lackbaums für solche Klebearbeiten. Doch nicht nur die Harze wurden sehr früh entdeckt. Es gab auch erste Berührungen mit elastomeren Materialien. So wurde im Jahr 1.500 v. Chr. der Kautschuk, welcher aus dem Saft des Kautschukbaums gewonnen wird, von den spanischen Seefahrern nach Europa gebracht. Dieser Kautschuk weckte ebenfalls bei Charles Goodyear Interesse. Im Jahr 1841 entdeckte Goodyear per Zufall die Vernetzbarkeit des Kautschuks, welche aus heutiger Sicht einen Meilenstein der Kunststoffgeschichte [2] darstellt. Nach diesem Fund entwickelten sich die elastomeren Produkte stets weiter und es kamen neben dem Naturkautschuk auch synthetisierte Elastomere hinzu. Neben den thermoplastischen Elastomeren, zählt auch der Silikonkautschuk zu dieser Elastomergruppe.

Das Silikon wurde im Jahr 1940 von dem deutschen Chemiker Richard Müller und dem US-amerikanischen Chemiker Eugene G. Rochow entdeckt. Richard Müller schilderte seine Entdeckung wie folgt:

„Allerdings war diese Entdeckung eher ein Zufallsprodukt. Ich hatte im Jahr 1932 die Idee, einen künstlichen Nebel zu erfinden, um ganze Städte damit einzuhüllen, falls es jemals wieder einen Krieg geben würde. Damals gab es ja noch keinen Radar. Doch heraus kam immer nur ein schneeweißes Gas. Nach jahrelangen Versuchen – inzwischen schrieben wir das Jahr 1941 – führte ich die Untersuchungen in eine andere Richtung fort. Da entdeckte ich schließlich eine zähe weiße Masse – das Silikon.“

Durch die Forschungen der beiden Chemiker konnten großtechnisch Methylchlorsilane hergestellt werden. Diese gelten als wichtige Vorprodukte zur Silikonherstellung. Die Synthese der Methylchlorsilane ist heute auch als Müller-Rochow-Synthese bekannt [3, 4]. Im Jahr 1940 wurden die Silikone aufgrund der militärischen Nutzung weiter untersucht. Aus diesem Grund war eines der ersten Silikonprodukte eine Paste, die wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften zum Schutz elektrischer Zündanlagen im Flugzeugbau eingesetzt wurde. Die Paste wurde von der amerikanischen Firma Dow Corning (Michigan, Amerika) hergestellt, die heute zu einem der größten Silikonhersteller zählt [5]. Doch nicht nur in Amerika wurde das Silikon erforscht. Im Jahr 1947 begann die Firma Wacker AG (München) ihre ersten Forschungen auf diesem Gebiet. Jedoch war es dank Dr. Siegfried Nitzsche und dessen Mitarbeitern möglich im Jahr 1949 einen Silanofen, welcher für die Silansynthese mit den eigenen Rohstoffen von der Firma Wacker AG bestückt wurde, in Betrieb zu nehmen. Anfang der 50er Jahre wurde intensiver mit den Silikonelastomeren geforscht und es begannen die Arbeiten an den hochtemperaturvernetzenden Silikonkautschuken. Ein Jahr später wurden dann die raumtemperaturvernetzenden Silikonprodukte eingeführt. Flüssigsilikonkautschuk, auch liquid silicone rubber genannte, gibt es seit 1970.

Obwohl die Geschichte des Kautschuks, wie bereits erwähnt, weit zurückreicht, dauerte es bis ins Jahr 2000 als erste Verbunde aus Thermoplast und Flüssigsilikon u.a. im Zweikomponentenspritzgießen entstanden sind. Obwohl bei der Herstellung solcher Verbunde unter anderem die Prozessführung und die Werkzeuggestaltung im Vergleich zu anderen Weichkomponenten, wie zum Beispiel thermoplastischen Elastomeren (TPE), aufwendiger ist, stellt das Flüssigsilikon unter anderem mit seiner breiten Temperatureinsatzbeständigkeit und der geringen Zykluszeit eine sehr gute Alternative dar. In Tabelle 1 sind ausgewählte Eigenschaften von TPEs und Flüssigsilikon zusammengefasst.

Tabelle 1 Vergleich verschiedener Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers auf Styrolbasis und Flüssigsilikon bei einer Shorehärte von 60 A [6].

Eigenschaft	TPS-SIBS	Flüssigsilikon
Reißfestigkeit (MPa)	9	9,1
Reißdehnung (%)	58 %	460
DVR (%) bei 22h und 150 °C	-	32
Temperatureinsatzbereich (°C)	ca. – 50 bis 125 ohne Belastung	ca. – 50 bis 180

2 Stand der Technik

2.1 Der Werkstoff „Silikon“

2.1.1 Aufbau von Silikon und dessen Einteilung

Der Begriff Silikon ist eine technische Bezeichnung für die Stoffklasse der Polysiloxane [6]. Der Name leitet sich ursprünglich aus dem englischen Begriff *silicone ketone* ab [6]. Bei Silikonen sind die Siliziumatome über Sauerstoffatome verbunden, so dass das Grundgerüst Si-O-Si-Bindungen bilden. Weiterhin kann das Siliziumatom einen oder mehrere organische Substituenten (siehe Abbildung 1) enthalten. Aus diesem Grund nehmen die Silikone eine Zwischenstellung zwischen den anorganischen Silikaten und den organischen Polymeren ein [6]. Je nach Substituent tendieren die Silikone in Richtung der unpolaren (Substituent: Methylgruppen) oder polaren Substanzen (z. B. Carboxylgruppe).

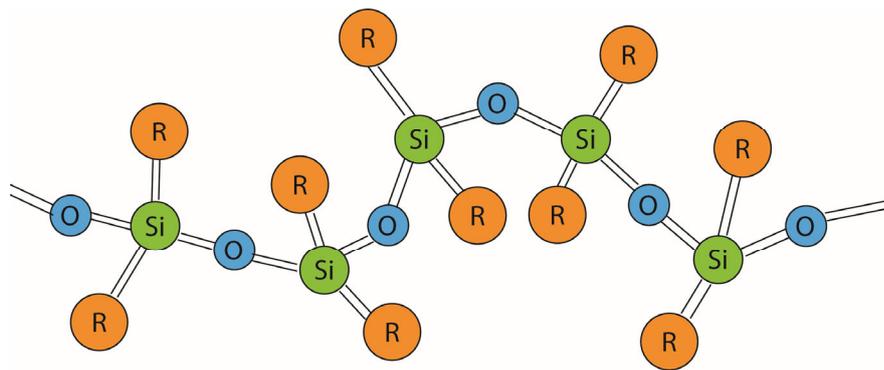


Abbildung 1 Grafische Darstellung des Grundgerüsts von Silikonen.

Generell kann das vierwertige Silizium keinen, einen, zwei oder auch drei organische Substituenten tragen, wobei die Methylgruppen die praktisch bedeutendste Gruppe bildet. Es sind aber auch Phenyl-, Vinyl- sowie Fluoralkylgruppen aber auch Wasserstoff als organische Substituenten möglich. In Tabelle 2 sind die verschiedenen Struktureinheiten des Silikons und in Abbildung 2 die verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten zusammengefasst [6]. Die unterschiedlichen Struktureinheiten der Silikone können miteinander kombiniert werden, so dass sich auf Basis von der Chemie der Silikone eine große Vielfalt der Molekülstrukturen ergibt. Bei einem Aufbau aus difunktionellen D-Einheiten werden lineare Polysiloxane erhalten, die das Grundgerüst für Silikonöle und Silikonelastomere bilden. Weiterhin können auch cyclische Siloxane aus D-Einheiten aufgebaut werden. Bei einem Aufbau aus T- und Q-Einheiten ergeben sich Silikonharze mit hochverzweigten Netzwerkstrukturen. Um verzweigte Polysiloxane zu generieren, werden M-, D- und T-Einheiten verwendet.

Tabelle 2 Mono-, di-, tri- bzw. tetrafunktionelle Struktureinheiten der Silikone [6].

Chemische Struktur	Symbol	Funktion
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	M	Monofunktionelle Struktureinheit am Kettenende
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	D	Difunktionelle, lineare Struktureinheit in Ketten
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	T	Trifunktionelle Struktureinheit, die Verzweigungen in drei Raumrichtungen bildet
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	Q	Tetrafunktionelle Struktureinheit, die Verzweigungen in vier Raumrichtungen bildet

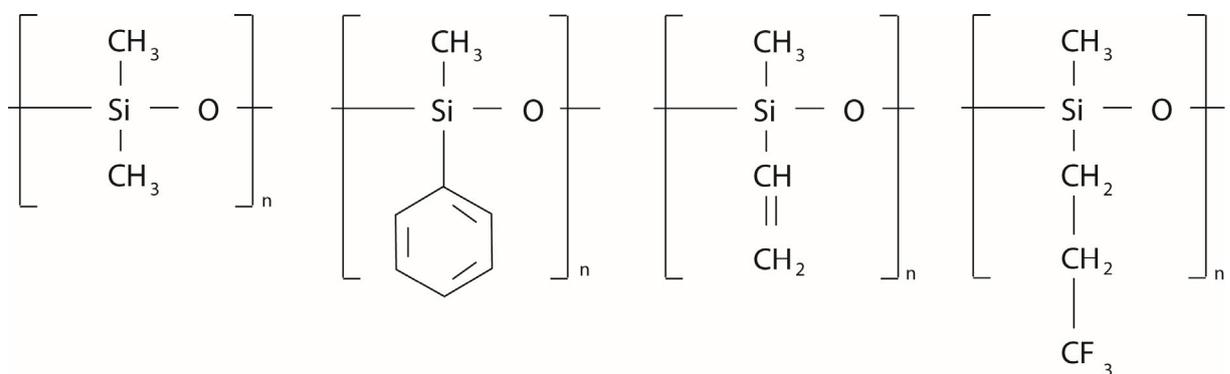


Abbildung 2 Chemische Struktur von Polysiloxanen mit unterschiedlichen Substituenten [7].

Die Herstellung der Silikone beginnt mit der Gewinnung des Metalls Silizium aus Quarzsand. Silizium ist ein klassisches Halbmetall und weist daher sowohl die Eigenschaften von Metallen als auch von Nichtmetallen auf. Im nächsten Schritt reagiert das Silizium mit Methylchlorid bei Temperaturen von 250 °C bis 300 °C und dem Vorhandensein eines Kupferkatalysators zu einem Gemisch aus verschiedenen Methylchlorosilanen (siehe Abbildung 3). Durch eine fraktionelle Destillation wird das Gemisch im Anschluss aufgetrennt.

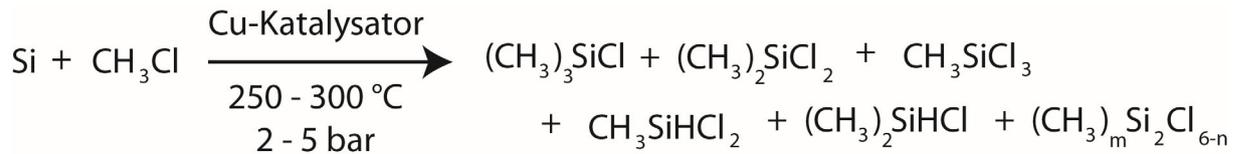


Abbildung 3 Ablauf der Müller-Rochow-Synthese.

Der genaue Ablauf der Silikonherstellung ist in Abbildung 4 schematisch veranschaulicht.

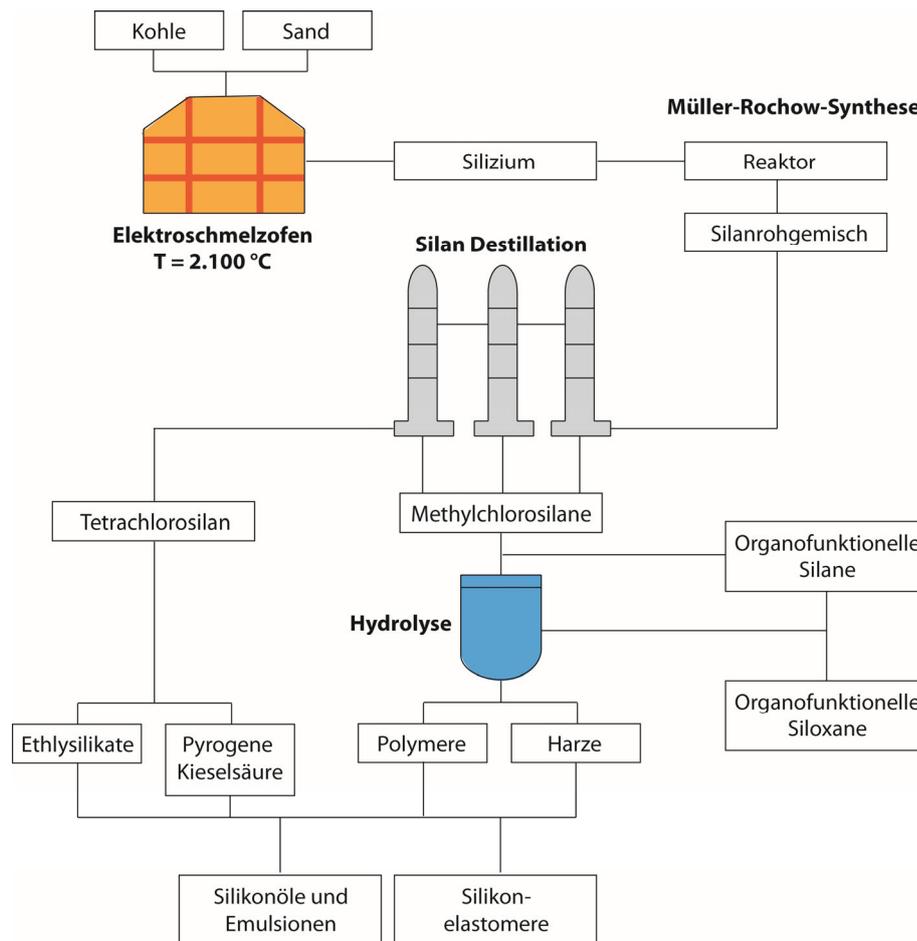


Abbildung 4 Schematische Darstellung des Herstellungswegs der verschiedenen Silikonprodukte [8].

Wie aus Abbildung 4 hervorgeht werden die Silikone in Silikonöle und Emulsionen, sowie Silikonelastomere unterteilt. Neben diesen Produktklasse gibt es noch die so genannten Silikonharze. Die unterschiedlichen Produktklassen unterscheiden sich, wie bereits erwähnt, hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus. In Abbildung 5 ist ein Vergleich der Struktur zwischen einem Silikonelastomer und einem Silikonharz exemplarisch dargestellt. Während Silikonharze räumlich vernetzte Polysiloxane mit einem anorganischen Grundgerüst aus Silizium- und Sauerstoffatomen bilden, liegen bei Silikonölen Organopolysiloxane mit einer linearen Struktur und somit kettenförmige Polymere vor. In der vorliegenden Arbeit findet ein Silikonelastomer seine Anwendung, so dass im nächsten Kapitel näher auf die Gruppe der Silikonelastomere eingegangen wird.

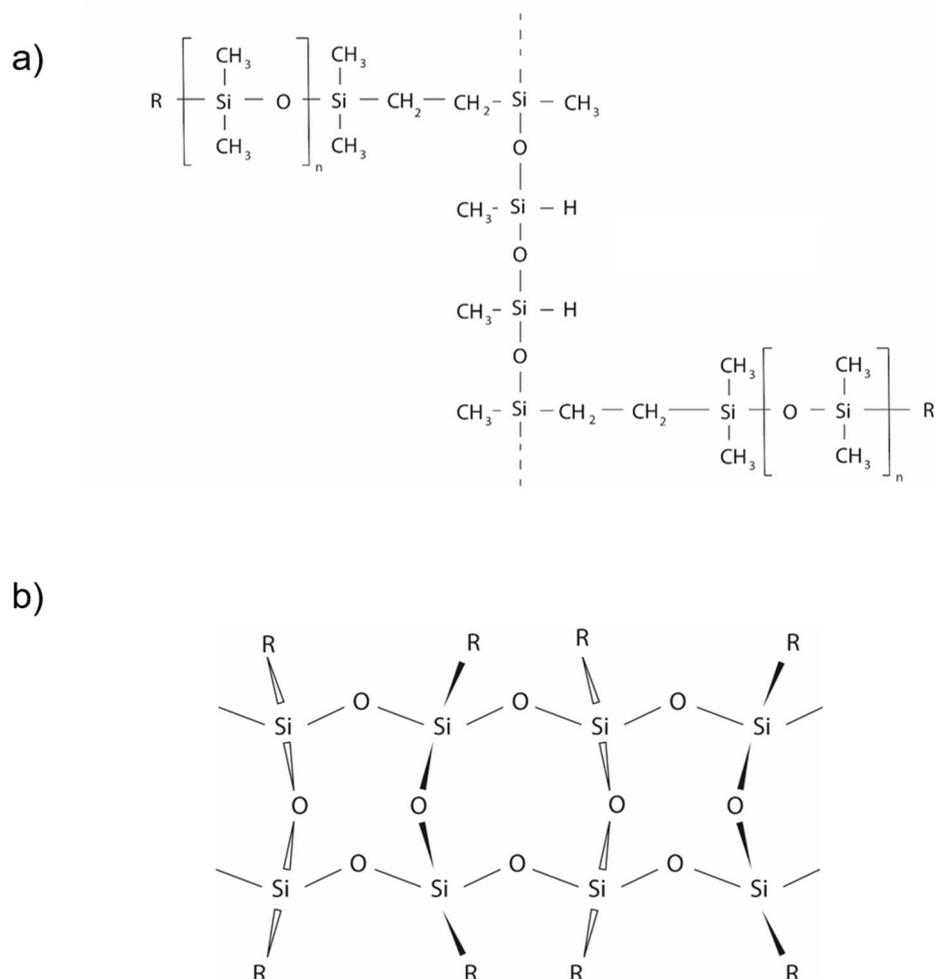


Abbildung 5 Struktureller Unterschied zwischen einem a) Silikonelastomer und einem b) Silikonharz.

2.1.2 Silikonelastomere und im speziellen Flüssigsilikon

Silikonkautschuk bzw. Silikonelastomere zählen zu den synthetischen Polymeren und bestehen aus Polydiorganosiloxanen (PDMS) [6, 9 – 11]. Das Grundgerüst sind alternierende Silizium- und Sauerstoffatome, die durch eine Vernetzung ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Das Polydiorganosiloxan kann unterschiedlich funktionalisiert sein. So kommen als organische Seitengruppen Methyl-, Vinyl-, Phenylgruppen oder auch fluorhaltige Verbindungen zum Einsatz [6, 11, 12]. In Abbildung 5 ist die chemische Strukturformel von PDMS und die eines Vinylmethylsiloxan dargestellt.

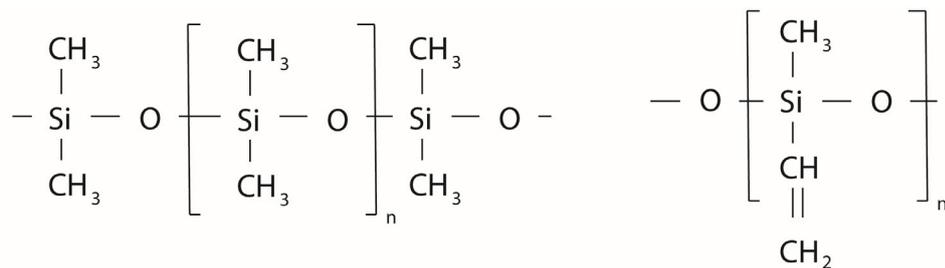


Abbildung 6 Die chemischen Strukturformeln von Polydimethylsiloxanen (links) und eines Polyvinylmethylsiloxanes (rechts).

Neben PDMS enthält Silikonkautschuk außerdem Füllstoffe, wie pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Quarzmehl oder Kreide [6, 11]. Für die Vernetzung werden außerdem ein Vernetzer (i.d.R. SiH-funktionelle Oligosiloxane im molaren Überschuss im RTV- und LSR-Bereich; molares Verhältnis von SiH zu vinylfunktionellen Polysiloxanen 1,5 – 2,0) und ein Katalysator (Platin oder Peroxid) benötigt. Bei der Verwendung eines Platinkatalysators reichen bereits Mengen von unter 20 ppm aus, um eine Additionsreaktion mit hoher Vernetzungsgeschwindigkeit zu erzielen [6, 13]. Durch weitere Additive können die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften gezielt eingestellt werden. Zu diesen Additiven zählen unter anderem Weichmacher, Stabilisatoren, Farbpigmente oder auch Flammschutzmittel [6, 11, 14]. Je nach Katalysator findet eine peroxid-induzierte radikalische Vernetzung bei Temperaturen oberhalb von 370 K, eine platinkatalysierte Additionsreaktion zwischen dem SiH-funktionellen Oligosiloxan und dem Si-Vinyl-funktionalisierten PDMS oder eine Kondensationsreaktion zwischen SiOH-Gruppen und/oder hydrolysierbaren SiX-Gruppen statt [6, 11]. In Abbildung 7 und Abbildung 9 sind die verschiedenen Vernetzungsprinzipien anhand von Beispielen veranschaulicht.

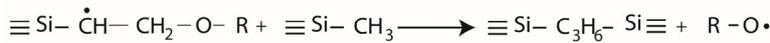
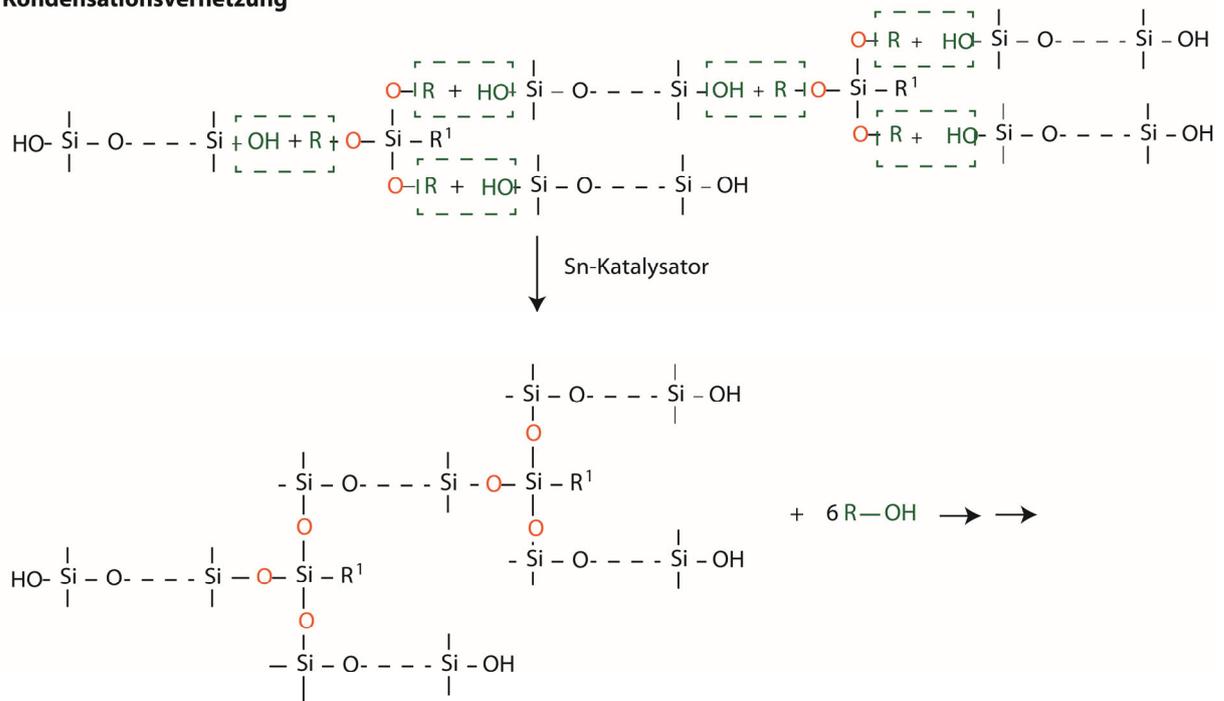
Peroxid-induzierte radikalische Vernetzung**Kondensationsvernetzung**

Abbildung 7 Prinzip der Netzwirkbildung über eine peroxid-induzierte radikalische Vernetzung eines VMQ-Copolymers und eines vinylspezifischen Peroxids, sowie eine Kondensationsvernetzung über einen Sn-Katalysator [6].

Eine letzte Möglichkeit bietet die Verwendung eines UV-Katalysators, so dass die Vernetzung des hochtemperaturvernetzenden Flüssigsilikons hier erst durch das Einwirken von UV-Strahlung (250 – 350 nm) induziert wird [15, 16].

Generell lässt sich Silikonkautschuk nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie Vernetzungstemperatur, Vernetzungsart und Konsistenz der unvernetzten Silikonmasse unterscheiden. Somit ergeben sich in der Literatur zwei Hauptgruppen: hochtemperaturvernetzende (HTV), bei denen die Vernetzung in der Produktion typischerweise ab 170 °C abläuft, und raumtemperaturvernetzende (RTV) Systeme, bei denen die Vernetzung bereits bei 20 – 25 °C startet [6, 17, 18]. In Abbildung 8 ist die Unterteilung des Silikonkautschuks genau dargestellt.

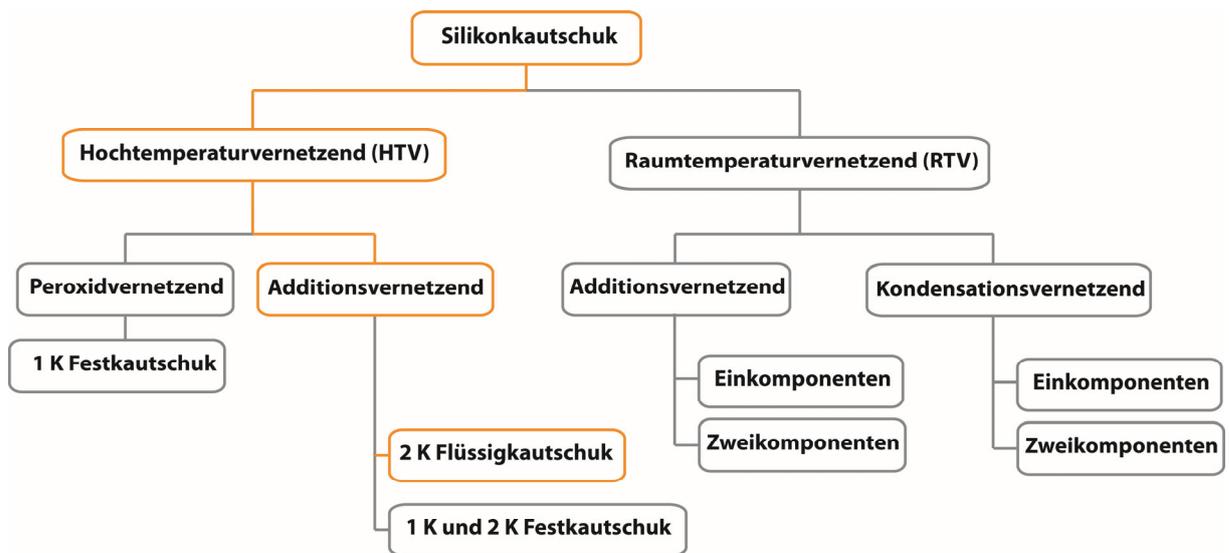


Abbildung 8 Die Einteilung von Silikonkautschuk nach seiner Vernetzungstemperatur, Vernetzungsart und Konsistenz der unvernetzten Siliconmasse [6, 17].

Zu den hochtemperaturvernetzenden Systemen zählen der weichpastöse Festkautschuk sowie der gießbare bis pastöse Flüssigsilikonkautschuk. In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus aufgrund seiner besonderen Eigenschaften und der Verarbeitungsmöglichkeit mittels des Spritzgießprozesses auf dem HTV-additionsvernetzenden Flüssigsilikon. Aus diesem Grund wird im Folgenden näher auf dieses eingegangen. Flüssigsilikon ist ein Zweikomponentensystem, welches aus einer Komponente A (z. B. vinylfunktionelles Polysiloxan) und einer Komponente B (z. B. vinylfunktionelles Polysiloxan) besteht [18]. Während die Komponente A den für die Vernetzung benötigten Platinkatalysator enthält, beinhaltet die Komponente B den Vernetzer sowie einen Inhibitor (z. B. Alkinole: Ethinylcyclohexanol), um nach dem Vermischen der Komponenten eine ausreichend lange Verarbeitbarkeit bei Raumtemperatur zu gewährleisten [6]. Die beiden Komponenten werden über einen statischen Mischer im Verhältnis von 1:1 gemischt, wobei die Additionsvernetzung über den Platinkatalysator thermisch initiiert wird (Hydrosilylierung). Der Ablauf der Hydrosilylierung ist in Abbildung 8 dargestellt. Komponente A und Komponente B sind hier ein vinylendgruppenbasiertes Polydimethylsiloxan. Dieses wird vorzugsweise eingesetzt, um die elastomeren Eigenschaften, die sich durch die Vernetzungsdichte beeinflussen lassen, im Vergleich zu denen von HTV-Vulkanisaten zu verbessern [6]. Die vinylendgruppenbasierte Polydimethylsiloxane werden über einen Vernetzer, der in der Regel ein so genannter Kammvernetzer (enthalten in Komponente B) ist, miteinander verknüpft [6, 11, 14].



Abbildung 10 Anwendungsspektrum der Silikonelastomere in den verschiedenen Bereichen [Bildquellen im Anhang A 1 enthalten].

2.1.3 Verarbeitung von Flüssigsilikonkautschuk

Die Verarbeitung von Flüssigsilikon über das Spritzgießverfahren (Liquid Injection Molding – LIM, siehe Abbildung 11) unterscheidet sich vom klassischen Thermoplastspritzgießen. Bei Thermoplasten wird das rieselfähige Kunststoffgranulat über einen Trichter in die Plastifiziereinheit eingefüllt. Dabei fällt das Granulat direkt in die Gänge der sich drehende Schnecke. Die Schnecke fördert das Granulat bzw. die Formmasse durch die von außen beheizten Zylinderzonen [20]. Das Polymer wird somit durch den Wärmeübergang von Zylinderwand zur Formmasse und durch Scherwärme zwischen Zylinderwand und Schnecke aufgeschmolzen. Bei amorphen Thermoplasten ist eine Erwärmung oberhalb der Glasübergangstemperatur und bei teilkristallinen Polymeren eine oberhalb der Kristallitschmelzetemperatur notwendig, damit eine Beweglichkeit der verhakten und verschlachten Makromoleküle möglich ist. An der Schneckenspitze sollte das Material vollständig in den Schmelzzustand übergegangen sein. Während des Fördervorgangs der Polymer-schmelze baut sich in der Schnecke der so genannte Staudruck auf, der die Schnecke nach hinten bewegt [20]. Damit sich der Staudruck möglichst gleichmäßig und schnell aufbauen kann, wird der Schneckenkanal rückwärts über die Rückstromsperre abgeschlossen. Nach einem zuvor definierten Weg stellt die Spritzgießmaschine die Förderung ein und das vor der Schneckenspitze gesammelte Schmelzmaterial wird in die Hohlräume des Werkzeugs gespritzt. Die Verbindung von Spritzgießmaschine zu Werkzeug bildet die Düse.

Beim Flüssigsilikon hingegen werden die pastösen und pumpbaren (Viskositäten zwischen 5 und 100 Pas) Komponenten A und B direkt aus ihren Liefergebinden (20-L-Hobbocks oder 200-L-Fässer) gepumpt [6, 20]. Das Fördern der beiden Komponenten übernimmt eine 2-Komponenten-Dosieranlage. An dieser wird ebenfalls das gewünschte Mischungsverhältnis eingestellt, wobei in der Regel ein Mischverhältnis von 1:1 genutzt wird. Weiterhin besteht die Möglichkeit über die Dosiereinheit Additive, wie Farbstoffe, zu zugeben. Somit kann der Verarbeiter die Werkstoffeigenschaften selbst noch beeinflussen. Neben den Standardprodukten bieten die Rohstoffhersteller jedoch bereits Sondertypen an, die zum Beispiel schwer entflammbar, wärme- und medienbeständig oder auch elektrisch leitfähig sind [20]. Dies erleichtert die Verarbeitung, da keine zusätzlichen Dosierungen der Additive beachtet werden müssen. Das Vermischen der Komponenten übernimmt im nächsten Schritt ein statischer oder auch ein dynamischer Mischer, wobei der Statikmischer häufiger vertreten ist, da dieser für pastöse Medien geeignet ist und keine Reinigungsprozesse zwischen den unterschiedlichen Materialien notwendig sind [21]. Weiterhin ist der statische Mischer kostengünstiger und weist einen geringen Platz- sowie Gewichtsbedarf auf [21]. Der Statikmischer ist der Spritzgießmaschine vorgeschaltet. Sowohl der Mischer als auch die Spritzgießmaschine selbst sind auf ca. 20 °C temperiert, damit ein vorzeitiges Vernetzen der Silikonmasse verhindert wird. Vom Statikmischer gelangt die vernetzungsfähige Masse dann in die Spritzgießmaschine. Die verwendete Einspritzeinheit ist eine auf die niedrigen Viskositäten des Flüssigsilikon ausgelegte Förderschnecke mit Rückstromsperre [6]. Mit einem Druck von 50 bis 100 MPa wird die Mischung in ein beheiztes Werkzeug (> 120 °C) gespritzt. Bei den Werkzeugen handelt es sich um Kaltkanalwerkzeuge, damit ein Vernetzen im Einspritzkanal verhindert wird. Da das Werkzeug jedoch temperiert ist, vernetzt ein kleiner Anteil des Silikons als so genannter Pfropfen am Anguss je nach Einspritzvorrichtung. Im darauffolgenden Formteil kann der Pfropfen ohne eine Beeinträchtigung des Produkts mit eingearbeitet werden. Im Werkzeug findet aufgrund der hohen Temperatur dann die Vernetzung des Silikons statt, wobei die Viskosität der Formmasse zwischen 100 – 8.000 Pas beträgt [6]. Dabei läuft die Vulkanisation umso schneller ab, je höher die Vernetzungstemperatur ist [22]. Die Vernetzungsdauer von Standardflüssigsilikon (General Purpose Grades; ohne spezielle Additive, wie Flammenschutzmittel, Haftvermittlern oder ähnliches) liegt für eine Vernetzungstemperatur von 180 °C bei ca. 5 – 7 Sekunden pro Millimeter Wanddicke des Silikonbauteils [14, 17].

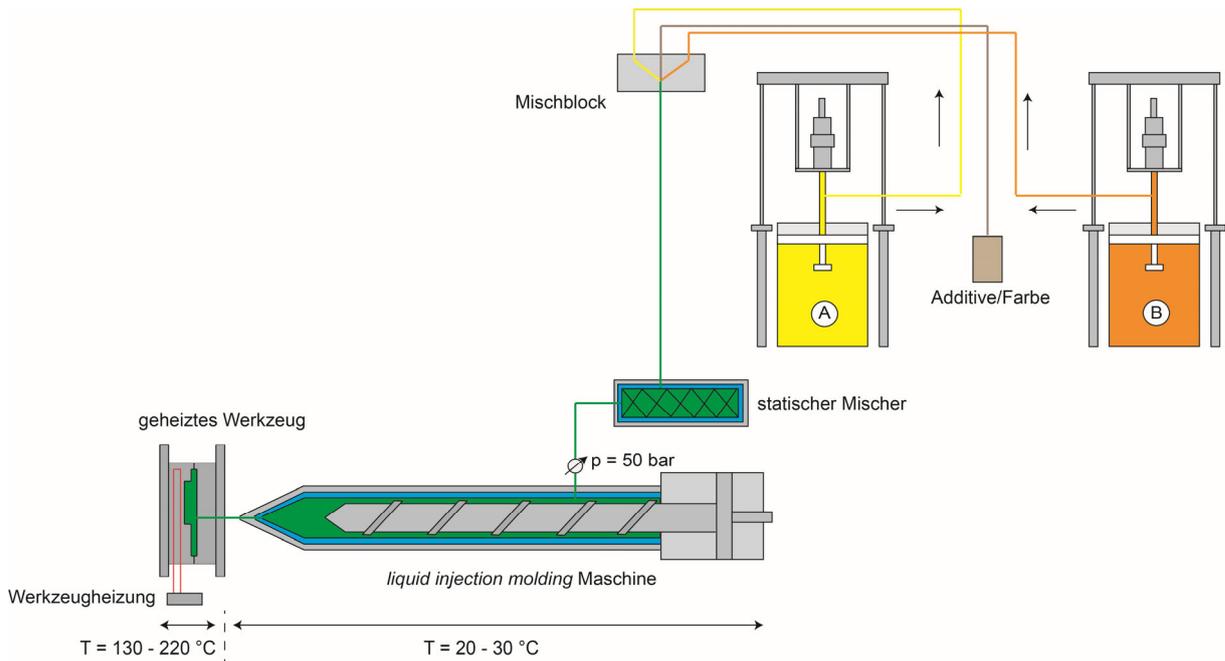


Abbildung 11 Schematische Darstellung des Liquid Injection Molding Prozesses (nicht maßstabsgetreu).

Wie bereits erwähnt verändert sich während der Verarbeitung die Viskosität und der Vernetzungsgrad in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Zeit und Schergeschwindigkeit [18]. Es können Schergeschwindigkeiten von bis zu 10^4 s^{-1} erreicht werden [6, 18], wodurch die LSR-Masse das Fließverhalten von niedrigviskosen Flüssigkeiten mit einer Viskosität von 10 Pas annimmt. Durch die niedrige Viskosität kann das Werkzeug in der Regel innerhalb weniger Sekunden befüllt werden und es sind Zykluszeiten im Bereich von 15 – 60 s möglich [6]. Durch die zunehmende Vernetzung im Werkzeug steigt die Viskosität am Ende wieder an, so dass ein Festkörper erhalten wird. Der qualitative Verlauf von Viskosität und Vernetzungsgrad ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt.

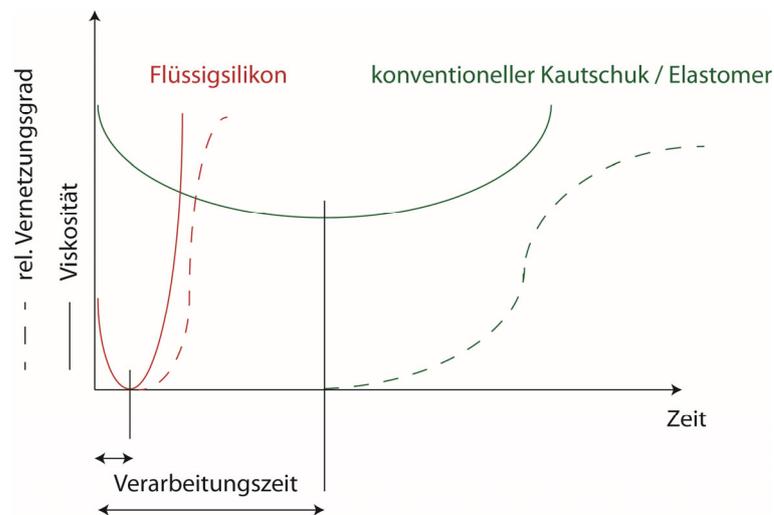


Abbildung 12 Qualitativer Verlauf von Viskosität und Vernetzungsgrad über die Zeit [18].

Es beschäftigen sich bereits mehrere Arbeitsgruppen mit der Vernetzung des Flüssigsilikons, wobei hierbei auch die auf die Vernetzung wirkenden Einflüsse, wie zum Beispiel Spritzgießparameter oder die Zusammensetzungen des Flüssigsilikons, identifiziert und aufgeklärt wurden [18, 23 – 25].

So untersuchte Henze in seiner Dissertation das Fließ-, Vernetzungs- und pVT-Verhalten von verschiedenen Flüssigsilikonemittels Platte-Platte-, sowie Kapillarrheometer- und DSC-Messungen und korrelierte die Ergebnisse mit mathematischen Modellen [18]. Neben der Materialcharakterisierung beschäftigte Henze sich ebenfalls mit dem Spritzgießen von Flüssigsilikon und den Einfluss von Prozessparametern (Dosiervolumen, Einspritzgeschwindigkeit, Werkzeugtemperatur und Heizzeit) auf die mechanischen Formteileigenschaften. Da in der vorliegenden Arbeit der Einfluss der Vernetzungstemperatur (Werkzeugtemperatur) und der Vernetzungszeit untersucht wird, um eine Korrelation der Vernetzung zur Haftung zwischen einem Flüssigsilikon und einem Thermoplast zu betrachten, werden die erzielten Ergebnisse von Henze hier näher erläutert. Henze konnte ermitteln, dass die Werkzeugtemperatur einen großen Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften des Formteils zeigt. Für technische Anwendungen sind eine Vielzahl von viskoelastischen Eigenschaften von Bedeutung. Dazu zählen laut Henze der Druckverformungsrest, aber auch die statische Federkonstante oder dynamische Kennwerte. Da jedoch in der Regel die normgerechte Prüfung dieser Parameter sehr aufwendig ist und spezielle Probekörper benötigt, erfolgte in Henzes Dissertation die Charakterisierung direkt am Formteil und es wurde die Vorspannkraft F_{vor} , die im Zusammenhang mit der Shore-Härte stehende Restkraft F_{Rest} , die Verlustarbeit W_{verl} , der Verlustwinkel δ sowie die dynamische Federkonstante C_{Dye} bestimmt. Die

Werkzeugtemperatur zeigte den größten Einfluss auf die genannten Zielgrößen, da die Vernetzungsdichte des Silikons mit steigender Werkzeugtemperatur zunimmt [18]. Im Vergleich dazu ist der Einfluss der Vernetzungszeit um ca. 50 % geringer. Der Grund hierfür liegt in der eingebrachten flächenbezogenen Wärmemenge, die Henze durch eine numerische Lösung der Energiebilanzgleichung mit Hilfe von FEM berechnen konnte. Neben Henze untersuchten Harkous et al. [26] das kinetische Verhalten eines Flüssigsilikons (ohne Haftvermittler) über thermische und rheologische Untersuchungen. So konnten sie unter anderem den Gelpunkt von Flüssigsilikon bestimmen und aufzeigen. Delebecq et al. [24, 25] analysierten den Füllstoffgehalt, die Architektur (molare Masse und Position der funktionellen Gruppen) sowie die relative Konzentration und reaktive Funktionsrate von verschiedenen Flüssigsilikon. Dabei konnten die Arbeitsgruppe feststellen, dass die Shorehärte zwischen 20 und 30 Shore A des Silikons von zwei Parametern stark beeinflusst wird: die Füllstoffmenge sowie der molaren Masse zwischen den Vernetzungsknoten M_c . Neben der Härte wird ebenfalls das Rückstellungsvermögen sowie die Reißfestigkeit von der molaren Masse M_c beeinflusst.

Wie bereits erwähnt, besteht auch die Möglichkeit das Flüssigsilikon über das Einwirken von UV-Strahlung zu vernetzen. Der Vorteil bei dieser Vernetzungsmethode besteht darin, dass die Vernetzung bei Temperaturen unter 50 °C stattfinden kann [7], so dass eine Verarbeitung auch bei Raumtemperatur erfolgen kann. Der Unterschied bei der Verarbeitung von UV-aushärtenden Silikon liegt in der Werkzeugform. Hierfür wird die Kavität aus transparenten Thermoplasten gefertigt, damit das UV-Licht geeigneter Wellenlänge die Vernetzung induzieren kann. Ein Beispiel hierfür ist der Einsatz von PMMA [7]. Schlitt nennt in seiner Dissertation eine benötigte Wellenlänge von 365 nm, die in seinem Fall durch Hochleistungs-LEDs in der Kavität erzeugt wird.

Flüssigsilikon besitzt ein sehr breites Eigenschaftsspektrum [18, 27]. Aufgrund der hohen Bindungsdissoziationsenergie der Si-O-Bindungen sowie der elektronischen Besonderheiten der Si-CH₃-Gruppen kann ein praktisch unbegrenzter Funktionserhalt bis zu Temperaturen von 150 °C garantiert werden. Durch Zugabe von Hitzestabilisatoren kann Flüssigsilikon bei bis zu 300 °C eingesetzt werden und ist auch bis -50 °C kälteflexibel [9]. Weiterhin ist das Silikon schwerbrennbar. Der Flammpunkt von Silikonelastomeren liegt bei ca. 740 °C. Flüssigsilikon ist physiologisch unbedenklich, da aufgrund der platinvernetzten Reaktion keine Spaltprodukte frei werden, und sterilisierbar. Flüssigsilikon weist ebenfalls einen exzellenten Druckverformungsrest (50 bis 70 %) auf, da die Ketten eine hohe Beweglichkeit haben und geringe intermolekulare Kräfte zwischen der Si-O-Kette wirken. Aufgrund dieser einzigartigen Eigenschaften findet Flüssigsilikon unter anderem seine Anwendungen im Bereich der Elektronik als Tastatur, aber auch im Haushalt

als Backformen oder als Schnuller im Bereich Baby Care. Neben dem Einsatz als Einkomponentenbauteil, kann Flüssigsilikon auch als Weichkomponente für Hart-Weich-Verbunde verwendet werden. Im darauffolgenden Kapitel wird näher auf die verschiedenen Trägermaterialien für Flüssigsilikon eingegangen.

2.1.4 Zusammenfassung des Stands der Technik des Werkstoffs „Silikon“

Flüssigsilikon zählt zu den hochtemperaturvernetzenden Silikonelastomeren und wird unter anderem über das Flüssigsilikonspritzgießen zu Formteilen verarbeitet. Bei der Verarbeitung wird das Gemisch aus Komponente A und B zunächst gekühlt, um eine vorzeitige Vernetzung im Spritzgießaggregat zu verhindern und erst im Werkzeug (Temperaturen über 120 °C) geheizt. Die Vernetzung eines Flüssigsilikons hängt nicht nur von den einzelnen Komponenten, sondern auch von den Spritzgießparametern ab. Dabei beschäftigten sich schon einige Arbeitsgruppen mit dem Einfluss der Vernetzungstemperatur, sowie der Werkzeugtemperatur, aber auch mit dem Dosiervolumen (im Hinblick auf entsprechende Bauteile) und der Einspritzgeschwindigkeit auf die Vernetzung.

2.2 Thermoplaste

2.2.1 Aufbau und Einteilung von Thermoplasten

Kunststoffe, so genannte polymere Werkstoffe, werden im Hinblick auf ihre Struktur und dem Bindungsmechanismus der Makromoleküle in drei Untergruppen eingeteilt [28, 29]: Elastomere, Duroplaste und Thermoplaste. Während Elastomere schwach vernetzte und flexible Kunststoffe sind, weisen Duroplaste einen hohen Vernetzungsgrad auf und sind dementsprechend hart und spröde. Thermoplaste bestehen aus unvernetzten linearen bzw. verzweigten Makromolekülen und zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich durch Aufschmelzen thermisch verformen lassen. Weiterhin können Thermoplaste immer wieder geschmolzen werden. In Abbildung 13 sind die drei Untergruppen der Kunststoffe schematisch dargestellt.

In dieser Arbeit werden Thermoplaste als Trägermaterial für die Hart-Weich-Verbunde genutzt. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf diese Untergruppe der polymeren Werkstoffe eingegangen. Thermoplastische Kunststoffe können wegen ihrem thermodynamischen Verhalten in amorphe und teilkristalline Thermoplaste unterteilt werden. Während bei amorphen Thermoplasten aufgrund eines verzweigten Kettenaufbaus (z. B. wegen großer Seitengruppen) oder einer unregelmäßigen Molekülstruktur keine Kristallisation auftritt, weisen teilkristalline Polymere aufgrund ihres sehr gleichmäßigen und gering verzweigten Aufbaus strukturierte Domänen auf.

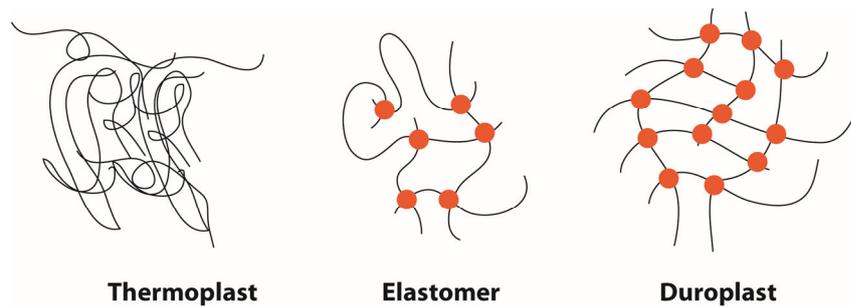


Abbildung 13 Schematische Darstellung der drei Untergruppen der Kunststoffe: Elastomere, Duroplaste und Thermoplaste.

In Abbildung 14 ist der strukturelle Unterschied der beiden Thermoplastklassen schematisch veranschaulicht. Hier lässt sich erkennen, dass amorphe Thermoplaste keine Ordnung aufweisen und als ineinander verschlungenes Knäuel vorliegen. Amorphe Thermoplaste sind grundsätzlich transparent, da das Licht an keinen Kristalliten gebrochen werden kann. Der Einsatztemperaturbereich der amorphen Thermoplaste liegt unterhalb der Glasübergangstemperatur (T_g), da diese bereits oberhalb dieser Temperatur weich und verformbar sind [30]. Teilkristalline Thermoplaste besitzen wie bereits erwähnt strukturierte kristalline Bereiche, die über amorphe Bereiche verbunden sind. Aufgrund des kristallinen Anteils sind diese Polymere in der Regel opak. Mit steigender Kristallinität nehmen die Dichte, Festigkeit und Steifigkeit dieser Kunststoffart zu [30].

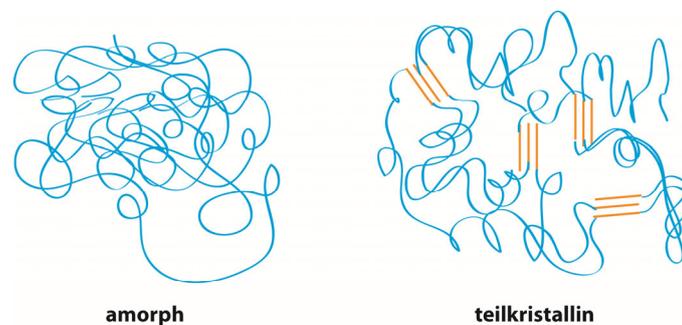


Abbildung 14 Schematische Darstellung des Unterschieds zwischen einem amorphen und teilkristallinen Thermoplast.

Die Eigenschaften, wie zum Beispiel die mechanische Stabilität, aber auch die Farbe oder Flammbeständigkeit von Thermoplasten kann über die Zugabe von Additiven, wie Glasfasern, Flammenschutzmitteln oder Farbstoffen je nach den entsprechenden Anforderungen variiert und angepasst werden. Weiterhin kann die Schmelz- und Glasübergangstemperatur erhöht werden, indem

aromatische Gruppen in die Kettenstruktur eingebaut werden, da so die Makromoleküle steifer werden und deren Beweglichkeit abnimmt.

Weiterhin werden Thermoplaste in drei unterschiedliche Gruppen eingeteilt: Hochtemperaturthermoplaste, technische Thermoplaste und Standardkunststoffe (siehe Abbildung 15). Den größten Weltmarktanteil besitzen unter anderem aufgrund ihres geringen Preises (zwischen 1 und 1,5 €/kg) die Standardkunststoffe (zwischen 2 und 5 €/kg) zu denen z. B. Polystyrol (PS) oder auch Polypropylen (PP) zählen. Technische Kunststoffe, wie Polybutylenterephthalat (PBT), finden dann Einsatz, wenn Standardkunststoffe unter anderem an ihre thermischen Grenzen stoßen. Hochtemperaturthermoplaste bilden den kleinsten Anteil am Weltmarkt. Einsatz finden diese aufgrund ihres hohen Preises (mehrere hundert €/kg) hauptsächlich in der Medizinbranche oder in der Luft- und Raumfahrt.

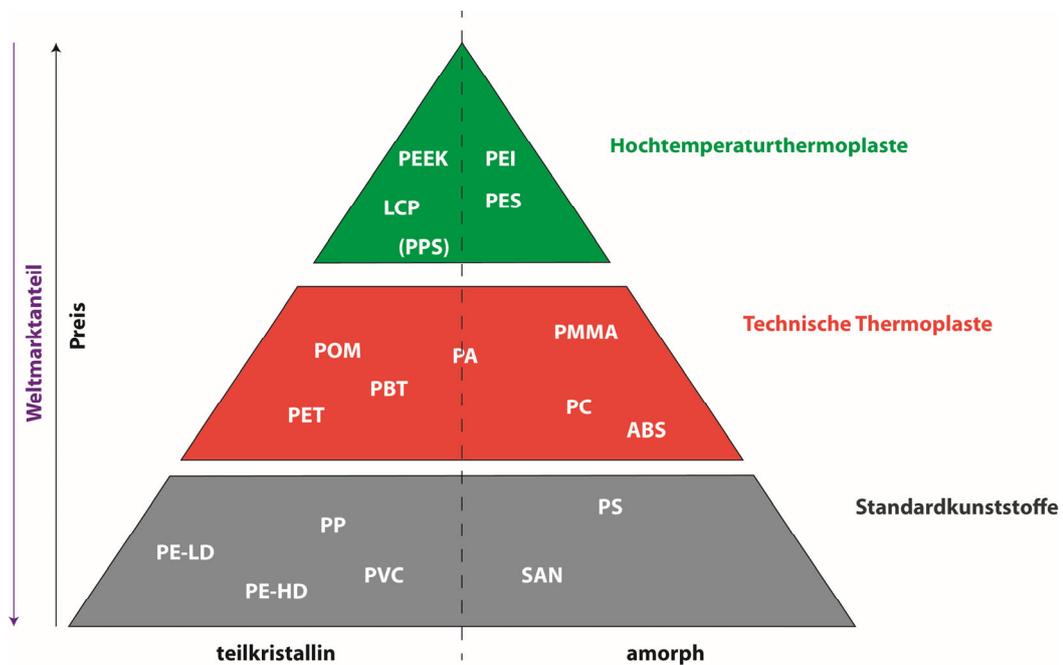


Abbildung 15 Kunststoffpyramide und die Einteilung der verschiedenen Thermoplastarten.

Thermoplaste können unter anderem mittels Extrusion, Blasformen oder dem Spritzgießen verarbeitet werden. Mit Hilfe der Extrusion werden Platten, Folien oder auch kontinuierliche Bauteile (z. B. Rohre) hergestellt. Für Flaschen oder Kanister aus thermoplastischen Materialien steht das Blasformen zur Verfügung. Das Spritzgießen zählt zu den Urformverfahren mit dessen Hilfe Fertigbauteile aus Granulat oder auch Pulver hergestellt werden. Das Produktionsverfahren zählt zu den diskontinuierlichen Herstellungsarten. Eine Spritzgießmaschine (siehe Abbildung 16) besteht aus den folgenden Bauteilen: Plastifiziereinheit mit Trichter, Schließeinheit mit Werkzeug,

Maschinentisch, sowie Regel- und Steuereinheit und Temperiergerät. Der Ablauf des klassischen Thermoplastspritzgießens ist in Kapitel 2.1.3 bereits beschrieben.

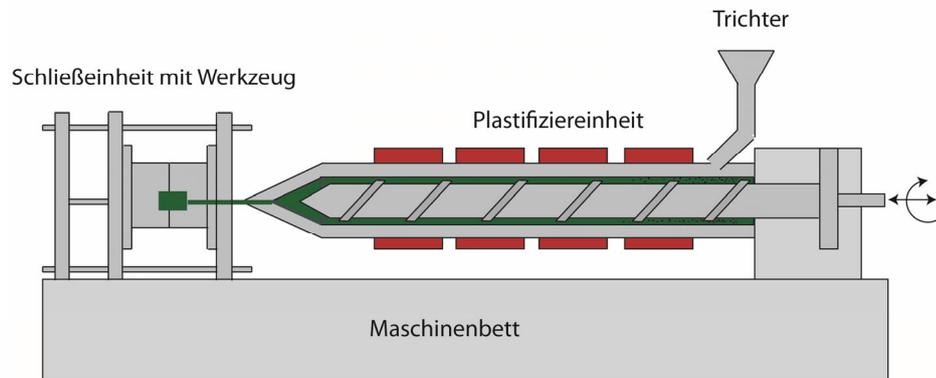


Abbildung 16 Schematischer Aufbau einer Spritzgießmaschine (nicht maßstabsgetreu).

2.2.2 Werkstoffauswahl für diese Arbeit

Polybutylenterephthalat (PBT) gehört zu den teilkristallinen, technischen Kunststoffen. Die Herstellung von PBT erfolgt aus 1,3-Butandiol und Terephthalsäure. Es gehört zu den ungesättigten Polyestern und wird oftmals wegen seiner geringen Feuchtigkeitsaufnahme und seiner leichten Verarbeitbarkeit eingesetzt [30]. Ebenso ist PBT wärmeformbeständig und physiologisch unbedenklich [20, 28]. Der Einsatzbereich von PBT liegt zwischen -50 °C und 120 °C . Weiterhin zählt PBT aufgrund seiner funktionellen Gruppen zu den polaren Thermoplasten. Die chemische Strukturformel von PBT ist in Abbildung 17 dargestellt. PBT wird in dieser Arbeit unter anderem als ein polares Trägermaterial (gemessener polarer Anteil der Oberflächenenergie $1,8\text{ mJ/m}^2$) für das Flüssigsilikon genutzt, da es wie bereits erwähnt sehr wärmeformbeständig ist und somit den notwendigen Vernetzungstemperaturen von Flüssigsilikon aushält. Weiterhin bringt es funktionelle Gruppen mit, die mit dem Haftvermittler im Flüssigsilikon wechselwirken können.

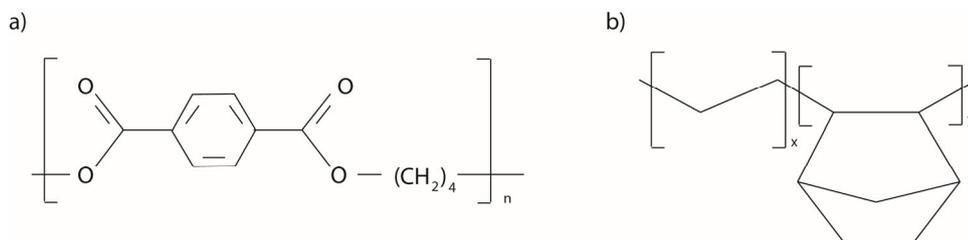


Abbildung 17 Chemische Strukturformel des a) Polybutylenterephthalats und des b) cyclischen Olefin-Copolymers.

Polyamid 12 (PA 12) gehört zu der Obergruppe der Polyamide. Im Normalfall ist PA 12 ein teilkristalliner Thermoplast. Ein amorphes Polyamid 12 kann durch die Copolymerisation mit aromatischen und cycloaliphatischen Bausteinen realisiert werden. Dadurch wird außerdem eine hohe Transparenz erreicht. Weiterhin zeigt PA 12 im Vergleich zu anderen Polyamiden eine geringe Wasseraufnahme und Chemikalienbeständigkeit. Anwendung findet PA 12 als Brillenfassung in der Optik, aber auch als Stecker oder Gehäuse in der Elektrotechnik sowie als Durchflussmesser im Sanitärbereich. Amorphes Polyamid 12 vom Typ Grilamid® TR90 wird in dieser Arbeit verwendet, da es zum einen funktionelle Gruppen mitbringt, die mit dem Flüssigsilikon wechselwirken und zum anderen soll es als amorpher Thermoplast betrachtet werden. Der polare Anteil der Oberflächenenergie von Polyamid 12 (Grilamid® TR90) wurde mit $3,3 \text{ mJ/m}^2$ bestimmt.

Cyclische Olefin-Copolymere (COC) gehören zur Gruppe der amorphen und unpolaren Thermoplaste und Polyolefine, welche den Standardkunststoffen zugeordnet werden. Polyolefin ist allgemein ein Sammelbegriff für Polymere, die aus Ausgangsmonomeren mit der Formel C_nH_{2n} mit einer Doppelbindung aufgebaut sind. Meist werden Propen oder Ethen genommen, die im Anschluss über eine Polymerisation zu langen Molekülketten verbunden werden. Je nach gewünschten Eigenschaftsprofil werden die Katalysatoren, die Parameter der Polymerisation und die Ausgangsmaterialien angepasst. Cyclische Olefin-Copolymere (deren allgemeine Strukturformel in Abbildung 16 dargestellt ist, basieren auf linearen Olefinen (z. B. PE) und cyclischen Olefinen (Norbonene), wobei diese die Wärmeformbeständigkeit maßgeblich beeinflussen [31]. COC weisen neben der Wärmeformbeständigkeit auch eine gute Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit auf. Anwendung finden COC unter anderem als Datenspeicher (z. B. CD-ROM), Lichtleitfaser oder auch in der Medizinbranche, da diese sich gut sterilisieren lassen. Die meisten Polyolefine weisen im Hinblick auf die hohen Vernetzungstemperaturen von Flüssigsilikon nicht die notwendige Formbeständigkeit auf. Cyclische Olefin-Copolymere können jedoch auch eine Glasübergangstemperatur von bis zu 180 °C haben, so dass sie als Trägermaterial für Flüssigsilikone interessant sind. Aus diesem Grund wird ein COC (Topas® 6017S04) in dieser Arbeit betrachtet.

2.3 Hart-Weich-Verbunde

2.3.1 Entwicklung von Hart-Weich-Verbunden über die letzten Jahre

Bereits seit 1950 gibt es Hart-Weich-Verbunde auf dem Markt. Zu den ersten Materialien für diese Verbunde zählen Metalle und Gummi, wie z. B. Naturkautschuk oder Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR). Die Werkstoffkombinationen werden in einem mehrstufigen Fertigungsprozess un-

ter Einsatz von Haftvermittlern hergestellt. Metall-Gummi-Verbunde werden aufgrund ihrer spezifischen Materialeigenschaften (dazu zählen die Festigkeit der Metalle und die Elastizität der Gummis) in verschiedenen Bereichen verwendet: So kommen sie für PKW und LKW-Reifen, Wellendichtringe, Kupplungs- und Dämpfungselemente zum Einsatz [17]. Anfang der 80er Jahre wurden die Hart-Weich-Verbunde weiterentwickelt, da sich durch den Metalleinsatz fertigungstechnische Nachteile, wie zum Beispiel die aufwendige Reinigung der Metalleinleger oder die notwendigen Chemikalien als Haftvermittler, ergaben. So kamen die Thermoplaste als Trägermaterial zum Einsatz. Der Vorteil von Kunststoff-Gummi-Verbunden liegt in der Herstellung. Im Gegensatz zu Metallen wurden hier keine zusätzlichen Schritte, wie Oberflächenbehandlung, der Einsatz von Haftvermittlern oder Schrauben benötigt, so dass eine direkte Haftung zwischen Thermoplast und Gummi erreicht werden konnte. Weitere Vorteile einer solchen Verbindungen sind unter anderem die Gewichtsersparnis, die höhere Gestaltungsfreiheit der Formteile, höhere Prozesskontrolle oder automatisierte Fertigung.

Eine der ersten Thermoplast-Gummi-Verbindungen wurde 1981 unter dem Begriff „fusion bonding“ [32] bekannt. Das „fusion bonding“ ist ein mehrstufiges Verfahren. Im ersten Prozessschritt wird ein Gummiformteil aus NBR, Etyhlen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Epichlorhydrin (ECO) oder Polyacrylat (ACM) hergestellt. Im Anschluss wird das ausvulkanisierte Formteil mit einem Thermoplast überspritzt. Als Kunststoff können hier Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polycarbonat (PC), Polyvinylchlorid (PVC) oder Acryl-Butadien-Styrol (ABS) zum Einsatz kommen. Die Verbindung entsteht über Diffusionsprozesse [32, 33]. 1986 wurde dann der entgegengesetzte Weg etabliert, so dass die haftvermittlerfreien „K&K-Verbindungen“ (Kautschuk & Kunststoff) auf dem Markt etabliert wurden [33, 34]. Bei diesen Verbindungen liegt entweder eine Haftung aufgrund der Verschlaufung der Moleküle oder auf Basis von chemischen Bindungen vor [34]. Die „K&K-Verbindungen“ werden in einem ein- oder zweistufigen Verfahren hergestellt. Der Unterschied zum „fusion bonding“ liegt in der Prozessabfolge. So wird beim „K&K-Verfahren“ zunächst der Kunststoff hergestellt und im Anschluss auf diesem der Gummi ausvulkanisiert. Nachteilig bei diesen beiden Verbundarten ist jedoch die sehr lange Vernetzungszeit des Gummikautschuks und die hohen Vernetzungstemperaturen. Dadurch sind nicht alle Trägermaterialien für diese Prozessführung geeignet.

Aus diesem Grund wurden ab den 90er Jahren thermoplastische Elastomere (TPE) als neue Weichkomponente für die Thermoplastmaterialien eingesetzt. Der Vorteil der TPE basiert darin, dass sie bei Einsatztemperatur elastisches Werkstoffverhalten zeigen, jedoch eine Verarbeitung wie ein Thermoplast möglich ist. Prozesstechnisch ergeben sich aufgrund der Verarbeitungseigenschaften von TPE gegenüber den bisher eingesetzten Gummiarten folgende Vorteile: kürzere

Zykluszeiten, einfachere Verarbeitung, einfach Zugabe von Additiven oder das gute Recyclingverhalten.

Neben den zahlreichen Vorteilen bringen thermoplastische Elastomere jedoch auch einige Nachteile mit sich. Im Vergleich zu Gummi sind das u.a. die eingeschränkten mechanischen Eigenschaften hinsichtlich der Elastizität (z. B. bei TPU: Abnahme des E-Moduls mit steigender Temperatur und Abnahme der Elastizität bei Minustemperaturen) über einen weiten Temperaturbereich oder der schlechte Druckverformungsrest mit 40 bis 50 % (insbesondere unter Dauerbelastung) [35]. Vor allem schränkt jedoch die schlechte Temperaturbeständigkeit den Einsatz von TPE als Weichkomponente in Verbundteilen ein [17]. Während die meisten TPE-Sorten ihre Dauergebrauchstemperatur zwischen -30 °C und maximal 90 °C haben, zeigt das so genannte Flüssigsilikon einen Bereich von ca. -40 °C bis weit über 150 °C . Dieser kann sogar durch spezielle Additive noch erweitert werden (siehe Abbildung 18). Aus diesem Grund wird seit dem Jahr 2000 Flüssigsilikonkautschuk als Weichkomponente eingesetzt. Im folgenden Kapitel wird näher auf das Flüssigsilikon als Weichkomponente sowie die aktuellen Trägermaterialien für diese Verbunde eingegangen.

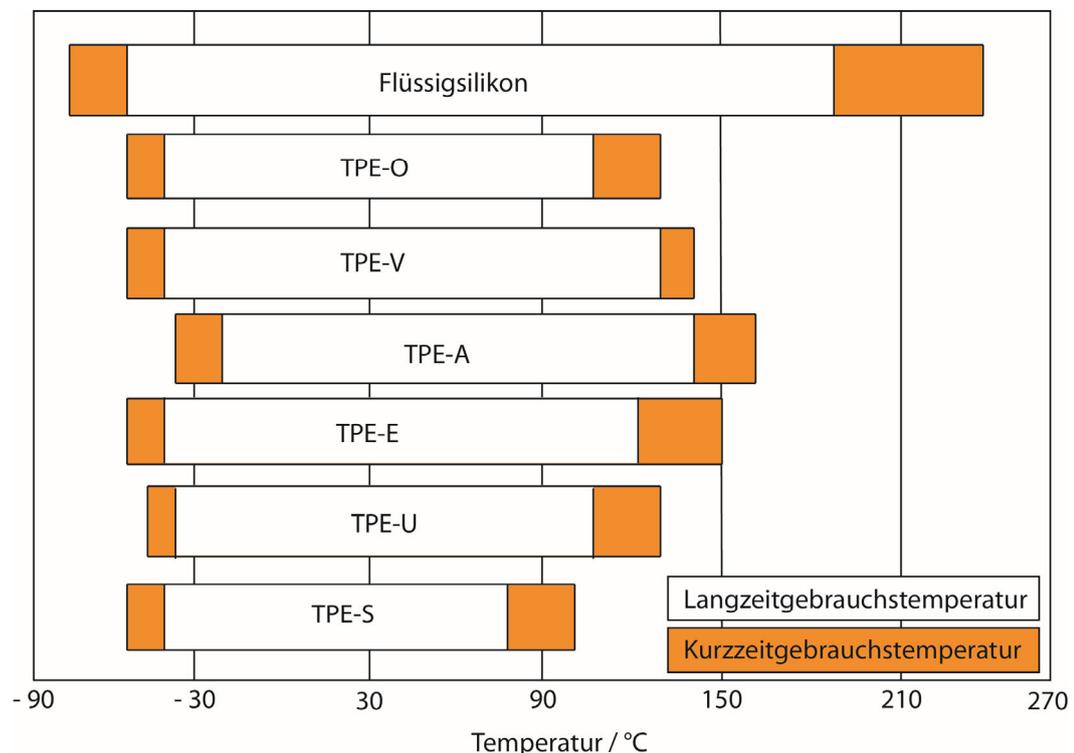


Abbildung 18 Gebrauchstemperaturen von verschiedenen thermoplastischen Elastomeren im Vergleich zu Flüssigsilikon.

2.3.2 Herstellungsverfahren von Hart-Weich-Verbunden

Das Mehrkomponentensspritzgießen wird zu den Verbindungstechniken von mehreren Komponenten mittels Spritzgießen gezählt [17, 36]. Der Begriff des Mehrkomponentensspritzgießens beinhaltet das Spritzgießen von mindestens zwei Komponenten, die über den Spritzgießprozess zu einem Bauteil mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften und z. B. auch unterschiedlichen Farben verbunden werden [7]. In Abbildung 19 sind die verschiedenen Verfahren zum Verbinden von mehreren Komponenten beim Spritzgießen zusammengefasst.

Beim Mehrkomponentensspritzgießen werden mehrere Schmelzen während des Spritzgießvorganges in einem Werkzeug sequentiell vereint [36]. Es besteht die Möglichkeit die Schmelzen gegeneinander oder ineinander zu führen. Für ein besseres Verständnis und eine Unterscheidung der Technologien, werden Unterbegriffe eingeführt: Sandwichspritzgießen, Coinjektion, 2K- bzw. 3K-, Verbund, Addition, Overmoulding, Montage, Mehrschicht und Mehrfarben [36].

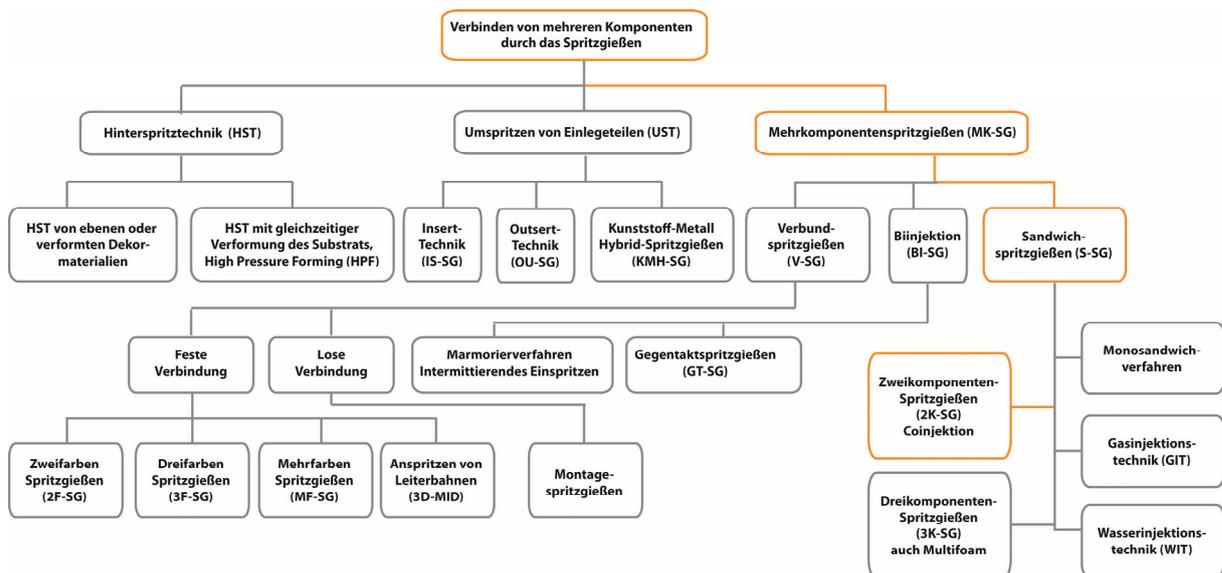


Abbildung 19 Übersicht der verschiedenen Verfahrensmöglichkeiten zum Verbinden von mehreren Komponenten durch das Spritzgießen [36].

In dieser Arbeit kommt das Zweikomponentensspritzgießen zum Einsatz. Aus diesem Grund wird im Folgenden näher auf den Verfahrensablauf des Zweikomponentensspritzgießens eingegangen. Beim 2K-Verbundspritzgießen werden zwei unterschiedliche Schmelzen aneinander gespritzt [36], wobei es verschiedene Möglichkeiten gibt dieses Verfahren über Werkzeugtechniken durchzuführen. In Abbildung 20 sind diese zusammengefasst.

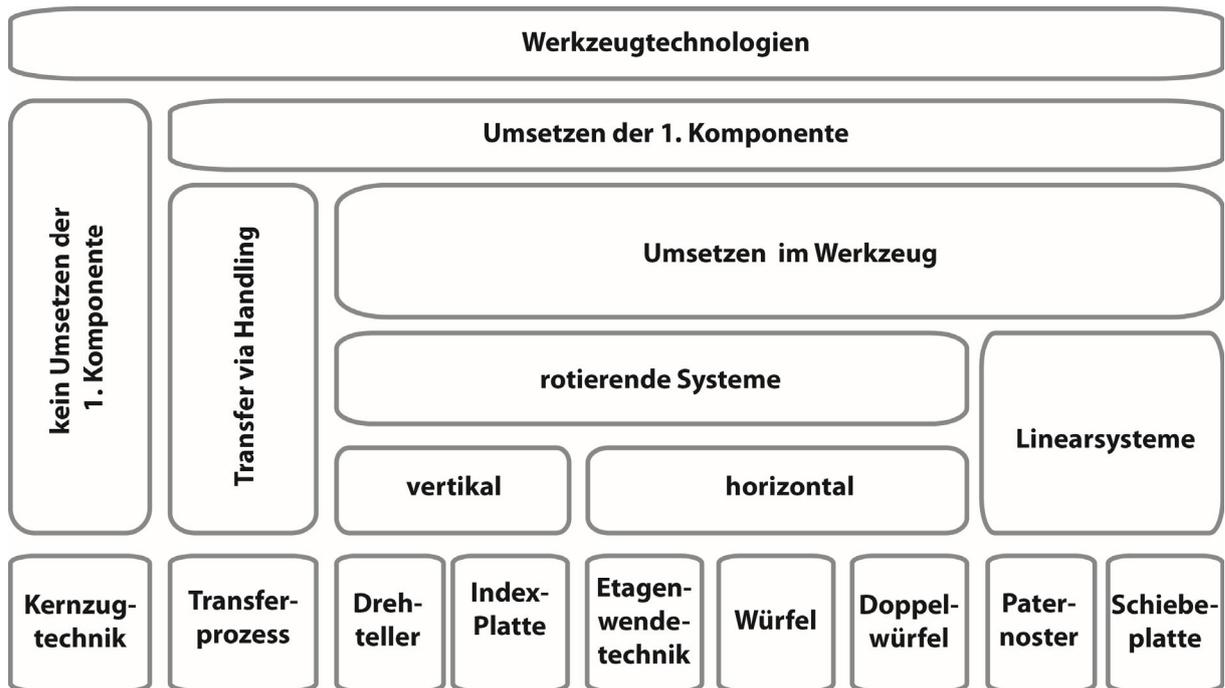


Abbildung 20 Systematische Einteilung der verschiedenen Werkzeugtechnologien für das Zweikomponentenspritzgießen [7].

Bei der Core-Back-Technik oder auch Kernzugtechnik, welches in Abbildung 21 schematisch dargestellt ist, wird die erste Komponente eingespritzt und durch verschiebbare Einsätze oder Kerne wird zunächst der Hohlraum für die zweite Komponente verborgen. Erst durch das Ziehen der Kerne wird der Hohlraum freigegeben und die zweite Komponente kann eingespritzt werden. Bei diesem Verfahren wird sequentiell gearbeitet. Vorteilhaft bei diesem Verfahren ist die schnelle Abfolge der Einspritzvorgänge, so dass die erste Komponente im Vergleich zu einem Umsetzverfahren in eine andere Kavität nicht so stark abkühlt und somit eine höhere Kontaktflächentemperatur der ersten Komponente erreicht wird. Allerdings handelt es sich bei diesem Werkzeugkonzept um ein abgeschlossenes Verfahren, so dass keine direkten Zwischenschritte, wie eine Oberflächenbehandlung des Vorspritzlings, eingebaut werden kann.

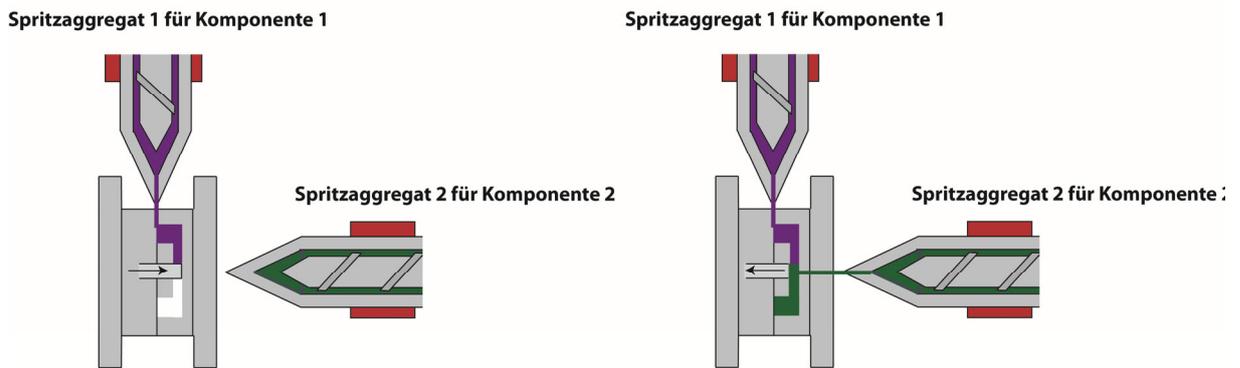


Abbildung 21 Schematische Darstellung der Core-Back-Technologie, die zu den nicht-drehenden Werkzeugsystemen zählt.

Neben der Core-Back-Technologie gibt es noch Werkzeugsysteme, die über einen drehenden Mechanismus verfügen. Das Prinzip der drehenden Werkzeuge ist in Abbildung 22 schematisch dargestellt.

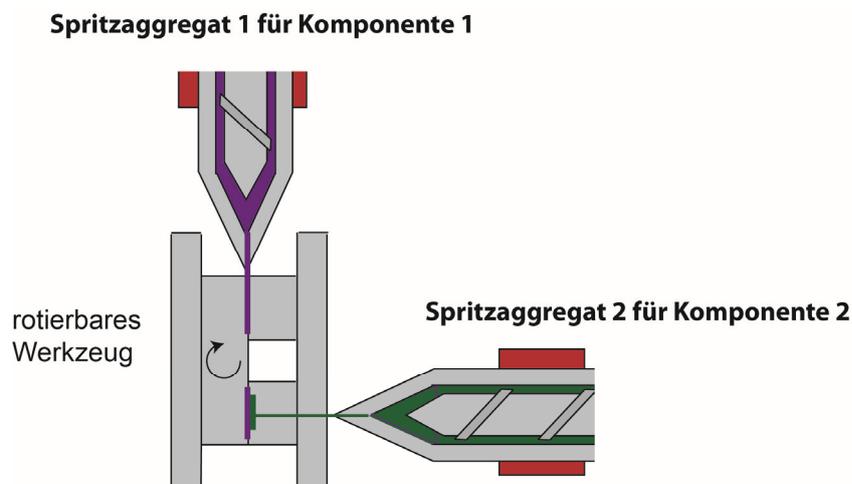


Abbildung 22 Schematische Darstellung des Prinzips der drehenden Werkzeugsysteme.

Zu diesen Werkzeugsystemen zählt der so genannte Drehteller. Bei dieser Werkzeugtechnologie wird im ersten Schritt ein Vorspritzling in einer Kavität, die nur das Volumen für den ersten Kunststoff freigibt, hergestellt. Im nächsten Schritt wird das Werkzeug geöffnet und die schließseitige Hälfte des Werkzeugs gedreht. Die Drehung erfolgt hier mit Hilfe des Drehtellers, der zwischen einer Aufspannplatte und der schließseitigen Werkzeughälfte angebracht ist [36]. Eine zweite Kavität gibt nun einen Hohlraum für die zweite Komponente frei, so dass diese eingespritzt werden

kann. Parallel zum Einspritzvorgang der zweiten Komponente, wird ein Vorspritzling aus der ersten Komponente hergestellt.

Beim Einsatz von Drehkreuzen und Drehkernen wird im Gegensatz zum Drehteller eine im Werkzeug liegende Zwischenplatte über Drehkreuze oder -kerne bewegt [36].

Bei der Umsetz- bzw. Einlegetechnik wird zunächst ein Teil des Bauteils in einer ersten Kavität hergestellt. Im Anschluss findet das Umsetzen des Vorspritzlings über ein Handlingsystem oder per Hand statt. Als Umsetztechnik wird auch die Produktion eines Teilartikels auf einer Maschine, das Entnehmen und Einlegen des Vorspritzlings in eine zweite Maschine und das Anspritzen des zweiten Materials bezeichnet [36].

Bei einem Drehwerkzeug wird die Drehbewegung mit einer zum Werkzeug gehörenden Platte durchgeführt. Zu dieser Werkzeugart zählt auch die so genannte Stack-Mould-Technik, bei der im Gegensatz zum normalen Drehwerkzeug eine mittlere dritte Platte des Werkzeugs gedreht wird. Hierbei wird eine Wendeplattentechnologie benötigt.

Durch das Zweikomponentenspritzgießen können die Eigenschaften von verschiedenen Kunststoffmaterialien vorteilhaft verbunden werden. So können unter anderem mehrkomponentige Bauteile wie z. B. Lebensmittelverpackungen, Spielzeuge oder auch technische Produkte (Dichtungselemente oder Gummilager) hergestellt werden. Obwohl die Werkzeuge für das Zweikomponentenspritzgießen im Vergleich zu Standardwerkzeugen teurer sind, ist die Herstellung dieser Bauteile kostengünstig, da die Bauteile in einem Arbeitsgang ohne Vorbehandlung wie bei den Metallen (Entfetten mit Lösungsmittel) produziert werden und in der Regel nur ein Werkzeug und nur eine Maschine notwendig ist. Wichtige Voraussetzung bei der Herstellung von Zweikomponentenbauteilen ist die Haftung und der wirkende Haftungsmechanismus.

2.3.3 Haftungsmechanismen bei Hart-Weich-Verbunden

Als Adhäsion wird die interatomare und intermolekulare Interaktion zwischen der Grenzfläche von zwei Materialien bezeichnet [37]. Weiterhin ist die Adhäsion prinzipiell darüber definiert, dass eine Übertragung von Spannungen über die Grenzschicht von einem Partner zum anderen möglich ist, wobei aus dieser Kraftübertragung ein Widerstand des Verbundes gegenüber äußeren Belastungen resultiert, um eine Trennung zu vermeiden. Dabei gelten als wichtige Voraussetzungen für eine gute Haftung eine gute Verträglichkeit zwischen den ausgewählten Materialien, keine schwachen Grenzschichten aufgrund von Lufteinschlüssen, Verunreinigungen oder unerwünschten Reaktionsprodukten sowie die Vermeidung von Spannungskonzentrationen [38]. Die

Adhäsion bzw. Haftung kann über zahlreiche Adhäsionsmodelle beschrieben werden: Diffusionstheorie, mechanische Adhäsion, chemische Adhäsion und thermodynamische Adhäsion [34, 37, 39].

Die Diffusionstheorie basiert auf einer Diffusion von Polymerketten/Kettensegmenten in die gegenüberliegende Grenzfläche (siehe Abbildung 23) [34]. Durch diese Diffusion werden Verankerungen und Verschlaufungen gebildet. Die Haftung beruht dabei auf Nebenvalenzkräften in der Grenzschicht und den kovalenten Bindungskräften innerhalb der diffundierten Molekülketten [34]. Bei der Diffusionstheorie ist die Benetzbarkeit der Partner sehr wichtig, da auf diese Weise der unmittelbare Kontakt zwischen den Polymerarten erreicht wird. Eine weitere Voraussetzung für die Verschlaufung der Polymerketten innerhalb der Grenzschicht ist ein kritisches Molekulargewicht der Fügepartner. Die Verschlaufungen können sich nur dann in einem ausreichenden Maße ausbilden, wenn das Molekulargewicht nicht zu niedrig ist [40, 41]. Generell können die Diffusionsprozesse durch die Brown'sche Molekularbewegungen und die Fick'schen Gesetze beschrieben werden. Damit die Polymerketten des einen Partners in die Grenzschicht des anderen Partners eindringen kann, muss wie bereits erwähnt die Kettenbeweglichkeit der Partner hoch genug sein. Diese wird bei Polymeren erst oberhalb der Glasübergangstemperatur erreicht. Polymere die eine Vernetzung aufweisen, wird die Diffusion aufgrund der steigenden Vernetzung und der höheren Verzweigung der Molekülgruppen behindert. Somit spielt die Diffusionstheorie bei Hart-Weich-Verbunden eine geringe Rolle, da die Interdiffusion der Molekülketten zwischen dem Thermoplast und dem Flüssigsilikon aufgrund der Vernetzung behindert wird.

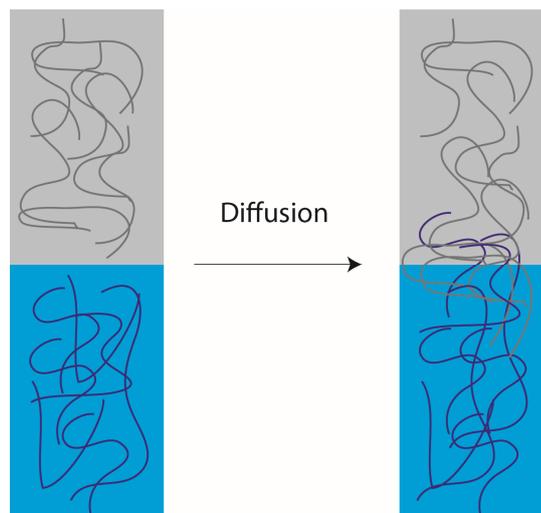


Abbildung 23 Schematische Darstellung der Diffusionstheorie zwischen zwei Polymeren (hier: blau und grau). Die Adhäsion entsteht durch die Verankerung bzw. Verschlaufungen der Polymerketten über die Grenzfläche hinweg.

Die mechanische Verankerung wird durch eine Verankerung durch Hinterschnitte, Poren oder Rillen realisiert. Dies bedeutet, dass sich die mechanischen Grenzschichten ausschließlich auf rauen und porösen Substratoberflächen ausbildet [38]. In diese Oberflächenstrukturierungen kann die zweite Komponente fließen. Durch die Rauheit wird eine vergrößerte Oberfläche erreicht, was wiederum zu einer Erhöhung der Haftung führt [37]. Allerdings wird bei einer zu hohen Viskosität des zweiten Partners ein Eindringen in die Oberflächenstrukturen verhindert [42]. In der Regel ist die Form der Haftung bei einer mechanischen Verankerung rein mechanischer Natur. Bei einem Verbund aus einem Thermoplast und einem Flüssigsilikon kann durch einen Hinterschnitt eine Haftung erzielt werden. Neben der gezielten Einbringung von Hinterschnitten, kann auch die Oberflächenrauheit variiert werden. Um den Einfluss der Rauheit auf die Haftung zwischen einem Flüssigsilikon und einem Thermoplast zu klären, variierte Ronnewinkel in einer Arbeit diese bei zwei Polyamidtypen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenrauheit keinen maßgeblichen Einfluss auf die Haftung zwischen einem Thermoplast und einem Flüssigsilikon hat [43].



Abbildung 24 Schematische Darstellung der mechanischen Verankerungen von zwei Polymeren. Die Adhäsion wird hier durch Hinterschnitte in einem der Partner (blau) realisiert.

Das thermodynamische Modell oder auch Adsorptionstheorie wird in physikalische und chemische Adsorptions unterteilt [38]. Nach diesem Modell verbinden sich die beiden Partner aufgrund von interatomarer und intermolekularer Kräfte entlang der Grenzfläche. Generell kann davon ausgegangen werden, dass die chemischen und physikalischen aber auch die mechanischen Adhäsionsvorgänge miteinander agieren können [7]. Die chemischen und physikalischen Bindungstypen lassen sich hinsichtlich ihrer Bindungsenergien unterscheiden.

Tabelle 3 Bindungstypen und typische Bindungsenergien [38, 44].

Symbol	Bindungsenergie [kJ/mol]
Primärbindungen (chemisch)	
ionische	600 – 1.100
kovalente	60 – 700
metallische	110 - 350
Sekundärbindungen (physikalisch)	
Wasserstoffbrückenbindungen	
• Wasserstoffbrückenbindung inklusive Fluor	Bis 40
• Wasserstoffbrückenbindung exklusive Fluor	10 - 25
Van der Waals Bindungen	
• Permanente Dipol-Dipol-Wechselwirkung	4 - 20
• Induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen	< 2
Dispersionswechselwirkungen	0,08 - 40
Donator-Akzeptor-Bindungen	
Brönsted-Säure-Base-Wechselwirkungen	bis 1.000
Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen	bis 80

In der Adsorptionstheorie kommt eine Adhäsion dann zustande, wenn die unterschiedlichen Oberflächen eine gemeinsame Grenzfläche besitzen und dicht beieinander sind. Allerdings muss eine ausreichende Benetzbarkeit vorliegen [7]. Somit ist die Oberflächenenergie von Stoffen bedeutend. Damit die Haftung zwischen einem Thermoplast und dem Flüssigsilikon gut ist, muss die Grenzflächenenergie, welche die Energie beschreibt, die eine Spannung in der Grenzschicht zur Folge hat, gegen Null streben [7]. Vor allem bei den vorliegenden Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbindungen spielt die Adsorptionstheorie eine große Rolle und kann einen großen Beitrag für die Erklärung der auftretenden Haftung zwischen Thermoplasten und Flüssigsilikon liefern. Das Flüssigsilikon wird in flüssiger Form auf den bereits erhärteten Thermoplast gespritzt und vernetzt durch die Temperatureinwirkung auf den Thermoplast. Aus diesem Grund spielen die Oberflächenenergien und Grenzflächenenergien eine tragende Rolle hinsichtlich der Haftung [45]. Silikon

hat aufgrund der unpolaren, frei drehbaren Seitengruppen an der Silizium-Sauerstoff-Hauptkette, welche somit die polare Hauptkette nach außen hin abschirmen, sehr niedrige Oberflächenenergien von ca. 24 mN/m. Im unvernetzten Zustand sollte die Oberflächenspannung aufgrund der freien Silan-Gruppen deutlich höher liegen [7].

Bei der rein chemischen Haftung findet eine stoffschlüssige und direkte Bindung zwischen den beiden Partnern statt [46]. Um eine chemische Adhäsion zu realisieren, werden funktionelle Gruppen benötigt. In der Regel stehen für die Ausbildung von chemischen Bindungen jedoch nur eine gewisse Anzahl an Bindungsstellen an der Oberfläche zur Verfügung [47]. Eine Verbesserung oder gegebenenfalls Entstehung der Haftung kann durch Haftvermittler erzielt werden [48]. Zu diesen Haftvermittlern zählen Silansysteme, die zwei verschiedene Reaktivstellen für die entsprechenden Partner tragen (siehe hierzu Kapitel 2.3.4.3). Eine chemische Haftung findet direkt an der Grenzfläche der Partner statt und basiert auf kovalenten Bindungen (siehe Abbildung 25) [46, 47, 49]. Kovalente Bindungen haben sehr starke Bindungsenergien, die zwischen 60 bis 700 kJ/mol liegen [39]. Bei den Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunden dominiert die chemische Haftung aufgrund des Einsatzes von Haftvermittlersystemen im Flüssigsilikon und den funktionellen Gruppen der polaren Thermoplaste, wie Amine, Amide, Carbonsäuren oder auch Estergruppen [49].

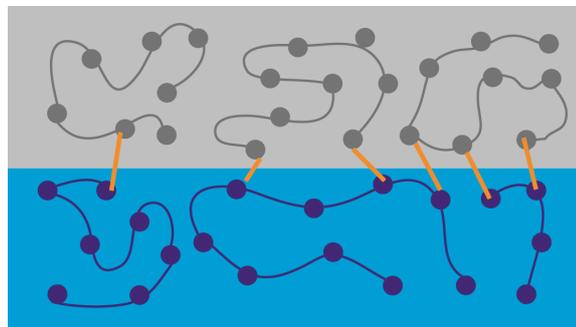


Abbildung 25 Schematische Darstellung der chemischen Haftung zwischen zwei Partnern (hier: Partner 1 = blau, Partner 2 = grau). Die Haftung beruht auf der Ausbildung von kovalenten Bindungen an der Grenzschicht der beiden Partner.

2.3.4 Spritzgegossene Hart-Weich-Verbunde aus Flüssigsilikon und Thermoplasten

2.3.4.1 Herstellung von Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunden mittels Spritzgießen

In dieser Arbeit werden die Hart-Weich-Verbunde zum einen über die Drehtechnik oder die Transfertechnik hergestellt. Für die Herstellung über die Drehtechnik wird eine Zweikomponentenspritzgießmaschine genutzt. Die Aggregate der Maschine stehen dabei in L-Form. Im ersten

Prozessschritt wird das Thermoplastsubstrat über das klassische Spritzgießen hergestellt. Dazu wird das Granulat im Spritzgießaggregat aufgeschmolzen (je nach Polymer bis zu 280 °C), in die kalte Thermoplastwerkzeughälfte (30 – 80 °C) eingespritzt und dort zunächst bis zur ausreichenden Stabilität für den Drehvorgang abgekühlt (siehe Abbildung 26). Nach dem Öffnen des Werkzeugs wird der Teller um 180° gedreht und der Vorspritzling dadurch in der zweiten Formhälfte positioniert. In diese beheizte Kavität (Werkzeugtemperatur > 120 °C) wird das Flüssigsilikon eingespritzt und vernetzt. Aufgrund des Temperaturunterschieds müssen die beiden Formhälften thermisch getrennt sein. Weiterhin muss die Vernetzungstemperatur des Flüssigsilikons auf die thermische Stabilität des thermoplastischen Vorspritzlings abgestimmt werden, da es sonst zu einer Schädigung des Thermoplasts kommt.

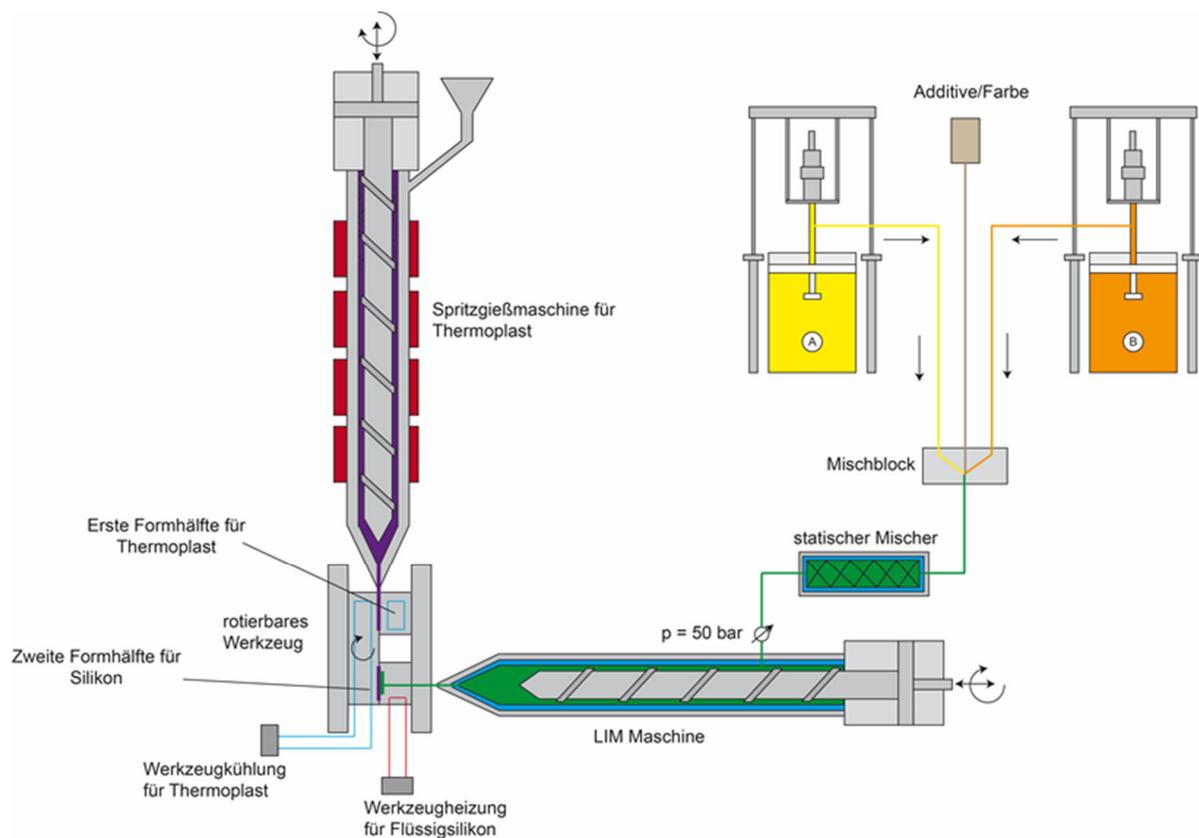


Abbildung 26 Schematische Darstellung des Zweikomponentenspritzgießprozesses zur Herstellung von Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunden (nicht maßstabsgetreu).

Bei der Transfertechnik wird der Vorspritzling ebenfalls über das klassische Spritzgießen hergestellt und im Anschluss in eine zweite Kavität eingelegt. Dies hat den Vorteil, dass eine Vorbehandlung mit einer Oberflächenbehandlung eingesetzt werden kann.

2.3.4.2 Etablierte Materialsysteme

Die Haftung zwischen einem Thermoplast und einem Flüssigsilikon ist ein komplexes Zusammenspiel von physikalischen und chemischen Prozessen [49], da zwischen den Haftpartnern zum einen physikalische Adhäsionsmechanismen und zum anderen chemische Wechselwirkungen vorliegen [14]. Alternativ kann eine Haftung bei diesen beiden Polymerarten über eine mechanische Verankerung, wie z. B. Hinterschnitte, erzielt werden oder durch den Einsatz von einem Haftvermittlersystem. Um einen stoffschlüssigen Verbund zu erhalten, hat Wacker haftungsmodifizierte Flüssigsilikone entwickelt. Die Haftung baut sich somit parallel zu der Vernetzung während des Zweikomponentenspritzgießen auf. Für die Ausbildung der kovalenten Bindungen werden jedoch funktionelle Gruppen im Thermoplast benötigt, so dass aktuell nur polare Thermoplaste, wie Polyamid (PA) oder Polybutylenterephthalat (PBT) als Trägermaterial in Frage kommen (siehe Abbildung 27).

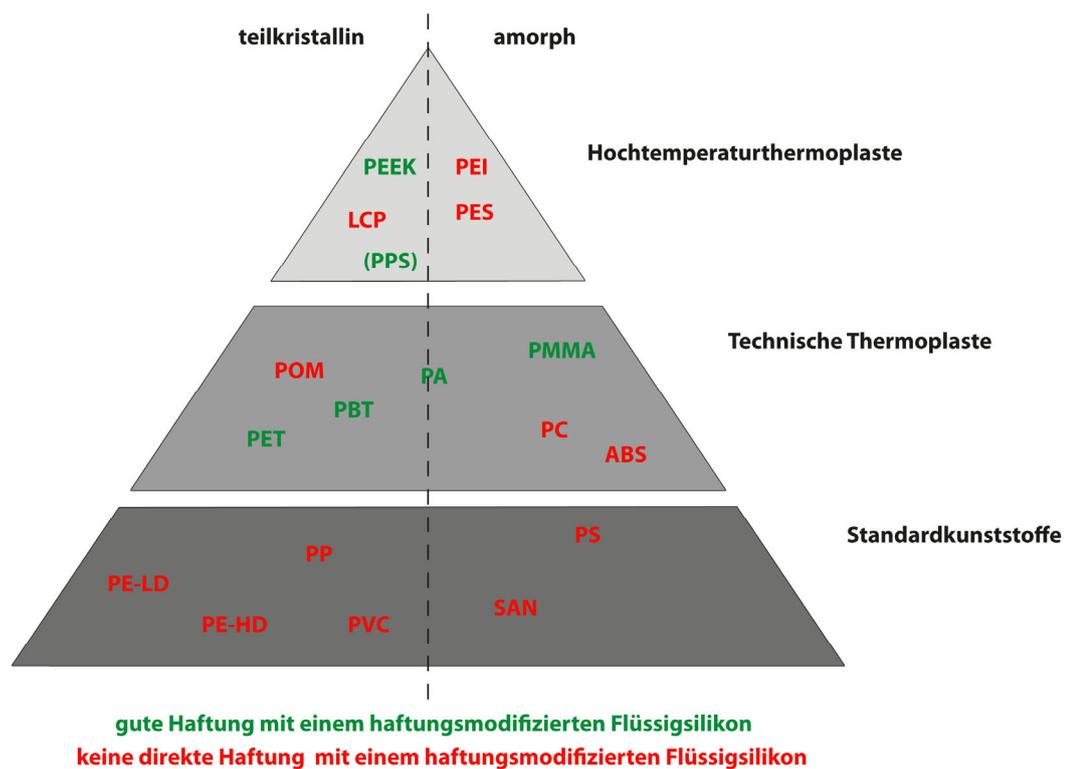


Abbildung 27 Geeignete thermoplastische Haftungspartner für ein haftungsmodifiziertes Flüssigsilikon [8].

Es gibt bereits Anwendungen für einen Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbund. So werden zum Beispiel Duschköpfe aus PBT und Flüssigsilikon im Haushaltssektor eingesetzt. Ebenso wurde auf

einer Kunststoffmesse eine Dreifachkombination aus einem Flüssigsilikon mit einem Polyamid und einem Metallgewinde vorgestellt.

Bisher finden fast ausschließlich Untersuchungen an polaren Thermoplasten mit Flüssigsilikon [14, 17, 22, 43, 50]. So untersuchte Ronnewinkel [17] in seiner Dissertation unter anderem den Einfluss von Prozessparametern, wie Werkzeugtemperatur und Vernetzungstemperatur, sowie den Einfluss der Oberflächenrauigkeit des Trägers und den Einfluss verschiedener Probekörpergeometrien auf die Haftung zwischen unmodifizierten und haftungsmodifizierten Flüssigsilikon und polaren Thermoplasten (PA, PBT). Ronnewinkel konnte bei der Herstellung von Thermoplast-Flüssigsilikonverbunden im einstufigen Zweikomponentenspritzgießverfahren mit einem Drehwerkzeug feststellen, dass sich die Haftung zwischen dem Thermoplast und dem Flüssigsilikon verbessert, wenn die Werkzeugtemperatur für den Thermoplast niedrig und die Vernetzungstemperatur hoch gewählt wird. Weiterhin sinkt die Verbundhaftung minimal bei steigender Oberflächenrauigkeit des Thermoplastmaterials. Das beste Ergebnis wird bei einem glatten Thermoplast erzielt. Barros et al. untersuchten den Einfluss von Prozessparametern auf die Haftung eines haftungsmodifizierten Flüssigsilikons auf einem PBT [50]. Neben den technischen Thermoplasten wurden auch Hochtemperaturthermoplaste, wie Polyetheretherketon (PEEK) oder Polyphenylsulfid (PPS), als Trägermaterial untersucht [14, 51, 52]. Seitz untersuchte potenzielle Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde für die Anwendung im Medizinbereich [14].

Da technische Thermoplaste und Hochtemperaturthermoplaste deutlich teurer als Standardkunststoffe (z. B. Polyolefine) sind, würden sich letztere als kostengünstige Alternative für einige interessante Anwendungen anbieten. Weiterhin könnten neue Einsatzgebiete durch Polyolefin-Flüssigsilikon-Verbunde erschlossen werden, da Polyolefine ebenso wie Flüssigsilikon ein einzigartiges Eigenschaftsspektrum aufweisen. Zu diesen gehören neben der Chemikalienbeständigkeit, auch die Biokompatibilität, elektrischen Isolationseigenschaften oder der hydrophobe Charakter [53, 54]. Wie aus Abbildung 27 ersichtlich wird, zeigen die Polyolefine keinerlei chemische Haftung zu einem Flüssigsilikon. Dies ist auf die fehlenden polaren Gruppen zurückzuführen. Zum aktuellen Zeitpunkt gibt es kaum Untersuchungen im Stand der Technik bezüglich eines Polyolefin-Flüssigsilikon-Verbunds. Bortenschlager [49] erwähnt zwar kurz die Möglichkeit ein Polyolefin mit Maleinsäureanhydrid (MAH) zu modifizieren, um eine Haftung zwischen Polypropylen und einem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon zu erzielen. Wie sich die Haftung genau ausbildet, wird jedoch nicht erwähnt. Seitz behandelt in ihrer Dissertation für Vorversuche PP und PE mit Plasma vor, bevor es mit einem Flüssigsilikon überspritzt wird [14]. Im weiteren Verlauf geht Seitz jedoch nicht weiter auf diese Verbunde ein. Schlitt stellte in seiner Dissertation ebenfalls Verbunde aus UV-vernetzendem Flüssigsilikon und PP her. Jedoch wird das Polypropylen zunächst

unter anderem durch Silikatisieren oder Plasma vorbehandelt, um eine Haftung zu erzielen [7]. In einer selbst durchgeführten Arbeit [55] erzielten die Autoren durch die Oberflächenmodifikation mit einer coextrudierten Folie eine Haftung zwischen einem Polypropylen und einem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon. Die coextrudierte Folie besteht aus einer PP-Seite und aus einem thermoplastischen Elastomer (TPE). Das TPE bietet dadurch die funktionellen Gruppen für den Haftvermittler im Flüssigsilikon an. Durch die Oberflächenmodifikation konnten Haftkräfte von 56 N/20 mm erreicht werden [51]. Im Bereich der Mikrofluidik gibt es Untersuchungen [56, 57, 58, 59, 60] hinsichtlich der Haftung zwischen einem cyclischen Olefin Copolymer (COC) mit Polydimethylsiloxan. PDMS ist, wie aus Kapitel 2.1.2 ersichtlich, ein Grundbaustein von Flüssigsilikon. Die verschiedenen Arbeitsgruppen setzen eine Plasma- oder Coronabehandlung ein, um das COC und PDMS zunächst zu funktionalisieren. Im Anschluss werden unterschiedliche Haftvermittlersysteme, wie 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (TMSPMA) oder Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) verwendet. Auf beide Polymere wird ein Haftvermittler aufgetragen, bevor die Komponenten zusammengebracht werden. Am Ende können so stoffschlüssige Verbindungen erzielt werden. Bei diesen Untersuchungen handelt es sich jedoch um einen Labormaßstab und die separate Herstellung von COC- und PDMS-Platten. Ein solches Vorgehen wäre für den Zweikomponentenspritzgießprozess und das Flüssigsilikon als Weichkomponente nicht denkbar. Die Haftung zwischen einem Thermoplast und dem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon findet während der Vernetzung im Zweikomponentenspritzgießen statt, wobei hier wie anfangs erwähnt ein komplexes Zusammenspiel von chemischen und physikalischen Prozessen stattfindet.

2.3.4.3 Haftvermittlersysteme und deren Einsatz bei Verbundsystemen

Für Hart-Weich-Verbunde aus Thermoplast und Flüssigsilikon werden in der Regel so genannte selbsthaftende Silikone eingesetzt [61 – 66]. Da diese Haftvermittler direkt im Silikon eingebracht sind, baut sich die Haftkraft parallel zur Vernetzung auf, so dass in der Regel kein zusätzlicher Prozessschritt notwendig ist [46]. Neben dem direkten Einmischen der Haftvermittler in das Flüssigsilikon besteht auch die Möglichkeit das Substratmaterial mit einem Haftvermittler zu versehen [67, 68]. Das eingesetzte Haftvermittlersystem weist neben hydrolisierbaren Alkoxygruppen auch organofunktionelle Gruppen auf (siehe Abbildung 28).

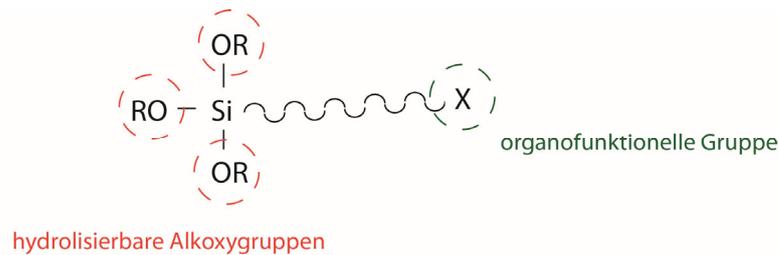


Abbildung 28 Die allgemeine Strukturformel eines organofunktionellen Silans.

Die hydrolisierbaren Alkoxygruppen reagieren dabei mit den anorganischen SiO-Ketten des Silikons, während die organofunktionelle Gruppe mit den organischen Gruppen des Thermoplasts eine Verbindung eingehen [6]. Die funktionelle Gruppe X kann dabei auf den Thermoplast abgestimmt werden, damit die organischen Gruppen des Silans kompatibel zum Polymer sind und somit eine überwiegend chemische Reaktion stattfinden kann [14, 69]. So kommen Silane zum Einsatz, die u.a. Amino-, Epoxy-, Glycidoxy-, Vinyl- oder Isocyanatgruppen enthalten [6, 14, 70]. Ein wichtiger Vertreter bei selbsthaftenden Silikonen ist Glycidoxypropyltrimethoxysilan (siehe Abbildung 29) [65, 66, 71].

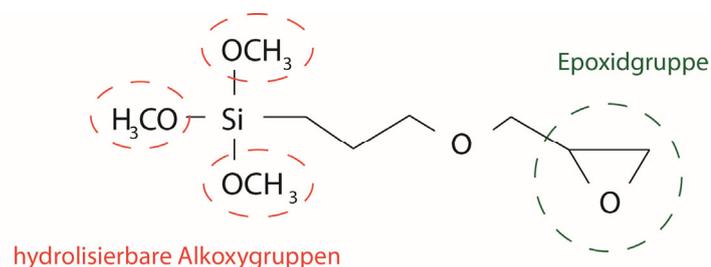


Abbildung 29 Beispiel für ein organofunktionelles Silan als Haftvermittler: Glycidoxypropyltrimethoxysilan.

Die Alkoxygruppen der organofunktionellen Silane gehen während der Vernetzung eine Bindung zum Kammvernetzer ein. Dabei entstehen zunächst durch eine Hydrolyse der Alkoxygruppen Silanole (Si-OH) [6, 70, 72]. Diese können dann mit den SiH-Gruppen des Vernetzers reagieren. Parallel verläuft während der Vernetzungsreaktion eine Anbindung der Vinylenden der Silikonketten an den Kammvernetzer (siehe Kapitel 2.1.2). Am Ende der Vernetzung sind somit die organofunktionellen Silane in das Silikonnetzwerk integriert (siehe Abbildung 30).

Wie aus Abbildung 30 ersichtlich und in Kapitel 2.3.4.1 erläutert, werden für die Anbindung an den Thermoplast funktionelle Gruppen benötigt, um eine Haftung zu erhalten. Aus diesem Grund

eignen sich vor allem PBT oder PA, aber auch Hochtemperaturthermoplaste wie PEEK als Trägermaterial für Flüssigsilikon [13, 14, 17, 43, 49, 50, 51]. Generell gibt es jedoch auch funktionelle Gruppen über eine Oberflächenbehandlung einzubauen [14, 49, 51, 52]. Dieser Weg wird in Kapitel 2.3.3 beschrieben. Allerdings sind viele Haftvermittlersysteme, wie z. B. Glycidoxypropyltrimethoxysilan, nicht für alle Anwendungen geeignet. Aus diesem Grund gibt es alternative Haftvermittler, die u.a. für Lebensmittelanwendungen geeignet sind. Bei diesen Systemen werden zwei Vernetzer genutzt, wobei einer der Vernetzer die organofunktionelle Gruppe für den Thermoplast enthält [73].

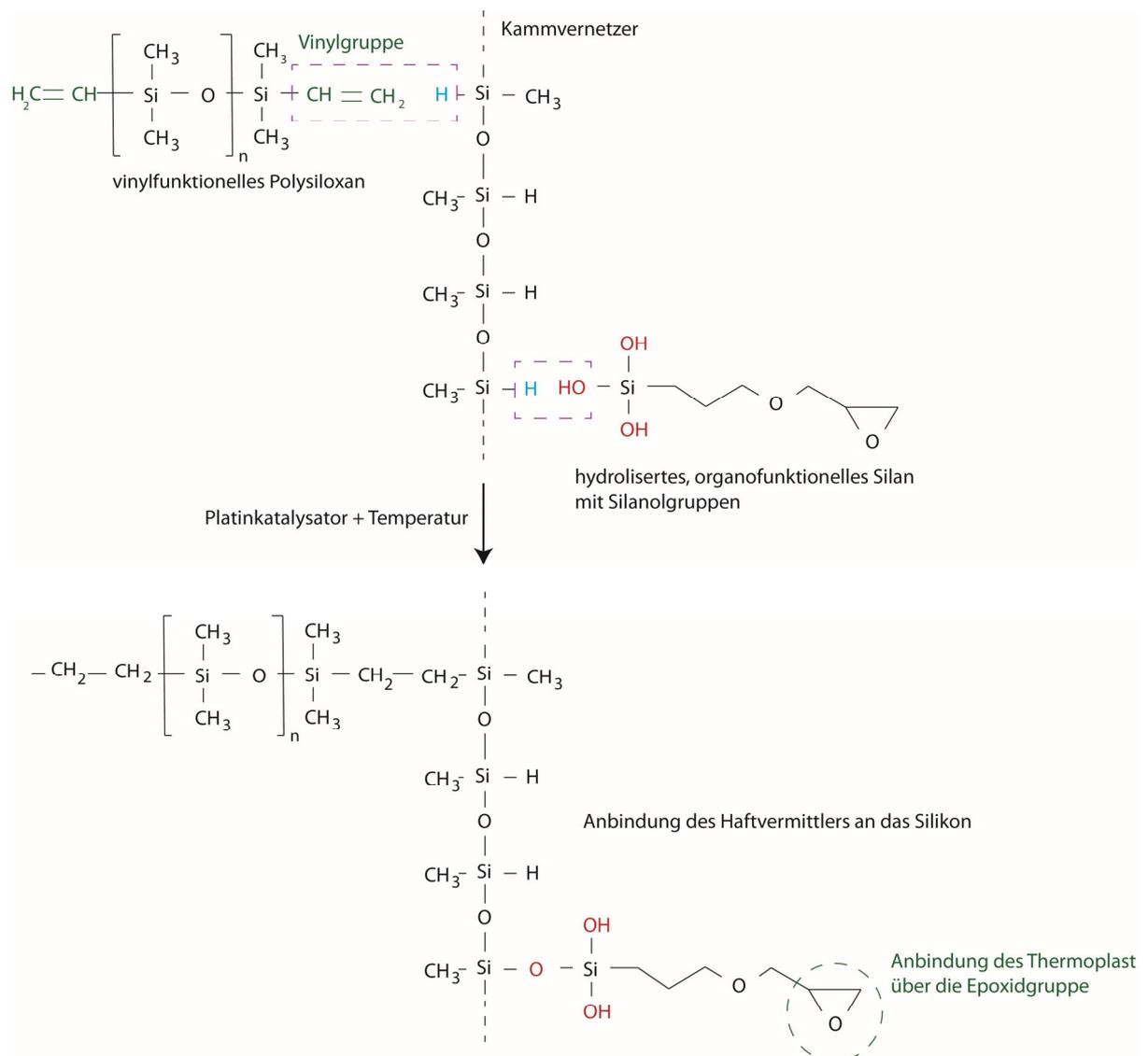


Abbildung 30 Anbindung des organofunktionellen Silans an das Silikon. Die Anbindung erfolgt über die hydrolisierten Alkoxygruppen an den Kammvernetzer [14, 46].

2.3.4.4 Einflüsse auf die Haftqualität von Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunden

Wie bereits erwähnt spielt die Haftung zwischen zwei Komponenten eine wichtige Rolle. Die Haftung und deren Qualität wird dabei nicht nur durch die verwendeten Polymere beeinflusst, sondern auch durch weitere Faktoren, wie die Herstellungsparameter, Vorbehandlung durch eine Oberflächenbehandlung oder Nachbehandlung durch einen Temperprozess, sowie die Lagerung der Verbunde. In den folgenden Kapiteln wird der Einfluss von Oberflächenbehandlungsmethoden, Spritzgießparametern und Lagerbedingungen auf die Haftung dargestellt.

Die Haftung zwischen zwei Komponenten kann durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die Oberflächenstruktur des Substrats beeinflusst werden [38]. Um die Haftung folglich zu verbessern, gibt es die Möglichkeit die Trägeroberfläche vorzubehandeln, so dass unter anderem die Oberflächenstruktur verändert wird, so dass die mechanische Adhäsion gefördert wird, oder die Oberflächenenergie gesteigert wird, so dass die Benetzbarkeit und Absorption verbessert wird. In der vorliegenden Arbeit dient der gespritzte Thermoplast als Substratmaterial für das Flüssigsilikon, so dass dieser für eine Haftungsverbesserung zwischen den beiden Komponenten im festen Zustand **oberflächenbehandelt** wird. Generell gibt es verschiedene Methoden der Oberflächenvorbehandlung, welche sich nach der DIN EN 13887 [74] in mechanische, elektrische, chemische und thermische Vorbehandlungen sowie in Beschichten und Reinigen unterteilen lassen. Einige Oberflächenbehandlungsmethoden sind in Tabelle 4 zusammengefasst [39, 74 – 77].

Tabelle 4 Zusammenfassung der gängigsten Oberflächenbehandlungsmethoden und deren Zuordnung hinsichtlich der Verfahrensart.

Behandlungsmethode	Art des Verfahrens	Ablauf des Verfahrens	Material
Atmosphärendruckplasma	elektrisch	inline, offline	Polymere, Metalle
Beflammung	thermisch	inline, offline	Polymere
Corona	elektrisch	inline, offline	Polymere
Primer/Grundierung	Beschichten	offline	Polymere, Metalle, Keramik, Glas
Schleifen	mechanisch	offline	alle Materialien

Neben den in Tabelle 4 zusammengefassten Aspekten unterscheiden sich diese Verfahren ebenfalls hinsichtlich der Prozessdauer. Während das Schleifen deutlich am längsten dauert, hängen das Plasma, die Beflammung und die Coronavorbehandlung von den zu erzielenden Ergebnissen und den Bauteilgrößen ab. So sind bereits Behandlungsdauern von wenigen Sekunden realisierbar. Je nach Aufbringung des Primers (händisch oder mit Sprühflasche) zählt dieses Verfahren auch zu den schnellen Verfahren.

In dieser Arbeit kommen jeweils eine elektrische (Plasma) und eine thermische (Beflammung) Behandlungsmethode sowie eine Beschichtung (Primer) zum Einsatz. Aus diesem Grund wird im Folgenden näher auf diese drei Behandlungsmethoden eingegangen. Je nach verwendeter Behandlungsmethode wird die chemische und/oder physikalische Struktur des Polymers geändert. Dadurch wird die chemische Affinität und Benetzbarkeit verbessert, so dass sich die Polarität der Oberfläche erhöht. Die Funktionalisierung der obersten Molekülschicht wird durch einen wie auch immer gearteten Energieeintrag (abhängig von der Behandlungsmethode) bewirkt [75]. In der Regel werden in die Polymeroberfläche sauerstoffhaltige Gruppen eingebracht [75, 78, 79]. Zeitgleich findet außerdem bei fast allen Oberflächenbehandlungsmethoden eine Veränderung der Oberflächentopographie statt.

Die Vorbehandlung mittels Plasma kann durch das Atmosphärendruck- oder Niederdruckplasmaverfahren stattfinden. Der Hauptunterschied der beiden Verfahrensvarianten liegt in der Anlagentechnologie. Während Niederdruckplasmaanlagen hauptsächlich in einem Druckbereich von 10^{-2} bis 10^{-6} bar arbeiten [38], liegt der Einsatz des Atmosphärendruckplasmas, wie der Name bereits sagt, bei Atmosphärendruck. Ein weiterer Unterschied der beiden Verfahren liegt in der Temperaturbelastung. Aufgrund der Vakuumtechnologie ist die Temperaturbelastung im Niederdruckverfahren fast gar nicht vorhanden. Nachteilig ist jedoch hier, dass die Bauteilgröße aufgrund der Vakuumkammer limitiert ist. Generell wird Plasma oft als vierter Aggregatzustand bezeichnet. Es ist ein Gemisch aus freien Elektronen, positiven Ionen und Neutralteilchen [80]. Durch eine Oberflächenbehandlung mit Plasma werden sowohl die morphologischen als auch die chemischen Eigenschaften geändert [80], wobei die Haupteigenschaften des Polymers erhalten bleiben. Die morphologischen und chemischen Änderungen finden in Schichten von bis zu 5 μm Tiefe statt. Hierbei werden die Behandlungseffekte in so genannte „Oberflächeneffekte“ (bis zu 5 nm) und „Tiefeneffekte“ (bis zu 5 μm tief) unterteilt [80]. Eine Funktionalisierung der Oberfläche findet hier durch das Einbringen von funktionalen Gruppen über eine Oxidation der Oberfläche statt [48, 80, 81]. Die Initiierung findet durch im Plasma enthaltenen Teilchen statt. Diese können aufgrund ihres hohen Energiegehalts die chemischen Bindungen der Polymere aufbrechen,

so dass sich an der Substratoberfläche Polymerradikale ausbilden. Um die Bindungen an den Polymeren aufbrechen zu können, werden zur Spaltung von C-C-Bindungen und C-H-Bindungen mindestens 348 kJ/mol bzw. 436 kJ/mol benötigt. Dies entspricht 3,4 eV bzw. 4,4 eV pro Teilchen. Die an der Oberfläche gebildeten Radikale sind sehr bindungsfreudig und bilden je nach Prozessgas (z. B. Stickstoff, Sauerstoff oder Druckluft) funktionelle Gruppen aus. Dabei werden sowohl sauerstoffhaltige Gruppen, wie Carbonyl- oder Carboxylgruppen, eingebaut, aber auch primäre und sekundäre Aminogruppen durch den Stickstoff in der Atmosphäre und im Prozessgas können entstehen. Viele Plasmaverfahren finden unter der Niederdruckatmosphäre statt. Diese Verfahrensoption ist jedoch für das Spritzgießen nur bedingt geeignet, da dieses Verfahren nicht in den Prozess integrierbar ist. Für das Niederdruckplasma werden vakuumtechnische Vorrichtungen, wie Pumpen, Vakuumkammer und Gasschleusen benötigt. Das Atmosphärendruckplasma hingegen lässt sich sehr einfach durch die Integration von Plasmadüsen/-jets in den Prozessablauf integrieren. [82, 83]. Die Plasmaquelle ist, wie bereits erwähnt, in einer zylindrischen Düse untergebracht. Diese Düse weist eine innenliegende, zentrische Elektrode (Kathode) und ein rotations-symmetrisches metallisches Gehäuse (Anode) auf [38]. Um das Plasma zu erzeugen, wird zwischen den beiden Elektroden eine elektrisch gesteuerte Entladung gezündet, so dass die Elektronen von dem verwendeten Prozessgas zur Anode wandern, die Atome ionisiert werden und dadurch in den Plasmazustand überführt werden. Durch diese Bewegung der Elektronen werden so genannte Stromfäden erzeugt. Das Plasma wird im Anschluss von den Stromfäden durch eine gezielte Luftführung und aufgrund der turbulenten Strömungsgeometrie getrennt, so dass dieses nach dem Austreten aus der Düse nahezu potentialfrei ist [38]. Damit das Plasma homogen auf der Substratoberfläche verteilt werden kann, wird der Plasmastrahl mittels einer Rotation der Düse um die Mittelachse appliziert. Neben der Variation des Prozessgases (z. B. Stickstoff, Sauerstoff oder Druckluft) zeigen auch die Gasflussrate, die Düsengeometrie, die Behandlungsdauer, der Düsenabstand oder auch die Leistung der Plasmaquelle einen Einfluss auf die Oberflächenbehandlung. Dabei können unterschiedlich ausgeprägte Effekte auf die chemische und morphologische Struktur der behandelten Polymeroberfläche auftreten. Neben dem Reinigen der Polymeroberfläche, werden Radikale für die Ausbildung von funktionellen Gruppen gebildet, es können Plasmapolymerschichten abgeschieden werden und die Oberfläche kann geätzt werden. Diese Effekte können auch alle gleichzeitig ablaufen.

Die Beflammung zählt zu den thermischen Vorbehandlungsmethoden und ist eine häufig angewandte Methode zur Oberflächenvorbehandlung von Kunststoffen. Die Gasflamme eines Brenners wird bei dieser Methode über die Substratoberfläche verfahren, so dass diese aktiviert wird. Als Gas kommen Kohlenwasserstoff (wie Methan, Propan oder Butan), welches mit Luft gemischt

ist, zum Einsatz. Weiterhin zählt in der Regel die Gasflamme eines Bunsenbrenners, wie er in dieser Arbeit zum Einsatz gekommen ist, zu den so genannten laminar, vorgemischten Flammen [75]. Bei einer vorgemischten Flamme werden die gasförmigen Reaktionspartner vor der Verbrennung homogen durchgemischt. Weiterhin wird eine laminar vorgemischte Flamme in zwei Zonen unterteilt: primär und sekundäre Zone. Dabei haben diese beiden Zonen unterschiedliche Eigenschaften. Während die Primärzone vorrangig reduzierend wirkt, findet in der Mitte sowie im oberen Bereich der Sekundärzone eine oxidierende Wirkung statt [75]. Generell ist die Beflammung im Hinblick auf die Investitionskosten und Betrieb ein relativ kostengünstiges Verfahren. Dabei kann das Verfahren diskontinuierlich, aber auch inline betrieben werden, in dem ein Roboterarm verwendet wird. So kann der Prozess vollständig automatisiert werden und ist auch zum Beispiel in einen Spritzgießprozess integrierbar. Durch die Beflammung findet neben einer Funktionalisierung durch die Oxidation an der Oberfläche auch eine physikalische Modifikation bzw. morphologische Änderung der Oberfläche aufgrund des Wärmeeintrags von bis zu 1.200 °C statt [47, 48, 75, 81, 84]. Durch diese hohe Prozess Temperatur kann die Oberfläche des Polymers eine Temperatur zwischen 200 bis 400 °C für einige Sekunden erfahren [85]. Bei einer Beflammung werden vorrangig in der obersten Moleküllage, im Bereich von 2 – 4 nm die langkettigen Polymerketten aufgebrochen, so dass durch entstandene Radikale, energiereiche Spezies und reaktive Teilchen die Oberflächen oxidiert werden. Weiterhin brechen entstehende Elektronen Kohlenwasserstoffbindungen und C-C-Bindungen der Polymere auf, so dass auf der Kunststoffoberfläche weitere Radikale gebildet werden, welche wiederum mit Teilchen aus der Brennerflamme reagieren können. Auf diese Weise wird neben Sauerstoff auch Stickstoff gebunden, so dass neben Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen auch Amino-, Amid- oder Nitrilgruppen entstehen [47, 75]. Bauer et al. [48] haben außerdem festgestellt, dass die Art, Verteilung und Konzentration der funktionellen Gruppen vom behandelten Kunststoff abhängig sind. Bei einer Beflammung spielen die Prozessparameter (u.a. Behandlungsdauer, Prozessgas, Abstand Flamme zu Oberfläche) eine wichtige Rolle, da der Kunststoff bei falschen Parametern, wie einer zu langen Behandlungsdauer, geschädigt wird. In der Regel wird durch die Beflammung eine Haftung zwischen zwei Komponenten verbessert. So konnte zwischen einem Polyolefin und Polyurethanlack (PUR) [86] bzw. Styrolbutadienkautschuk (SBR) eine Haftung erzielt werden [84].

Für das Beschichten eines Kunststoffs können Primer verwendet werden. Primer sind niederviskose Flüssigkeiten, die auf die Oberfläche eines Kunststoffbauteils durch Streichen, Tauchen oder Spritzen aufgetragen werden. In der Regel haben Primer zwei Bindungsstellen für die entsprechenden Verbundpartner [39]. Aktuell sind die populärsten Primer Silantypen (siehe Abbildung

31) auf der Basis von $X-(CH_2)_n-Si(R')_3$ mit $n = 0 - 3$, wobei R' in der Regel ein Alkoxy- oder Acetoxygruppe oder ein Chloratom ist [39]. R' -Si-Bindungen ergeben nach einer Hydrolyse Silanole, die wiederum zu Silikonen, Glas, etc. haften. Das X-Atom ist meistens eine Oxiran- oder Vinylgruppe. Diese Gruppen gehen eine Bindung zum anderen Verbundpartner, wie einem Thermoplast ein. Abhängig von dem zu behandelten Polymer können ein- oder mehrkomponentige Primer zum Einsatz kommen. Generell können Primer bis zu 90 % Lösemittel enthalten. Dadurch weisen diese eine geringe Viskosität auf, so dass die Benetzbarkeit erleichtert wird.

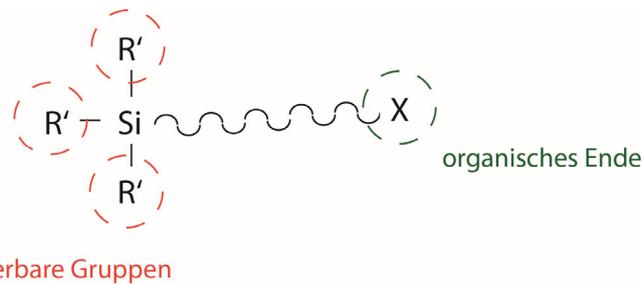


Abbildung 31 Schematische Darstellung der allgemeinen Strukturformel eines Primers auf Silanbasis. R' kann eine Alkoxy- oder Acetoxygruppe oder ein Chloratom sein. Das organische Ende (X) ist meistens eine Epoxy- oder Vinylgruppe.

Für die Verwendung eines Primers gibt es bei der Herstellung von Hart-Weich-Verbunden unterschiedliche Vorgehensweisen. Die eine Möglichkeit besteht darin, den Primer auf den Träger direkt mittels Pinseln, Sprühen oder Tauchen aufzubringen und im Anschluss daran kurz Ablüften zu lassen [49]. Dies dient dazu die Grundierung durch Feuchtigkeit abzubinden und das Lösemittel abzulüften. Optional kann dann noch die „Grundierung“ eingebrannt werden, um die Haftung zum Trägermaterial zu verbessern [49]. Im Anschluss wird dann das Silikon aufgebracht. Neben diesem Verfahren besteht die Option den Primer erst nach einer entsprechenden Oberflächenbehandlungsmethode aufzubringen. Vorteil bei dieser Methode ist unter anderem, dass die zuvor behandelte Oberfläche konserviert wird. Beide Varianten zeigen, dass bei der Verwendung eines Primers zunächst das Substrat behandelt werden muss, gegebenenfalls ablüften muss und anschließend als Insert in den Prozess eingefügt wird.

Die vorgestellten Methoden sind nochmals in Tabelle 5 hinsichtlich der Verfahrensart, der Integrationsmöglichkeit in den Prozess, sowie deren Tiefenwirkung und eingeführte funktionelle Gruppen zusammengefasst.

Tabelle 5 Zusammenfassung der vorgestellten Oberflächenbehandlungsmethoden.

Behandlungsmethode	Art des Verfahrens	Integration in den Prozess	Tiefenwirkung	Funktionelle Gruppen
Atmosphärendruckplasma	elektrisch	direkt in den Prozess oder als Insert	bis zu 5 µm	Carbonyl- oder Carboxylgruppen, sowie primäre und sekundäre Amine
Beflammung	thermisch	direkt in den Prozess oder als Insert	2 - 4 nm	Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxylgruppen, aber auch Amino-, Amid- oder Nitrilgruppen
Primer	beschichten	als Insert	direkt auf der obersten Molekülschicht	organische Gruppen, wie Oxirane

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 erwähnt, werden aktuell fast ausschließlich polare Thermoplaste als Trägermaterial für ein Flüssigsilikon verwendet. Dies ist darin begründet, dass für den im Silikon enthaltenen Haftvermittler funktionelle Gruppen an der Oberfläche des Thermoplasts benötigt werden. Durch eine gezielte Erhöhung der funktionellen Gruppen oder durch spezielle Modifikationen, wie Oberflächenbehandlungen, kann diese Haftung verbessert oder sogar erst generiert werden [14, 49, 51, 52]. Als geeignete Verfahren konnten bereits das Beflammen, die Coronabehandlung, das Silikatisieren und das Plasmaverfahren identifiziert werden. Bei einer selbst durchgeführten Arbeit wurden Hochtemperaturthermoplaste mittels Corona und Plasma vor dem Überspritzen mit Silikon vorbehandelt [51, 52]. Ebenso kam das Beflammen zum Einsatz. Durch die Oberflächenbehandlung konnte eine Haftung zwischen einem haftungsmodifizierten Silikon und PEEK verbessert werden und eine Haftungssteigerung um ca. 300 % im Vergleich zur unbehandelten PEEK Variante erzielt werden [51]. Ebenso zeigte sich erst durch die Behandlung der Oberfläche von PEI eine Haftung zu dem Silikon und erreichte im Vergleich zur behandelten PEEK immerhin 76 % der Haftkraft. Weiterhin beschäftigte sich Seitz in ihrer Dissertation mit der Aktivierung der Oberfläche mittels Plasma von verschiedenen Thermoplasten und untersuchte die Haftung dieser zu verschiedenen Flüssigsilikonem [14]. So erzielte Seitz unter anderem durch die Oberflächenbehandlung (als Hauptverfahren Plasma) von Polypropylen und Polyethylen eine

Haftung zum Flüssigsilikon. Für ihre Hauptversuche, bei denen die miniaturisierte Probekörpergeometrie an die VDI Richtlinie 2019 angelehnt ist und die Probekörper über das Zweikomponentenverfahren mittels Einlegen eines vorgefertigten Trägers hergestellt wurden, verwendete Seitz jedoch vorrangig PEEK, PPS, PBT und PC [14].

Obwohl eine Haftung zwischen PP und Flüssigsilikon sowie PE und Flüssigsilikon möglich ist, sind diese Materialkombinationen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit limitiert, da das Flüssigsilikon wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben zu den hochtemperaturvernetzenden Systemen zählt. Je höher die Temperatur, desto schneller ist die Vernetzung. PP und PE sind jedoch im Vergleich zu anderen Thermoplasten, wie PBT, PA oder COC, bei Temperaturen über 120 °C nicht dauerhaft wärmeformbeständig, so dass diese ein Überspritzen mit Flüssigsilikon bei den benötigten Temperaturen nicht Stand halten und an den überspritzten Stellen erneut aufschmelzen. Eine Alternative hinsichtlich der hochtemperaturvernetzenden Systeme stellen die UV-Silikone dar. So konnte Schlitt in seiner Dissertation mittels einer zuvor genutzten Oberflächenbehandlung (z. B. UVC oder Plasma) einen Verbund aus einem PP und einem UV-Silikon herstellen. Allerdings sind auch wärmeformbeständige Polyolefine, wie z. B. ein cyclisches Olefin-Copolymer, für eine Erweiterung der bisherigen Verbundauswahl sehr interessant und es könnten die hochtemperaturvernetzenden Flüssigsilikonsysteme genutzt werden. Vorteil dabei ist, dass keine Werkzeuge aus UV-Licht durchlässigen Kunststoffen genutzt werden müssen und die Peripherie für die UV- Bestrahlung notwendig ist.

Der Einfluss von **Prozessparametern** auf die Haftung von Flüssigsilikon auf einen Thermoplast wurde bereits teilweise untersucht [17, 50]. So konnten Barros et al. feststellen, dass eine Erhöhung der Vernetzungszeit eine Haftungsverbesserung zwischen glasfaserverstärkten PBT und Flüssigsilikon bewirkt [50]. Ebenfalls wird die Haftung verbessert, wenn der eingelegte Träger vorgewärmt wird. Allerdings wird hier nicht darauf eingegangen, weshalb sich die Haftung bei einer Erhöhung der Vernetzungszeit und einem Vorwärmen des Trägers verbessert. Ronnewinkel beschäftigte sich in seiner Dissertation ebenfalls mit dem Einfluss von Spritzgießparametern auf die Haftung von Standardflüssigsilikon und haftungsmodifiziertem Flüssigsilikon auf verschiedenen Thermoplastträgern (PBT, PA 6.6, PA 12, PA 6, PA 6.3 und PES) [17]. Als Probekörper nutzte Ronnewinkel unter anderem einen Zugprüfkörper. Dieser wurde im einstufigen Zweikomponentenspritzgießverfahren mit einem Drehwerkzeug hergestellt. Ronnewinkel konnte dabei bei dem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon in Kombination mit den Thermoplastträgern feststellen, dass mit steigender Vernetzungstemperatur eine Verbesserung der Haftung zwischen den beiden Komponenten erzielt werden konnte. In Kombination mit einer geringen Werkzeugtemperatur für die Herstellung des Thermoplasts konnte die Verbundfestigkeit nochmals gesteigert werden.

Ebenso erwies sich das Tempern als Nachbehandlung als eine Möglichkeit die Haftung zu steigern, da der Haftvermittler ebenfalls aufgrund seines chemischen Aufbaus ein temperaturabhängiges Verhalten zeigt und seine vollständige Haftkraft erst mit der Zeit ausbilden [13, 17]. Neben den Prozessparametern (Vernetzungstemperatur und Werkzeugtemperatur) betrachtete Ronnewinkel den Einfluss verschiedener Probekörpergeometrien und Oberflächenrauigkeiten der Thermoplastträger. Ronnewinkel konnte hier feststellen, dass eine dickere Flüssigsilikonschicht eine höhere Haftung erzielt als dünnere Schichten und glattere Oberflächen rauhen vorzuziehen sind. Schlitt betrachtete in seiner Dissertation bei einem temperaturoushärtenden Silikon (40 Shore A) und PA 6 ebenfalls den Einfluss der Werkzeug- und Schmelzetemperatur des Thermoplastträgers, sowie des Nachdrucks bei der Herstellung des Trägers. Die Herstellung der Verbundprobekörper, deren Geometrie in Anlehnung an die VDI Richtlinie 2019 entspricht, erfolgt über ein Umsetzverfahren. Hierbei wird zunächst der Thermoplastträger produziert und die Platte im Anschluss mit einem Greifersystem in die zweite Werkzeughälfte zum Überspritzen mit dem Flüssigsilikon umgesetzt. Schlitt konnte feststellen, dass mit einer steigender Schmelzetemperatur die Schälwiderstände der PA 6 – LSR – Kombination abnehmen und auch eine steigende Werkzeugtemperatur des Thermoplastträgers zu einer Verringerung der Schälwiderstände führt. Zusätzlich betrachtete Schlitt den Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit des Flüssigsilikons. Er wählte hierbei 10, 20 bzw. 30 cm³/s als Geschwindigkeit. Hierbei konnte er höhere Verbundfestigkeiten feststellen. Er begründete diese Erkenntnis mit einer größeren Scherung des Silikons, so dass die Viskosität des scherverdünnenden Silikons niedriger vorliegt [7].

Bisher gibt es kaum Erfahrungswerte bezüglich der Entwicklung der Haftung von Thermoplast-Flüssigsilikonverbunden während der **Lagerung** bzw. unter **Umwelteinflüssen**, wie Temperatur und Zeit. Während Pohmer erwähnt, dass sich die Haftung zwischen den beiden Komponenten im Laufe von ein bis zwei Wochen nach der Herstellung verbessert [87], berichten Wurst et al., dass sich die Haftung von einem selbstaftenden Flüssigsilikon auf PBT nach einer Lagerung bei 65 % und 90 % Luftfeuchtigkeit über einen Zeitraum von 40 Tagen um ca. 40 % verschlechtert [35]. Sowohl Pohmer als auch Wurst et al. gehen jedoch nicht auf die Mechanismen ein, die zu einer Verbesserung bzw. Verschlechterung während der Lagerung vorliegen. Ebenso fehlt bei Pohmer eine Zeitangabe bezüglich der Haftungsentwicklung (siehe Abbildung 32). Weiterhin wird berichtet, dass eine Temperung zu einer Haftungssteigerung führen soll [17, 22, 87, 88].

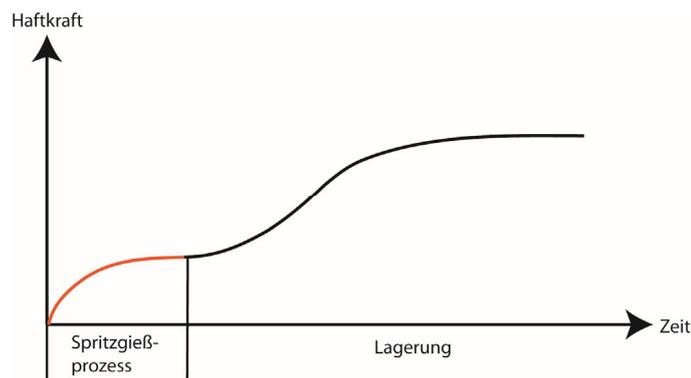


Abbildung 32 Schematische Darstellung zur Ausbildung der Haftkraft in Abhängigkeit von der Zeit (nach [87]).

Sowohl nach der Diffusionstheorie als auch bei der Theorie zur Haftung durch chemische Bindungen sind höhere Temperaturen zum Haftungsaufbau von Vorteil [21]. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass bei höheren Temperaturen die Beweglichkeit der Moleküle zunimmt. Weiterhin nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von chemischen Bindungen mit steigender Temperatur zu. Bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C wird diese bereits laut der Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel von Van't Hoff verdoppelt bis verdreifacht [89]. Im Fall des Haftvermittlers, der ebenfalls temperaturabhängig reagiert, kann dieser schneller mit den funktionellen Gruppen des Thermoplasts reagieren. So wird die Haftung schneller erreicht.

2.3.5 Zusammenfassung des Stands der Technik von Hart-Weich-Verbunden

Stand der Technik ist, dass verschiedene Spritzgießparameter einen Einfluss auf die Haftung zwischen einem Flüssigsilikon und einem Thermoplast haben. Hierzu gehören die Werkzeugtemperatur, die Vernetzungszeit sowie die Einspritzgeschwindigkeit. Welchen genauen Einfluss die Einspritzgeschwindigkeit auf die Haftung zeigt, wird jedoch nicht erwähnt [90]. Obwohl Schlitt [7] in seiner Dissertation bereits zeigte, dass die Einspritzgeschwindigkeit einen Einfluss auf die Haftung zwischen einem temperaturvernetzenden System und PA 6 hat, werden lediglich drei verschiedene Einstellungen der Einspritzgeschwindigkeit betrachtet.

Neben den Spritzgießparametern spielen auch die Oberflächenstruktur und funktionelle Gruppen an der Oberfläche eine Rolle. Damit einhergehend auch die Oberflächenbehandlung des Thermoplasts. So kann in der Regel die Haftung zwischen einem Flüssigsilikon und einem Thermoplast durch eine Oberflächenbehandlung gesteigert werden, da entweder zusätzliche funktionelle Gruppen eingebracht werden oder eine Haftung erst ermöglicht wird. Bisher wurde jedoch von

keiner erfolgreichen Haftung zwischen einem COC als Polyolefin und einem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon berichtet und es konnte somit auch noch nicht geklärt werden, auf welchem Haftungsmechanismus die Haftung zwischen diesen beiden Komponenten basieren könnte.

Obwohl es bereits erste Grundlagen zur Haftungsentwicklung zwischen einem polaren Trägermaterial und einem Flüssigsilikon über einen längeren Zeitraum gibt, wird nicht näher auf die wirkenden Mechanismen eingegangen. So kann bisher nicht geklärt werden, warum sich die Haftung bei einer Lagerung von mehreren Tagen oder Wochen verschlechtert und wie sich unter anderem die Lagerungstemperatur auswirkt. Weiterhin besteht noch kein direkter Zusammenhang zwischen der Vernetzung bzw. des Vernetzungsgrads und der Haftung zwischen einem Flüssigsilikon und einem Thermoplast.

3 Motivation, Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Wie in der Einleitung und dem Stand der Technik bereits dargelegt, stellen Hart-Weich-Verbunde auf Basis von Thermoplasten und Flüssigsilikon eine relevante Materialpaarung dar. Allerdings sind die wichtigen Mechanismen der Haftung dieser Kombination in der Literatur noch nicht aufgeklärt. Zum einen wurde das Flüssigsilikon bereits von mehreren Arbeitsgruppen hinsichtlich seiner Vernetzung und der Haupteinflüsse auf diese untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Qualität der Haftung vorrangig von der Vernetzungstemperatur, aber auch der -zeit abhängig ist. Weiterhin spielt auch die Zusammensetzung des Silikons eine Rolle. Jedoch wird in keiner Arbeit bisher beschrieben, wie sich der Vernetzungsgrad auf die Haftung zwischen einem polaren Thermoplast und einem Flüssigsilikon auswirkt.

Auf dem Gebiet der Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde gibt es bereits Vorarbeiten die aber die wirkenden Haftungsmechanismen nicht aufklären. Dabei zeigten Ronnewinkel und Schlitt, welche Spritzgießparameter einen Einfluss auf die Haftung zwischen den beiden Partner haben. Die beiden gingen jedoch in ihren Ausführungen nicht weiter auf den wirkenden Haftungsmechanismus ein. Ebenso wurden vorrangig nur polare Thermoplaste als Trägermaterial untersucht. Die Polyolefine wurden nur zweitrangig betrachtet bzw. kaum näher verfolgt, da unter anderem nahezu keine Haftung zwischen einem unpolaren Trägermaterial und einem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon stattfindet. Polyolefine bieten jedoch aufgrund ihres Preises eine gute Alternative. Wenn das Polyolefin nun zusätzlich eine gute Formstabilität bei der Herstellung mit dem hochtemperaturvernetzten Silikon aufweist, kann hier eine neue Kombination gefunden werden, so dass zum Beispiel auch Einsatzgebiete in der Medizinbranche denkbar wären. Ebenso zeigte sich in der bisherigen Literatur, dass eine Oberflächenbehandlung bei Hart-Weich-Verbunden oftmals hilfreich ist. Weiterhin fehlt bislang eine ausführliche Betrachtung der wirkenden Mechanismen im Hinblick auf die Langzeitstabilität.

Ziel dieser Arbeit ist es, für einen Hart-Weich-Verbund aus einem steifen unpolaren Polyolefinträger und einem flexiblen, haftungsmodifizierten Flüssigsilikon die wissenschaftlichen Grundlagen für die Mechanismen der Haftung zu erforschen.

Zum Erreichen dieses Ziels, wird die vorliegende Arbeit in drei Teilgebiete mit verschiedenen Zielen unterteilt: das Flüssigsilikon (Kapitel 6), die Grenzfläche zwischen den im Vergleich zu COC polaren Thermoplasten (PBT und PA 12) und dem Flüssigsilikon (Kapitel 7) und die Herstellung neuartiger Verbunde aus einem Polyolefin (hier COC) und einem Flüssigsilikon (Kapitel 8). Dabei wird aufbauend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 6 und den ersten Untersuchungen in Kapitel 7

für die weiteren Untersuchungen der Fokus auf einen polaren Thermoplast und ein Flüssigsilikon gelegt.

Nach der Untersuchung verschiedener Flüssigsilikone und der näheren Betrachtung der Grenzfläche zwischen PBT und einem Flüssigsilikon wird eines der Flüssigsilikone für die Herstellung der COC-Flüssigsilikon-Verbunde ausgewählt. Die Teilkapitel und -ziele stellen sich wie folgt dar:

i. „Das Flüssigsilikon - Grundlagenuntersuchungen“:

- Verständnis des Vernetzungsverhaltens von zwei haftungsmodifizierten Flüssigsilikonen

ii. „Die Grenzfläche – Einflüsse auf die Grenzfläche zwischen einem polaren Thermoplast und dem Flüssigsilikon“:

- Einfluss des Haftvermittlers und der funktionellen Gruppen des Trägermaterials auf die Haftung zwischen dem polaren Thermoplast (PBT und PA 12) und den haftungsmodifizierten Flüssigsilikon (Auswahl des Trägermaterials für die weiteren Untersuchungen)
- Beurteilung des Einflusses der Spritzgießparameter Vernetzungszeit, Vernetzungstemperatur, Einspritzgeschwindigkeit und Staudruck des Flüssigsilikons sowie die Werkzeugtemperatur bei der Thermoplastplattenherstellung auf die Haftung zwischen den polaren Thermoplasten und dem Flüssigsilikon
- Aufklärung des Einflusses der Vernetzungskinetik auf die Haftung zu PBT
- Verständnis im Hinblick auf wirkenden Haftungsmechanismus zwischen PBT und Flüssigsilikon
- Identifikation des Einflusses der Lagerung (Temperatur und Zeit) auf die Haftungsqualität des Verbundes aus PBT und Flüssigsilikon
- Ableitung von Struktur-Prozess-Eigenschaftsbeziehungen des PBT-Flüssigsilikon-Verbunds

iii. „Neuartige Verbunde – Ein Verbund aus einem Polyolefin und einem Flüssigsilikon“:

- Beurteilung der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf einen Verbund aus einem COC und einem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon

- Einfluss der Oberflächenbehandlung des COC-Trägers auf die Haftung mit den haftungsmodifizierten Flüssigsilikon

Für die Auswahl eines geeigneten haftungsmodifizierten Flüssigsilikons werden im ersten Schritt Grundlagenuntersuchungen an zwei Flüssigsilikon durchgeführt, die sich im Hinblick auf den Haftvermittler unterscheiden. Im Anschluss werden die beiden ausgewählten Flüssigsilikon mit zwei polaren Thermoplastträgern (PBT und PA 12) kombiniert. Bei diesen Materialkombinationen findet aufgrund der funktionellen Gruppen des PBT bzw. des PA 12 und der im Flüssigsilikon enthaltenden Haftvermittler eine Haftung statt, so dass bei dieser Materialkombination der Haftungsmechanismus, d.h. welche Haftungstheorie und welche chemischen Gruppen zum Tragen kommen, näher betrachtet und ein Verständnis für den wirkenden Haftungsmechanismus getroffen werden kann.

Im Anschluss wird aufbauend auf die bisherigen Ergebnisse ein im Vergleich zu den Polyolefin polarer Thermoplast (PBT) ausgewählt, um im darauffolgenden Schritt die Einflüsse der Vernetzung des Silikon, der Variation der Spritzgießparameter der Flüssigsilikon (Vernetzungszeit, -temperatur, Einspritzgeschwindigkeit und Staudruck des Silikon) zu betrachten. Für die weiteren Schritte wird der Fokus auf ein Flüssigsilikon gerichtet. Dabei wird der Einfluss der Vernetzungskinetik, sowie der Haftungsmechanismus nochmals betrachtet und der Einfluss einer Lagerung auf die Haftungsqualität betrachtet und beurteilt. Als Polyolefin kommt ein cyclisches Olefin-Copolymer zum Einsatz. Aufbauend auf diesen Untersuchungen wird eines der beiden Flüssigsilikon ausgewählt, um einen Verbund aus einem COC und dem Flüssigsilikon zu generieren. Da Polyolefine in der Regel keine direkte Haftung zu einem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon zeigen, werden bei dem Polyolefin-Flüssigsilikon-Verbund Vorbehandlungsmethoden des Trägers betrachtet und beurteilt.

Um die formulierten Ziele der definierten Teilgebiete zu erreichen, wird der in Abbildung 32 schematisch dargestellte Weg verfolgt.

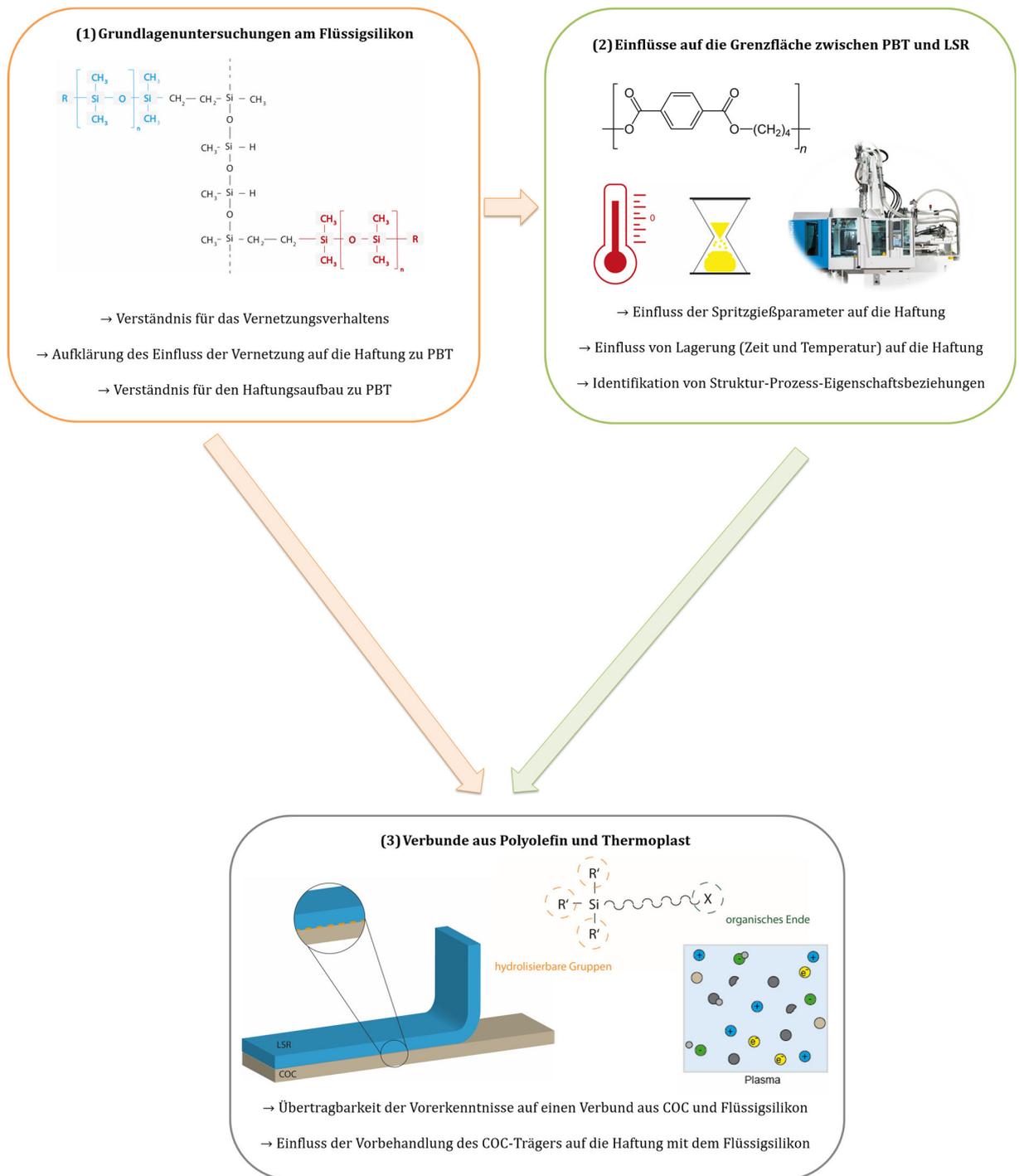


Abbildung 33 Graphische Darstellung der Vorgehensweise der Arbeit.

4 Materialien

4.1.1 Flüssigsilikon

In dieser Arbeit werden die haftungsmodifizierten Flüssigsilikone Elastosil® LR 3071/50 sowie Elastosil® LR 3070/50 von der Firma Wacker Chemie AG (Burghausen) verwendet. In Tabelle 6 sind die Spezifikationen zusammengefasst [63, 64].

Tabelle 6 Spezifikation von Elastosil® LR 3071/50 und Elastosil® LR 3070/50.

Eigenschaft	Elastosil® LR 3071/50	Elastosil® LR 3070/50
Dichte	1,12 g/cm ³	1,1 g/cm ³
Shorehärte	50 A	52 A
Reißdehnung	580 %	450 %
Reißfestigkeit	8 N/mm ²	8 N/mm ²
Viskosität ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$)	465.000 mPas	270.000 mPas
Spezifikation	Lebensmittelbereich	Allgemeiner Bereich

Die Komponente A des Flüssigsilikons Elastosil® LR 3071/50 ist ein Polydimethylsiloxan mit Vinylgruppen und die Komponente B ist ein Polydimethylsiloxan mit funktionellen Gruppen [91, 92]. Die funktionellen Gruppen des PDMS von Komponente B sind ein Know-How des Materialherstellers. Die Komponente A und B des Flüssigsilikons Elastosil® LR 3070/50 ist ebenfalls ein Polydimethylsiloxan mit Vinylgruppen [93, 94]. Weiterhin enthalten beide Silikone den für die Vernetzung notwendigen Katalysator und Si-H funktionalisierten Vernetzer, wobei hier die genaue Struktur nicht bekannt ist.

Bei beiden ausgewählten Flüssigsilikonssystemen ist ein Haftvermittler enthalten. Der Haftvermittler im Elastosil® LR 3071/50 umfasst zwei Vernetzersysteme auf Basis von verschiedenen Organosiloxanen [73]. Die genaue chemische Struktur der Haftvermittler ist ein Know-How der Hersteller. Es ist jedoch bekannt, dass die beiden Systeme synergetisch als Vernetzer zusammenwirken und dadurch die Haftung zu einem thermoplastischen Träger zur Stande kommt [73]. Im Elastosil® LR 3070/50 ist als Haftvermittler ein Glycidoxypropyltrimethoxysilan enthalten. Die Strukturformel des Haftvermittlers ist in Abbildung 29 dargestellt.

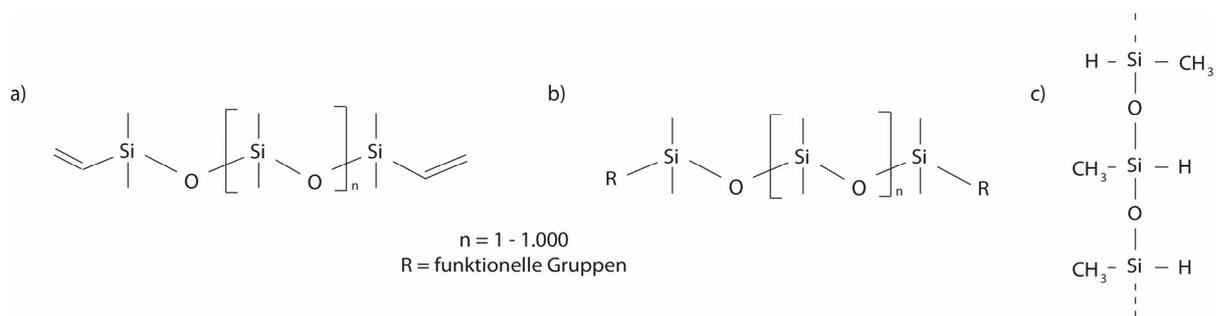


Abbildung 34 Chemische Strukturformel der a) Komponente A und b) Komponente B des Elastosil® LR 3071/50. Bei Elastosil® LR 3070/50 haben beide Komponenten die linke chemische Strukturformel. c) Ausschnitt aus der chemischen Strukturformel eines Si-H Vernetzers, welcher für die Vernetzung benötigt wird.

4.1.2 Teilkristalline und amorphe Thermoplaste

Als teilkristalliner Thermoplast kommt ein Polybutylenterephthalate (Celanex® 2402 MT) von der Firma Celanese Corporation (Sulzbach) zum Einsatz. Das Grilamid®TR90 von der Firma EMS-Chemie AG (Domat/Ems, Schweiz) ist ein Polyamid 12. Die technischen Thermoplaste werden nachfolgend als polar bezeichnet, da sie im Vergleich zum verwendeten Polyolefin polarer sind. Als Polyolefin wird ein cyclisches Olefin-Copolymer (Topas®6017S04) von der Firma Topas Advanced Polymers (Frankfurt am Main) verwendet. In Tabelle 7 sind die wichtigsten Spezifikationen des technischen Thermoplasts und des Polyolefins zusammengefasst [31, 95, 96, 97, 98].

Tabelle 7 Spezifikationen der verwendeten Thermoplaste.

Eigenschaften	Technische Thermoplaste		Polyolefin
	Celanex® 2402 MT	Grilamid®TR90	Topas® 6017S04
Dichte [g/cm ³]	1,31	1,00	1,02
E-Modul [MPa]	2.700	1.600	3.000
T _g [°C]	60	155	178
T _m [°C]	225	-	-
Thermoplastart	teilkristallin	amorph	amorph
Polarität	polar	polar	unpolar

5 Experimentelle Durchführung

5.1 Herstellung der Proben

5.1.1 Herstellung der Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde

5.1.1.1 Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde auf Basis von einem technischen Thermoplast

Die Herstellung der Hart-Weich-Verbunde aus Thermoplast und Flüssigsilikon findet auf der 65 t Zweikomponentenspritzgießmaschine Multinject CXV 65-180/55 der Firma KraussMaffei (München) statt. Die vertikale Spritzeinheit hat eine 3-Zonenschnecke mit einem Durchmesser von 20 mm. Mit dieser Spritzeinheit kann der Thermoplast über das klassische Thermoplastspritzgießen verarbeitet werden. Die Schnecke der horizontalen Spritzeinheit hat einen Durchmesser von 25 mm. Mit Hilfe dieser Spritzeinheit wird das Flüssigsilikon aufdosiert und in das Werkzeug eingespritzt. Die Dosieranlage von der Firma ELMET elastomere Produktions- und Dienstleistungs GmbH (Oftring, Österreich) für das Flüssigsilikon ist hinter der Spritzeinheit platziert.

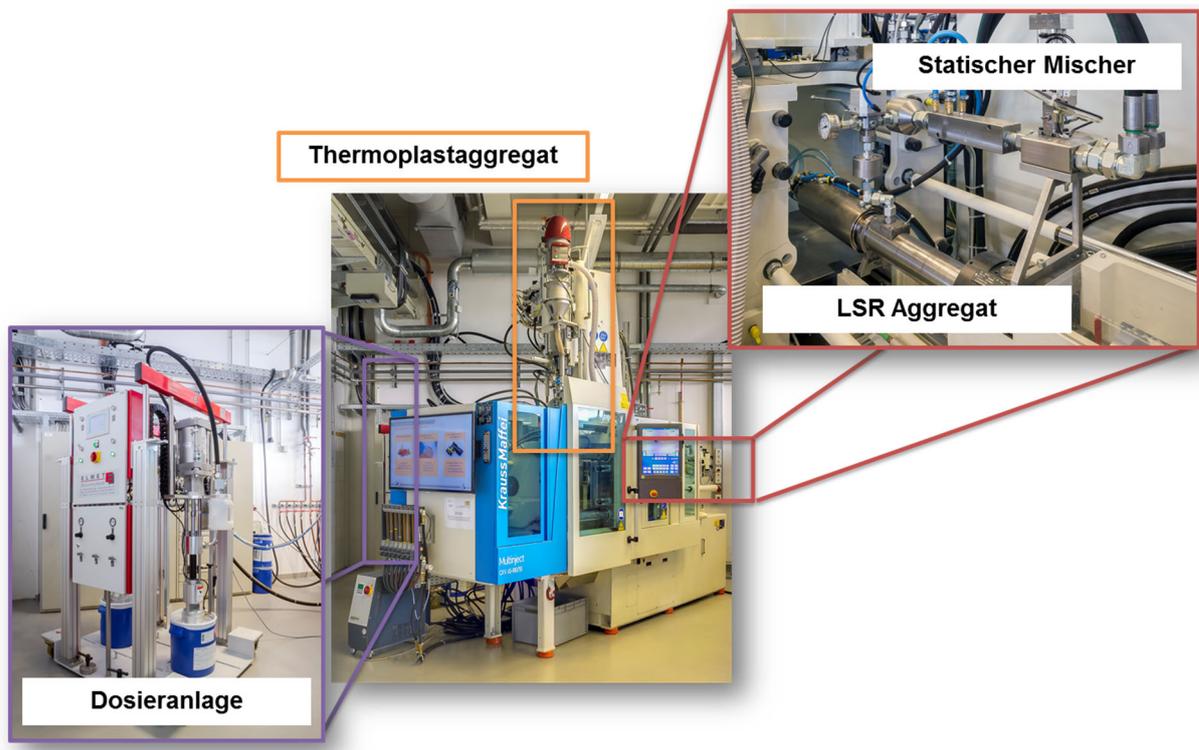


Abbildung 35 Zweikomponentenspritzgießmaschine Multinject CXV 65-180/55 und LSR-Dosieranlage.

Die Herstellung der Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde auf Basis des technischen Thermoplasts erfolgt über die Drehtellertechnologie, bei der die Drehung mittels eines im Werkzeug integrierten Drehtellers realisiert wird. Dabei wird im ersten Schritt in der oberen Werkzeugkavität (auf der Auswerferseite) ein Vorspritzling aus dem polaren, technischen Thermoplast (PBT) hergestellt und im darauffolgenden Schritt das Werkzeug geöffnet. Nach einer 180 ° Drehung findet ein erneutes Schließen des Werkzeugs statt und der Vorspritzling kann mit dem Flüssigsilikon überspritzt werden. Die Kavität für das Flüssigsilikon befindet sich dabei auf der Düsen Seite. Parallel zu diesem Schritt wird eine neue Trägerplatte aus Thermoplast hergestellt. In Abbildung 36 ist der Ablauf des Prozesses schematisch dargestellt.

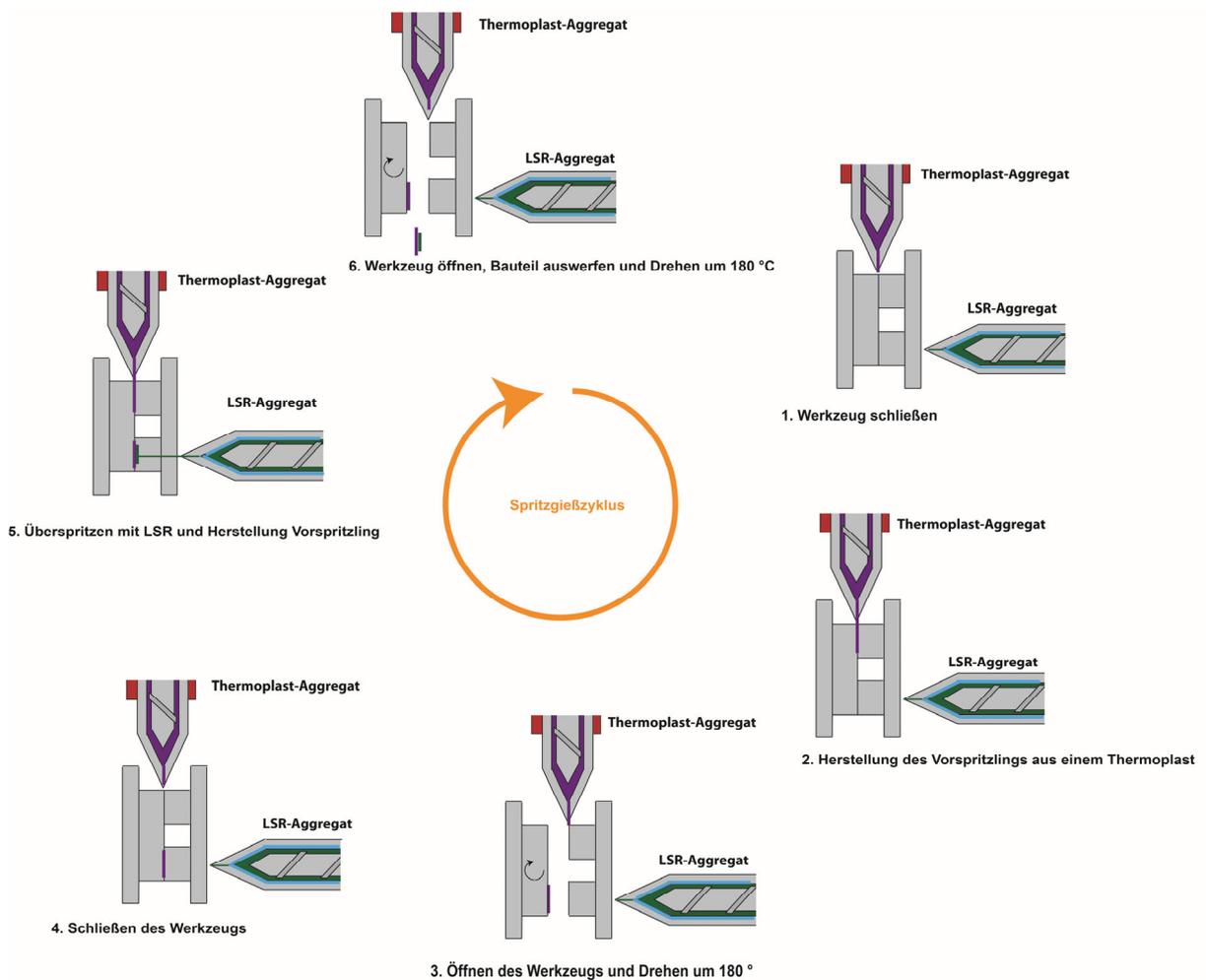


Abbildung 36 Schematische Darstellung des Prozessablaufes zur Herstellung von Hart-Weich-Verbunden aus einem Flüssigsilikon und einem technischen, polaren Thermoplast.

Generell ist für die Herstellung von Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunden ein spezielles Zweikomponentenwerkzeug (siehe Abbildung 37) notwendig. Das LSR-Spritzgießen unterscheidet sich vom konventionellen Thermoplast-Spritzgießen in der Hinsicht, dass es keine Abkühlphase gibt, sondern eine so genannte Vernetzungsphase. Somit ist einer der wichtigsten Punkte bei der Gestaltung des Zweikomponentenwerkzeugs die thermische Trennung zwischen LSR und Thermoplast. Der Thermoplastträger wird heiß in ein temperiertes Werkzeug (30 – 140 °C) gespritzt, während die Werkzeugtemperatur des Silikons zwischen 120 °C bis 200 °C liegt, um eine Vernetzung zu gewährleisten. Weiterhin sind zwei unterschiedliche Angussysteme notwendig, da für den Thermoplast ein Heißkanalverteiler und somit eine Heißkanaldüse wichtig ist, während für das Silikon ein Kaltkanalsystem vorhanden sein muss, um ein vorzeitiges Vernetzen zu verhindern.

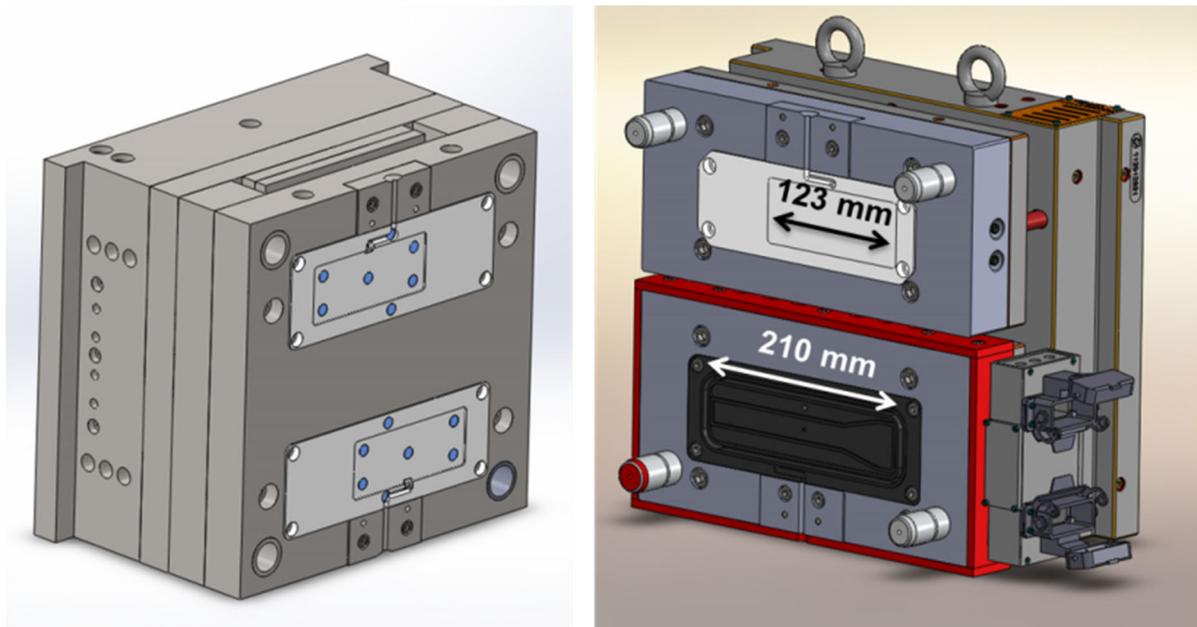


Abbildung 37 CAD-Zeichnung des Zweikomponentenwerkzeugs. Im oberen Werkzeugeinsatz wird die thermoplastische Trägerplatte hergestellt, während in der unteren Kavität das Flüssigsilikon ausvernetzt wird.

Der über das Zweikomponentenspritzgießen hergestellte Prüfkörper ist der VDI Richtlinie 2019 angelehnt (siehe hierzu 5.2.3.1). Die Trägerplatte hat die Abmaße (entsprechend der Werkzeugmodifikationen) $123 \times 40 \times 2 \text{ mm}^3$ und die Silikonlasche $210 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$. Der Prüfkörper ist in Abbildung 38 dargestellt.

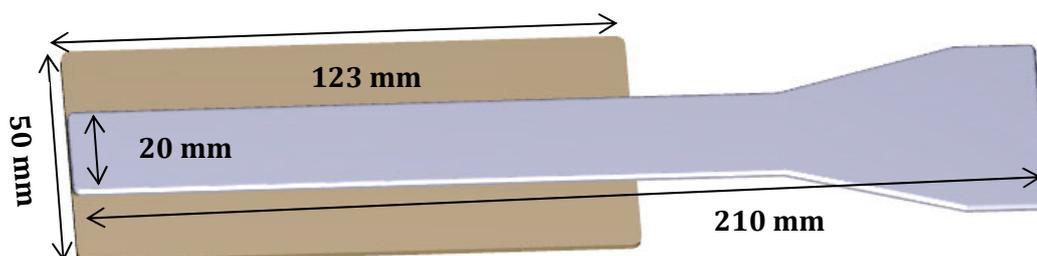


Abbildung 38 Verbund-Prüfkörper aus der thermoplastischen Trägerplatte (gelb) und der Silikonkomponente (weiß).

Bei der Herstellung der Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde aus PBT mit Elastosil® LR 3071/50 und Elastosil® LR 3070/50 werden verschiedene Parametervariationen durchgeführt. Die wichtigsten Parameter sind in den Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8 Herstellung der PBT-LSR-Verbunde aus Celanex®2402 MT mit Elastosil® LR 3071/50 und Elastosil® LR 3070/50.

Parameter	Celanex®2402 MT	Elastosil® LR 3071/50 und Elastosil® LR 3070/50
Zylindertemperatur [°C]	50 (Einzug) 240, 240, 250, 260, 270 (Weg bis zur Düse)	20
Dosierweg [mm]	60	30
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]	20 und 30 (Profil)	Parametervariation
Heizzeit = Vernetzungszeit [s]	-	Parametervariation
Staudruck [bar]	30	Parametervariation
Umschaltpunkt [mm]	20	4
Nachdruckprofil	5 s bei 200 bar	-
Werkzeugtemperatur [°C]	Parametervariation	Parametervariation

Bei der Herstellung der Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde aus PA 12 mit Elastosil® LR 3071/50 und Elastosil® LR 3070/50 werden ebenfalls verschiedene Parametervariationen durchgeführt. Die wichtigsten Parameter sind in den Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 9 Herstellung der PBT-LSR-Verbunde aus Grilamid® TR90 mit Elastosil® LR 3071/50 und Elastosil® LR 3070/50.

Parameter	Grilamid® TR90	Elastosil® LR 3071/50 und Elastosil® LR 3070/50
Zylindertemperatur [°C]	50 (Einzug) 230, 240, 250, 275, 275 (Weg bis zur Düse)	20
Dosierweg [mm]	60	30
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]	20,30 und 70 (Profil)	Parametervariation
Heizzeit = Vernetzungszeit [s]	-	Parametervariation
Staudruck [bar]	50	Parametervariation
Umschaltpunkt [mm]	15	4
Nachdruckprofil	0,5 s bei 200 bar	-
Gemessene Werkzeugtemperatur [°C]	80	Parametervariation

Für den Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit, des Staudrucks und der Werkzeugtemperatur bzw. der Vernetzungstemperatur des Flüssigsilikons werden die Parameter variiert. Neben den Parametern aus den Tabelle 8 und Tabelle 9 werden als konstante Parameter folgende Werte genutzt:

- Vernetzungstemperatur: 150 °C
- Einspritzgeschwindigkeit: 15 mm/s
- Heizzeit: 80 s
- Staudruck: 50 bar
- Werkzeugtemperatur Thermoplast (gemessen): 80 °C

Darauf aufbauend wird die Vernetzungstemperatur auf 120 °C erniedrigt bzw. auf 180 °C erhöht. Die Heizzeit wird von 20 s bis 140 s in einem Schritintervall von 20 s geändert. Die Einspritzgeschwindigkeit des Flüssigsilikons wird in 5 mm/s bzw. 10 mm/s erhöht, so dass als Einspritzgeschwindigkeit 5 mm/s, 10 mm/s, 15 mm/s, 20 mm/s, 30 mm/s und als Höchstwert 150 mm/s betrachtet werden können.

Neben diesen Parametern wird ebenfalls bei den zuvor erwähnten konstanten Parametern die Werkzeugtemperatur der Thermoplastkavität variiert. Hierbei wurden Temperaturen von 80 °C, 90 °C und 100 °C eingestellt (siehe Kapitel 7.2).

5.1.1.2 Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde auf Basis von Polyolefin

Bei der Verwendung der Polyolefine als Trägermaterial kann nicht das Zweikomponentenspritzgießen in einem Prozessschritt realisiert werden, da die Polyolefine für die Herstellung der Verbunde oberflächenbehandelt (Plasma, Corona, Primer, Kombination der Behandlungsmethoden) werden.

Aus diesem Grund werden die Thermoplastplatten auf einer Arburg 320S Allrounder von der Firma Arburg (Loßburg) hergestellt. Im Anschluss wird der Anguss mit einer Standbohrmaschine entfernt und die Platten nach einer Lagerzeit von 24 h mit den ausgewählten Behandlungsmethoden aktiviert. Für die Herstellung der finalen Verbunde, werden die Platten kalt in das Zweikomponentenwerkzeug eingelegt werden und mit dem Flüssigsilikon überspritzt. Hierfür wird die Zweikomponentenspritzgießmaschine Multinject CXV 65-180/55 von der Firma Krauss Maffei (München) verwendet. Die Parameter für die Herstellung der Platten sind in Tabelle 10 enthalten.

Bevor die Platten mit Elastosil® LR 3071/50 überspritzt werden, wird die Oberfläche mit aktiviert. Die Plasmabehandlung findet in einer Plasmazelle der Firma bdtronic (Weikersheim) statt. Als Prozessgase kommen sowohl Stickstoff wie auch Sauerstoff zum Einsatz. Als Primer wird der Zweikomponentenprimer DSP 170 A/B von der Firma Momentive (Leverkusen) verwendet. Dieser Primer enthält einen Haftvermittler und wird händisch im Verhältnis von 1:1 gemischt. Die Aktivierung mittels Flammen findet über einen Gasbrenner statt. Weiterhin wird die Oberfläche des Polyolefins ebenfalls durch eine Kombination aus Primer (Mischverhältnis 1:1) und Beflamung (Abstand des Brenners zu Probe 10 cm, Behandlungsdauer 2 sec und geringe Intensität des Brenners) aktiviert. Diese Einstellungen wurden vorab über DOE bestimmt.

Nach der Aktivierung der Oberfläche findet direkt ein Überspritzen der Platten mit Flüssigsilikon statt. Dazu werden die Platten in das Zweikomponentenwerkzeug eingelegt. Die Parameter zum Überspritzen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 10 Spritzgießparameter zur Herstellung der Platten aus Topas® 6017S04.

Parameter	Topas® 6017S04
Zylindertemperatur: Einzug -> Düse [°C]	50, 200, 200, 210, 220, 230
Dosiervolumen [ccm]	20
Einspritzzeit [s]	30
Einspritzgeschwindigkeit	30 ccm/s
Spritzdruck [bar]	2.200
Umschaltpunkt	8 ccm
Nachdruckprofil	0,5 s bei 300 bar 3,5 s bei 300 bar 15,0 s bei 300 bar
Massepolster	4,2 ccm
Staudruck [bar]	150
Kühlzeit [s]	30
Werkzeugtemperatur [°C]	40

Tabelle 11 Spritzgießparameter zum Überspritzen der aktivierten Platten aus Topas® 6017S04 mit dem Elastosil®3071/50.

Parameter	Elastosil® LR 3071/50
Zylindertemperatur [°C]	20
Dosierweg [mm]	30
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]	15
Heizzeit = Vernetzungszeit [s]	80
Staudruck [bar]	50
Umschaltpunkt [mm]	4

5.1.2 Herstellung der Silikonzugstäbe

Zur Herstellung der Silikonzugstäbe mittels Spritzgießen wird in das vorhandene Zweikomponentenwerkzeug auf der Thermoplastseite ein Einleger eingebracht und die Drehfunktion des Werkzeugs deaktiviert, um lediglich die Silikonlasche (siehe Tabelle 12) herzustellen. Die eingestellten Parameter sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12 Spritzgießparameter zur Herstellung der Silikonlaschen aus Elastosil® LR 3071/50 und Elastosil® LR 3070/50.

Parameter	Eingestellter Wert
Schneckendurchmesser	25 mm
Dosierweg	30 mm
Einspritzgeschwindigkeit	15 mm/s
Heizzeit	40 s bis 140 s (20 s Schritte)
Staudruck (spezifisch)	50 bar
Zylindertemperatur	20 °C

Um den Einfluss der Vernetzungszeit und -temperatur zu ermitteln, werden diese beiden Parameter variiert. So wird für das Elastosil® LR 3071/50 bei den Vernetzungstemperaturen 120 °C, 150 °C und 180 °C eine Heizzeit von 40 s bis 140 s untersucht, wobei stets eine Erhöhung um 20 s stattfindet. Bei Elastosil® LR 3070/50 wird die Heizzeit zwischen 40 s und 140 s (Erhöhung jeweils um 20 s) bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C variiert.

Ebenso wird der Einfluss der Lagerzeit, welche sich über einen Monat bzw. vier Monaten erstreckt, sowie der Lagertemperatur (Raumtemperatur, 60 °C und 120 °C) auf die mechanischen Eigenschaften von Elastosil® LR 3071/50 untersucht.

Im Anschluss werden Zugstäbe mit der Geometrie Typ 5A nach EN ISO 527-2 aus der Silikonlasche ausgestanzt (siehe Abbildung 39). Dabei können aus einer Silikonlasche zwei Prüfkörper erstellt werden.

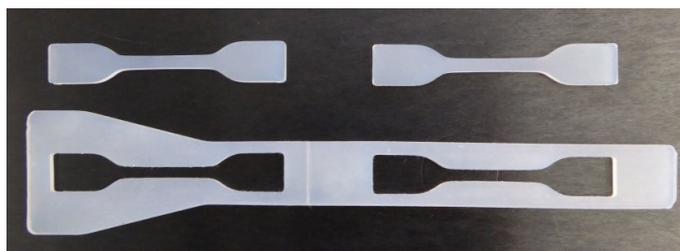


Abbildung 39 Silikonlasche mit zwei ausgestanzten Zustäben. Geometrie der Zustäbe entspricht der Geometrie Typ 5A nach EN ISO 527-2.

5.1.3 Herstellung der DMA-Probekörper

Für die Untersuchung des Vernetzungsverhaltens mittels der Dynamisch-Mechanische-Analyse (siehe 5.2.1.2) werden 600 μm dicke Silikonplatten mit einer hydraulischen Handpresse Weber PW 10 der Fa. P/O/Weber Laborpresstechnik (Remshalden) hergestellt. Im Vorfeld wird das Silikon über die Zweikomponentenspritzgießmaschine in einem Verhältnis von 1:1 gemischt, so dass für diese Untersuchungen das gleiche Mischungsverhältnis wie bei den Hart-Weich-Verbunden vorliegt. Als Vernetzungstemperaturen werden von 120 °C, 150 °C und 180 °C genutzt. Die Vernetzungszeit liegt zwischen 40 s bis 140 s und wird in 20 s Schritte erhöht. Im Anschluss werden die DMA-Prüfkörper ($36 \times 8 \times 0,6 \text{ mm}^3$) ausgestanzt (siehe Abbildung 40).

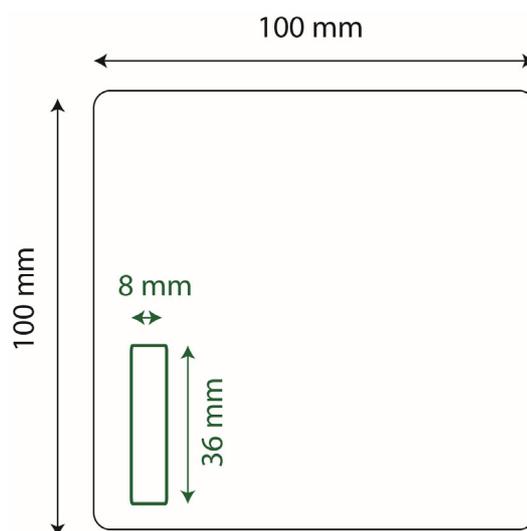


Abbildung 40 Schematische Darstellung der gepressten Platten mit den zugehörigen Abmaßen.

5.2 Untersuchungsmethoden

5.2.1 Thermische und rheologische Analysemethoden

5.2.1.1 Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)

Um eine Veränderung des Kristallisationsgrads während der Lagerungsversuche des teilkristallinen Thermoplasts festzustellen, wird die Dynamische Differenz-Kalorimetrie genutzt. Dazu wird die Probe mit der Mettler Toledo DSC 1 von der Fa. Mettler Toledo (Gießen) von 25 °C auf 250 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre aufgeheizt. Über Gleichung (1) lässt sich der Kristallisationsgrad α ermitteln, wobei ΔH die Schmelzenthalpie des untersuchten Materials und ΔH_0 die Schmelzenthalpie eines zu 100 % kristallinen Materials ist.

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

5.2.1.2 Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA)

Zur Analyse des Vernetzungsverhaltens des Flüssigsilikons werden Dynamisch-Mechanische-Analysen mit dem Rheometer RSA II der Fa. Rheometric Scientific (München) durchgeführt. Die Untersuchung (Beanspruchungsart: Zug) findet an Probekörpern mit den Abmaßen 8 mm x 36 mm x 0,6 mm statt (siehe Kapitel 5.1.3). Die Prüffrequenz beträgt 1 Hz bei einer Deformation von 2 %. Die Proben werden von 25 °C bis 250 °C mit einer Heizrate von 2 K/min erwärmt. Im Anschluss erfolgt ein Abkühlen der Probe und ein erneutes Aufheizen mit 2 K/min.

Nach der Herstellung der Proben liegen keine vollständig vernetzten Probekörper vor. Daher findet beim ersten Aufheizvorgang eine Nachvernetzung statt. Je nach Vernetzungstemperatur und -zeit unterscheiden sich folglich die Anfangswerte der Speichermodule G' , so dass auf den Vernetzungsgrad geschlossen werden kann.

5.2.1.3 Scherrheologie

Für die scherrheologischen Untersuchungen wird das Elastosil® LR 3071/50 in einem Verhältnis von 1:1 mit dem Speedmixer DAC 150.1 FVZ der Fa. Hauschild & Co. KG (Hamm) bei 3.200 rpm für 30 s gemischt. Zur Charakterisierung des Vernetzungsverhaltens des Flüssigsilikons werden scherrheologische Untersuchungen mit dem Platte-Platte-Rheometer Anton Paar Rheoplus MCR 300 der Fa. Anton Paar (Graz, Österreich) mit einem Plattenabstand von 2 mm durchgeführt. Die Vernetzungskurven werden mit einer oszillierenden Frequenz f von 1 Hz, einer Normalkraft F_N von 5 mN und Scherung γ von 0,5 % bei Temperaturen von 120 °C bis 180 °C aufgenommen. Bei

den Messungen wird das Drehmoment über die Vernetzungszeit bei unterschiedlichen Temperaturen isotherm betrachtet. Bei dem aufgenommenen Vernetzungsverlauf (siehe Abbildung 41) können für das Flüssigsilikon charakteristische TC-Werte, wie der so genannte TC90-Wert, ermittelt werden. Der TC90-Wert gibt den Zeitpunkt an, an dem das Silikon zu 90 % vernetzt ist und somit aus dem Werkzeug entformt werden kann.

Dabei gibt die Differenz aus dem maximalen Drehmoments M_{\max} und dem minimalen Drehmomente M_{\min} den Zeitpunkt der maximalen Vernetzung, also einer Vernetzung zu 100 % an. Zur Bestimmung des TC90-Werts, welcher ebenfalls in Abbildung 41 dargestellt ist, wird Gleichung (2) verwendet:

$$\text{TC90} = t(0,9 \cdot \Delta M) \quad (2)$$

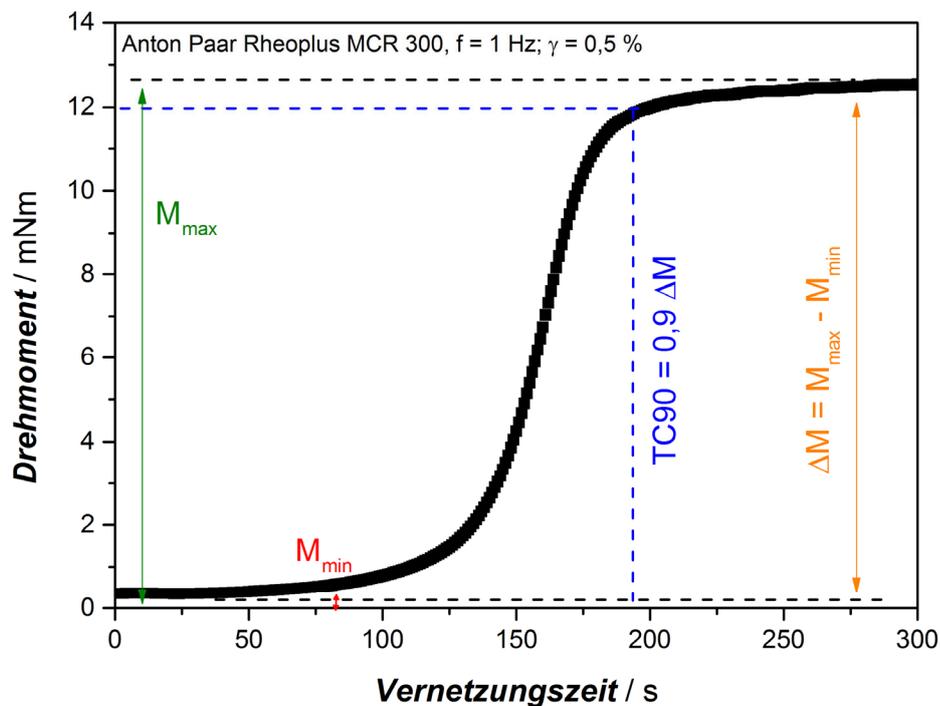


Abbildung 41 Beispielhafter Vernetzungsverlauf eines Flüssigsilikons. Über die dabei ermittelten Drehmomente M_{\max} und M_{\min} kann der TC90-Wert bestimmt werden.

5.2.2 Chemisch-Physikalische Analysemethoden

5.2.2.1 Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie (GC/MS)

Zur Bestimmung von flüchtigen niedermolekularen Bestandteilen, die aus dem Flüssigsilikon ausdiffundieren, werden Gaschromatographie- gekoppelt mit Massenspektroskopiemessungen an einem Agilent 5977A MSD der Fa. Agilent Technologies (Santa Klara, Amerika) durchgeführt. Für

die Messungen wird ein Stück der Silikonlasche in ein Glasgefäß mit Septum eingeschlossen und dicht verschlossen sowie eingeschweißt gelagert. Nach der Lagerung wird das Glasgefäß in das Messgerät eingebracht und im ersten Schritt auf -100 °C abgekühlt, um etwaige flüchtige gasförmige Bestandteile zu kondensieren. Im Anschluss wird die dabei entstandene Flüssigkeit auf bis 150 °C aufgeheizt und die entsprechenden Bestandteile treten bei einer bestimmten Zeit durch die Gaschromatographiesäule. Die so detektierten Peaks können im Anschluss über die Massenspektroskopie einzelnen Verbindungen zugeordnet werden.

5.2.3 Mechanische Prüfungen

5.2.3.1 Entwicklung einer Haftungsprüfung nach VDI 2019

Für die Bestimmung der Haftung des Silikons auf dem Thermoplast ist in Anlehnung an die VDI Richtlinie 2019 eine Haftungsprüfung entwickelt worden. Bei der Prüfmethode wird der Probekörper mittels einer Halterung (siehe Abbildung 42) auf einem Prüfschlitten fixiert, wobei der Schlitten auf der Zugprüfmaschine befestigt wird. Die Weichkomponenten (Silikon) wird in einem 90 ° Winkel mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 100 mm/s abgezogen und ein Kraft-Traversenweg-Diagramm aufgezeichnet. Die Vorkraft beträgt bei jeder Prüfung 2 N . Der Ablauf der Abzugsuntersuchungen inkl. des aufgenommenen Kraft-Traversenweg-Diagramms ist in Abbildung 41 dargestellt. Die Haftungsprüfungen werden an einer Zwick Z050 und Zwick Z2,5 von der Fa. Zwick Roell (Ulm) durchgeführt.

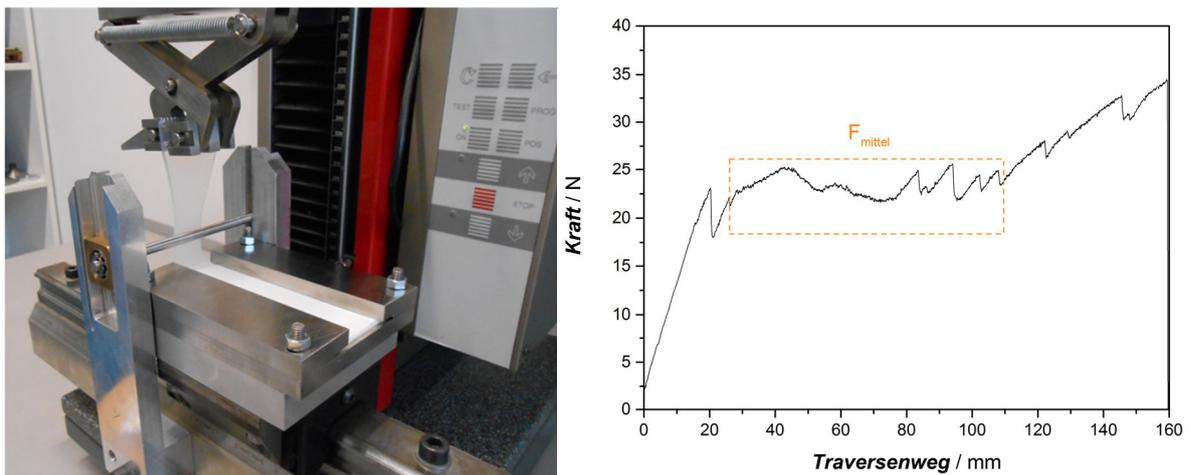


Abbildung 42 Prüfschlitten mit Probekörper (links) und das aufgenommene Kraft-Traversenweg-Diagramm (rechts).

Zunächst ist eine Halterung (siehe Abbildung 43) für die Thermoplast-Silikon-Verbunde konstruiert worden. Bei der Abzugsprüfung darf die Halterung zur Fixierung des Thermoplastträgers nicht direkt am Silikon anliegen. Ein direktes Anliegen der Platten kann zu Reibungseffekten führen und dadurch die Haftungsprüfung beeinflussen, so dass die Ergebnisse verfälscht werden. Aus diesem Grund ist die Halterung so konstruiert, dass auf beiden Seiten ein Abstand von 5 mm zum Silikon eingehalten wird.

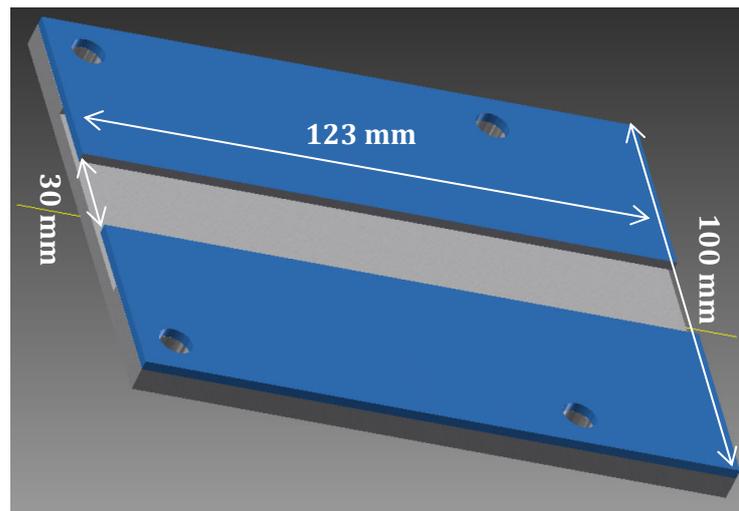


Abbildung 43 Konstruierte Halterung für die Haftungsprüfung der Thermoplast-Silikon-Verbunde.

Neben der Beurteilung des Bruchbildes über elektronenmikroskopische Aufnahmen (siehe 5.2.4.1), werden über den Abzugstest die Schälkraft und der Schälwiderstand ermittelt. Der Schälwiderstand berechnet sich dabei nach Gleichung (3):

$$W_S = \frac{F_{\text{mittel}}}{b} \quad (3)$$

Dabei stellt F_{mittel} die über den Traversenweg gemittelte Schälkraft (siehe Abbildung 42) dar und b steht für die Breite der Haftfläche (= Probenbreite der Silikonkomponente). Die Breite des Silikons beträgt 20 mm.

5.2.3.1 Zugprüfung

Zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte vor (direkt nach der Herstellung) und während der Lagerung (eingeschweißt) des Flüssigsilikons Elastosil® LR 3071/50 werden Zugprüfungen nach der DIN EN ISO 527-2 mit der Zwick 1485 und Zwick Z050 der Firma Zwick Roell (Ulm) durchgeführt. Ebenso werden die mechanischen Kennwerte des Flüssigsilikons im Hinblick auf den Einfluss der Vernetzungstemperatur und -zeit betrachtet. Die Zugprüfkörper, entsprechend der Geometrie Typ 5A, werden direkt aus den Silikonlaschen (siehe Kapitel 5.1.2) nach EN ISO 527-

2 gestanzt. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 200 mm/min, die Vorkraft 0,1 MPa und die Messdose 500 N.

5.2.4 Weitere Analysemethoden

5.2.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Beurteilung der Verbundgrenzfläche und des Bruchbilds nach der Haftungsprüfung (siehe 5.2.3) werden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop Zeiss REM EVO MA15 (Feldemissionskathode) der Fa. Carl Zeiss Microscopy GmbH (Jena) erstellt. Die Spannung beträgt während der Aufnahmen 2 kV. Durch die mikroskopischen Aufnahmen des Bruchbilds kann ermittelt werden, ob ein kohäsives oder adhäsives Haftungsversagen der Verbunde vorliegt.

5.2.4.2 3D Makroskop

Zur Analyse der Oberflächenrauheit nach der Oberflächenbehandlung der unpolaren Thermoplaste sowie die Beurteilung der Silikonreste auf den Trägern nach der Haftungsprüfung werden dreidimensionale Bilder mit dem Makroskop VR-3100 der Fa. Keyence (Neu-Issenburg, Deutschland) aufgenommen. Die Rauheit wird dabei als Oberflächenzustand beschrieben, bei dem unebene Oberflächen in einer kontinuierlichen Folge in relativ kurzen Zyklen und Intervallen als Tiefe erscheinen. Über die Analysesoftware können neben der Rauheit auch Stufen- oder Volumen- und Flächenmessungen bestimmt werden.

5.2.4.3 Kontaktwinkelmessungen

Für den Vergleich zwischen den unbehandelten Oberflächen und den Oberflächen nach den verschiedenen Oberflächenbehandlungen des Topas® 6017S04 werden Kontaktwinkelmessungen am Kontaktwinkelmessgerät DataPhysics OCA 30 der Fa. DataPhysics Instruments GmbH (Filderstadt) durchgeführt. Durch die Messung des Kontaktwinkels können nach der OWRK-Methode (Owens, Wendt, Rabel und Kaelble) die Oberflächenenergien und deren disperser und polarer Anteil berechnet werden. Für die Messung des Kontaktwinkels werden die beiden Flüssigkeiten Wasser und Diiodmethan genutzt. Bei diesen beiden ist die Oberflächenspannung bekannt (siehe Tabelle 12).

Tabelle 13 Oberflächenspannung, disperser und polarer Anteil von Wasser und Diiodmethan nach Ström.

Flüssigkeit	Oberflächenspannung [mN/m]	disperser Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]
Wasser	72,10	19,90	52,20
Diiodmethan	50,00	47,40	2,60

Bei den Kontaktwinkelmessungen wird die Tropfenkonturanalyse verwendet. Bei dieser Charakterisierungsform handelt es sich um eine Bildanalysemethode zur Bestimmung des Kontaktwinkels θ aus dem Schattenbild des liegenden Tropfens. Dabei wird ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit (Wasser oder Diiodmethan) auf die Oberfläche der planaren Thermoplastprobe gegeben und im Anschluss das Bild des Tropfens mit der integrierten Kamera aufgenommen (siehe Abbildung 44).

Abbildung 44 Schattenbild eines liegenden Tropfens auf der Substratoberfläche mit dem generierten Kontaktwinkel θ .

Nach Kwok et al. wird dabei zwischen drei möglichen Grenzfällen unterschieden [99]:

- 1) $\theta = 0^\circ$: Die Flüssigkeit benetzt das Substrat vollständig.
- 2) $0^\circ < \theta < 180^\circ$: Es liegt eine gute Benetzung vor, wobei ein Kontaktwinkel unter 30° für eine sehr gute Benetzung spricht.
- 3) $\theta = 180^\circ$: Bei einem Winkel von 180° bleibt der Tropfen vollständig erhalten, so dass eine Nichtbenetzung der Oberfläche vorliegt.

Generell gilt jedoch je kleiner der Kontaktwinkel, desto besser ist die Benetzbarkeit und desto größer ist die Oberflächenenergie des Feststoffsubstrats in Bezug auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.

Es werden pro Probe von beiden Flüssigkeiten jeweils 5 Kontaktwinkel bestimmt. Die Oberflächenspannung wird im Anschluss über die polare und disperse Grenzflächenspannung berechnet werden.

6 Das Flüssigsilikon im Hart-Weich-Verbund

6.1 Vernetzung und Vernetzungsgrad eines Flüssigsilikons

Wie im Stand der Technik bereits ausführlich erläutert, konnte bisher kein Zusammenhang zwischen der Vernetzung bzw. dem Vernetzungsgrad und der Haftung gezogen werden. Beide Themen wurden bisher nur getrennt voneinander betrachtet und es konnten keine Zusammenhänge zwischen der Haftung und der Vernetzung/Vernetzungsgrad aufgezeigt werden.

Aus diesem Grund wird zunächst das Vernetzungsverhalten des Silikons (hier: Elastosil 3071/50) rheologisch näher betrachtet. Bei diesen Messungen wird das Drehmoment, welches die Probe überträgt, gemessen. Ein Anstieg des Drehmoments lässt auf eine höhere Viskosität und damit auf die Vernetzung schließen. Wie aus Abbildung 45 ersichtlich wird, beginnt die Vernetzung des Silikons erst ab einer Temperatur von ca. 90 °C, da das Drehmoment zu diesem Zeitpunkt beginnt zuzunehmen. Die Vernetzung verläuft nach der Deaktivierung des Inhibitors ab 110 °C sehr schnell bis 120 °C ab (hier: Dauer ca. 3 min). Bei 120 °C wird das Maximum erreicht und entspricht einer Vernetzung von 100 %. Somit ist die Vernetzung bei ca. 120 °C abgeschlossen.

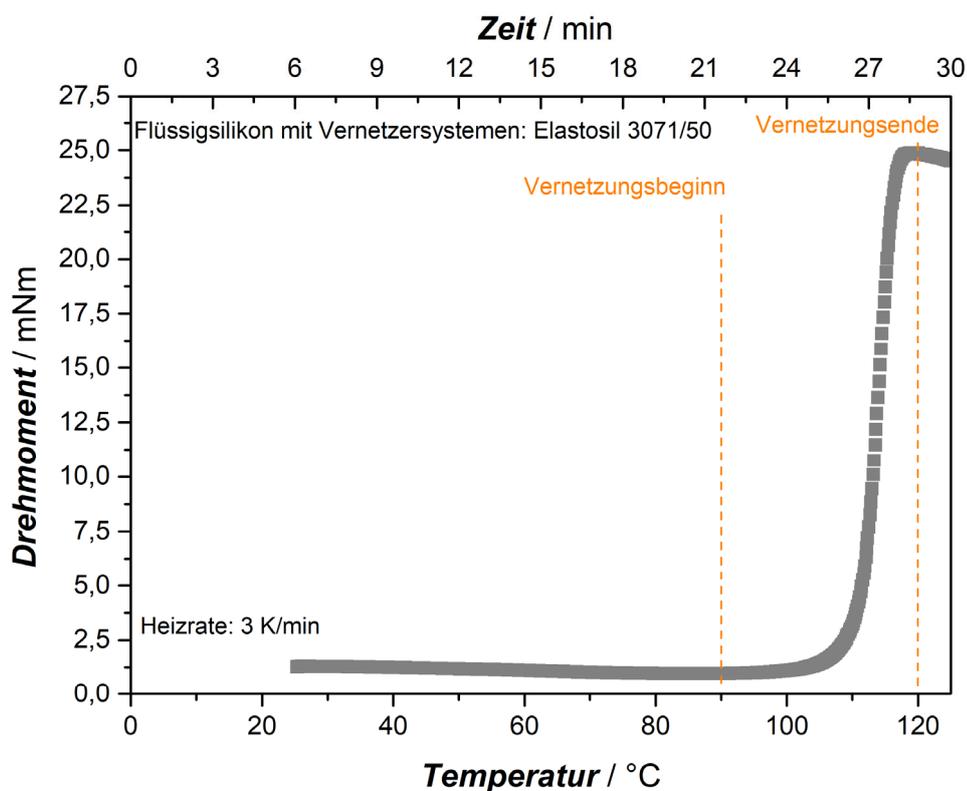


Abbildung 45 Vernetzungsverlauf des Elastosil® LR 3071/50. Heizrate 3 K/min.

Neben der temperaturabhängigen Betrachtung des Drehmoments kann eine isotherme Vulkanisationsprüfung durchgeführt werden. Hier kann der relative Vernetzungsgrad über Gleichung 4 bestimmt werden, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen dem maximalen Drehmoment M_{\max} und dem Drehmoment $M(t)$ zum Zeitpunkt t angenommen wird:

$$c(t) = \frac{M(t)}{M_{\max}} \quad (4)$$

Da die Vernetzungsreaktion jedoch schon beginnt, bevor eine signifikante Änderung von mechanischen Kenngrößen meßbar ist, stimmt aus chemischer Sicht die Voraussetzung der Proportionalität zwischen dem Drehmoment und dem Reaktionsumsatz nicht vollständig [18, 100]. Jedoch ist die Annahme einer Proportionalität aus technischer Sicht dann zulässig, wenn der Reaktionsumsatz ausschließlich mit rheologischen Kenngrößen wie dem Viskositätsanstieg korreliert wird [18]. Wie aus Abbildung 46 ersichtlich wird, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. Dies bedeutet, dass mit steigender Temperatur die Vernetzung schneller verläuft und der Vernetzungsgrad gegebenenfalls schneller erreicht wird. Je nach Vernetzungstemperatur zeigt sich zu einem Zeitpunkt t eine Verlangsamung der Reaktion, bis ein stationärer Endwert (siehe rote Linie) erreicht wird.

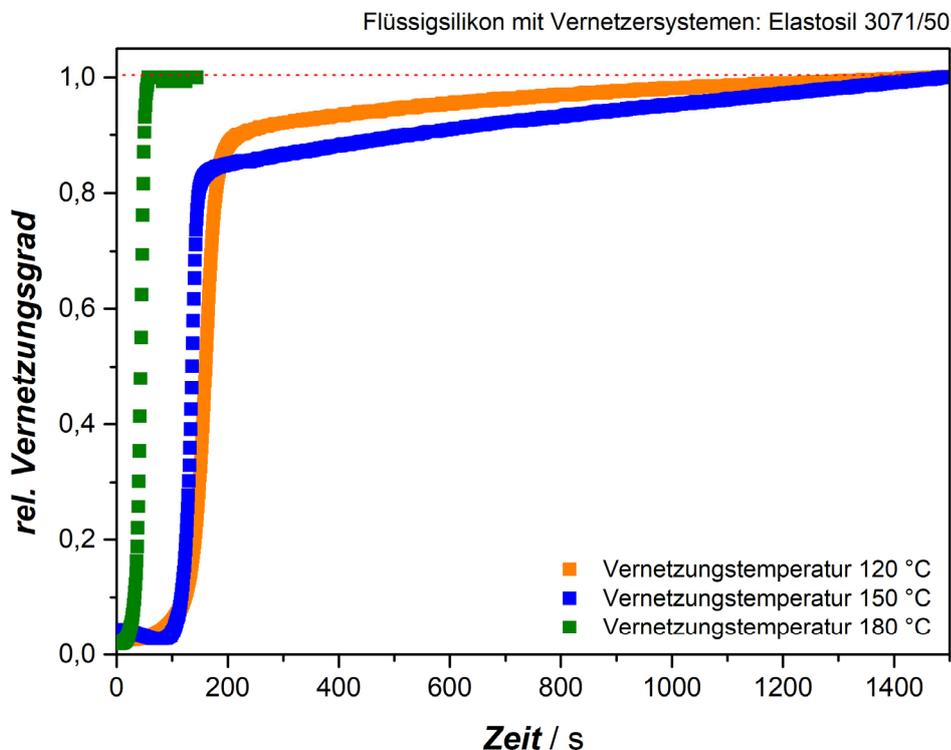


Abbildung 46 Einfluss der Vernetzungstemperatur auf den relativen Vernetzungsgrad des Silikons bei unterschiedlichen Temperaturisothermen.

Jedoch konnte bereits Henze [18] feststellen, dass sich häufig zu lange Reaktionszeiten ergeben, da für diese Messungen das Erreichen eines homogenen Temperaturverhältnisses in der Probenkammer elementar ist. Allerdings findet parallel zum Aufheizvorgang bereits die Vernetzung statt. Laut Henze ergeben sich Aufheizzeiten von 9 bis 10 s während der Messungen [18]. Dies bedeutet, dass die isothermen Messungen nur dann eine zuverlässige Aussage ergeben, wenn die Messungen bei Temperaturen unter 130 °C durchgeführt werden [18]. In der Regel sind Temperaturen unter 120 °C für das Spritzgießen jedoch nicht interessant, so dass der TC 90 Wert für das vorliegende Silikon ab 120 °C betrachtet wurde. Wie in Abbildung 47 ersichtlich, lässt sich eine Abweichung des Vernetzungsverhaltens von einer Geraden, die unterhalb von Temperaturen von 120 °C erreicht wird, feststellen. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf das parallele Ablaufen des Aufheizvorgangs mit der Vernetzung zurückzuführen, so dass ein exponentieller Verlauf erreicht wird.

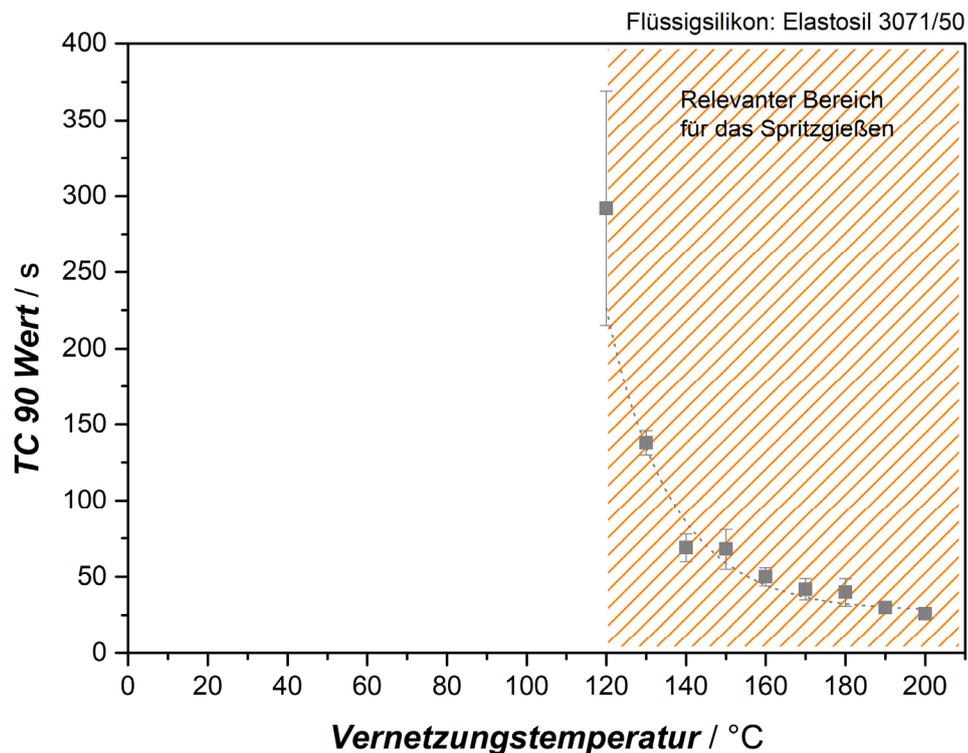


Abbildung 47 Abhängigkeit der TC 90 Werte von der Vernetzungstemperatur.

Neben den rheologischen Messungen lässt sich das Vernetzungsverhalten des Silikons auch mittels isothermen DSC-Messungen charakterisieren. Wie in Abbildung 48 ersichtlich verläuft die Vernetzung des Silikons mit steigender Vernetzungstemperatur schneller. Weiterhin lässt sich feststellen, dass mit steigender Vernetzungstemperatur eine vollständige Charakterisierung der Vernetzung über eine isotherme DSC-Messung nicht mehr möglich ist, da die Vernetzung bereits

mit Start der Messung beginnt. Lediglich bei einer Temperatur von 120 °C lässt sich eine vollständige DSC-Kurve abbilden. Letztendlich lässt sich jedoch festhalten, dass die Vernetzung bei einer Temperatur von 120 °C nach ca. 95 s abgeschlossen ist, während sich diese Zeit bei 150 °C und 180 °C aufgrund der unvollständigen Kurve nicht definieren lässt. Die Vernetzung verläuft zu schnell. Generell lässt sich feststellen, dass mit steigender Temperatur die Vernetzung, wie bereits bei den Rheologiemessungen festgestellt, beschleunigt und schneller abgeschlossen ist.

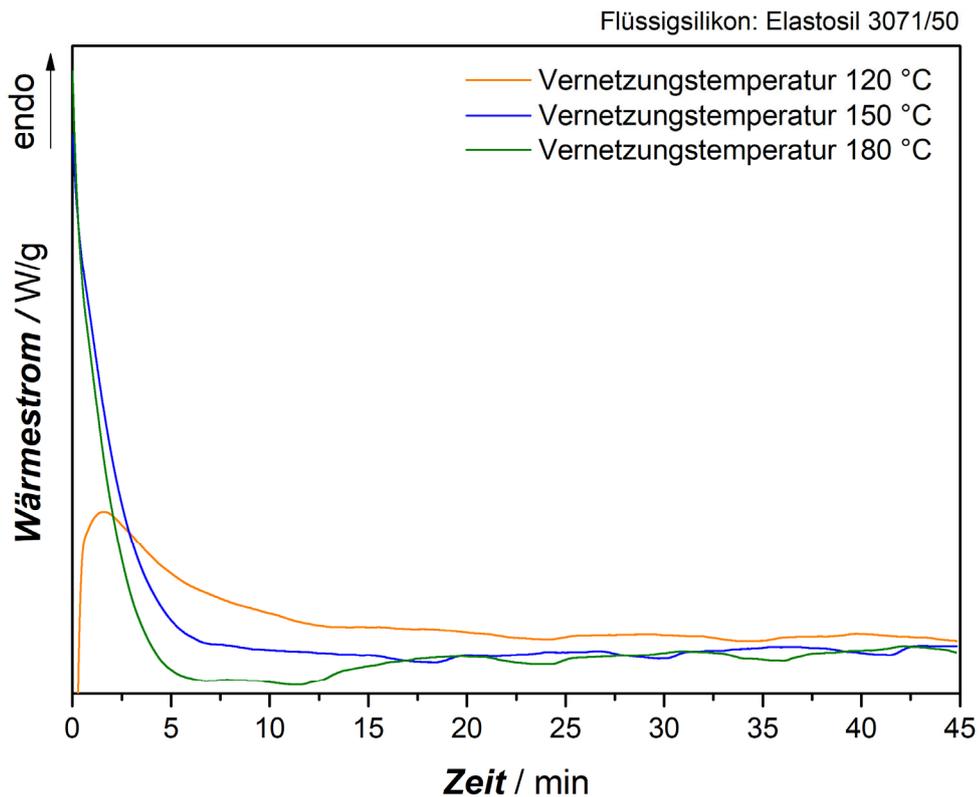


Abbildung 48 Isotherme DSC-Messungen bei den Vernetzungstemperaturen 120 °C, 150 °C und 180 °C.

Weiterhin besteht die Möglichkeit den Vernetzungsgrad c über die DSC-Kurve zu berechnen. Hierbei setzt sich der Vernetzungsgrad c aus der freigesetzte Wärme Q_t zum Zeitpunkt t und der gesamten Reaktionswärme Q zusammen:

$$c = \frac{Q_t}{Q} \quad (6)$$

Während der Vernetzung bildet sich eine gewisse Anzahl an Bindungen aus, wobei angenommen wird, dass diese proportional zum Vernetzungsgrad sind [101]. Im vorliegenden Fall lässt sich der Vernetzungsgrad jedoch nur für eine Vernetzungstemperatur von 120 °C angeben, da die Vernetzung bei 150 °C bzw. 180 °C zu schnell für die Aufnahme einer isothermen DSC-Messung verläuft.

Beim Betrachten von Abbildung 49 lässt sich erkennen, dass sogar eine Vernetzungstemperatur von 120 °C für die Aufzeichnung des Vernetzungsverlaufs noch zu hoch gewählt ist. Die Vernetzung ist schon bei ca. 55 % bevor die Messung startet und der Vernetzungsverlauf aufgezeichnet werden kann. Nach 95 s ist die Vernetzung abgeschlossen. Ou et al. konnten bei einer Vernetzungstemperatur von 60 °C eine vollständige Vernetzungskurve mittels der DSC aufnehmen [102]. In der vorliegenden Arbeit soll jedoch ein direkter Bezug für eine anwendungsnahe Vernetzung betrachtet werden, so dass Temperaturen über 120 °C zum Einsatz kommen. Weiterhin wird ab einer Vernetzungstemperatur von ca. 120 °C der Inhibitor deaktiviert, so dass die Vernetzung hier ebenfalls schneller verlaufen kann.

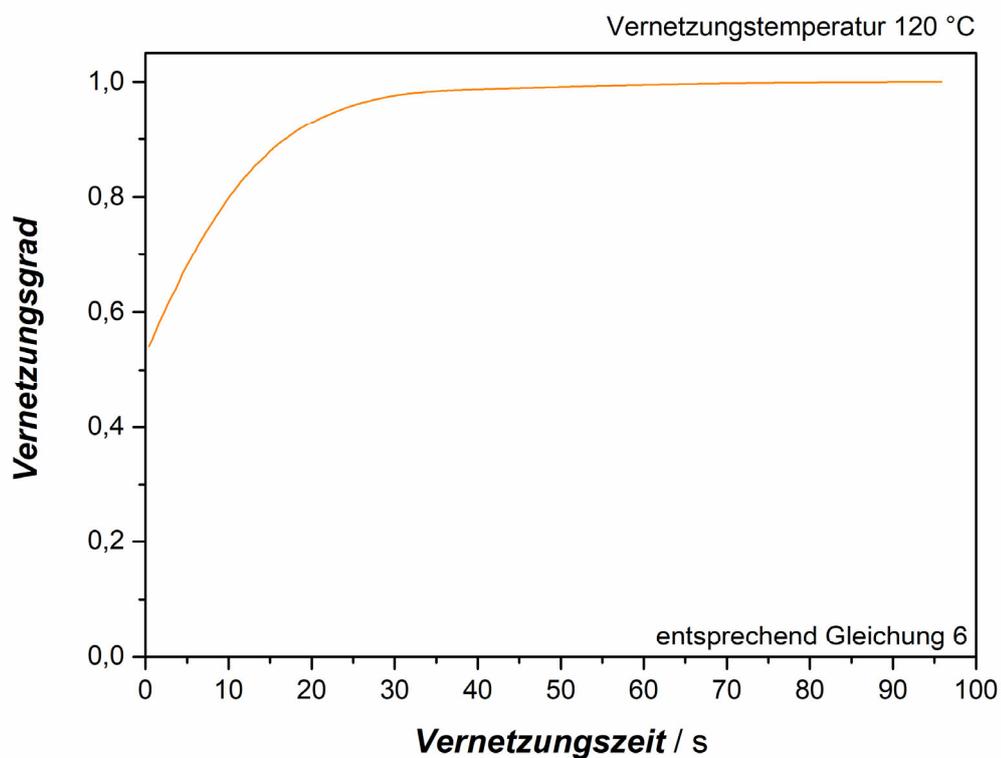


Abbildung 49 Verlauf des Vernetzungsgrad bei einer Vernetzungstemperatur von 120 °C. Neben den isothermen Messungen können zur Charakterisierung der Vernetzung auch Temperaturrampen mittels der DSC betrachtet werden. Die Vernetzung des Flüssigsilikons wird von einer exothermen und irreversiblen chemischen Reaktion dominiert. Dies bedeutet, dass während der Vernetzungsreaktion Wärme exotherm abgegeben wird. Dieser Verlauf kann dann über DSC Messungen veranschaulicht werden. In Abbildung 50 ist der Einfluss der Heizrate auf die Vernetzung des Silikons dargestellt. Hierbei lässt sich feststellen, dass mit steigender Heizrate die Peaktemperatur erhöht wird.

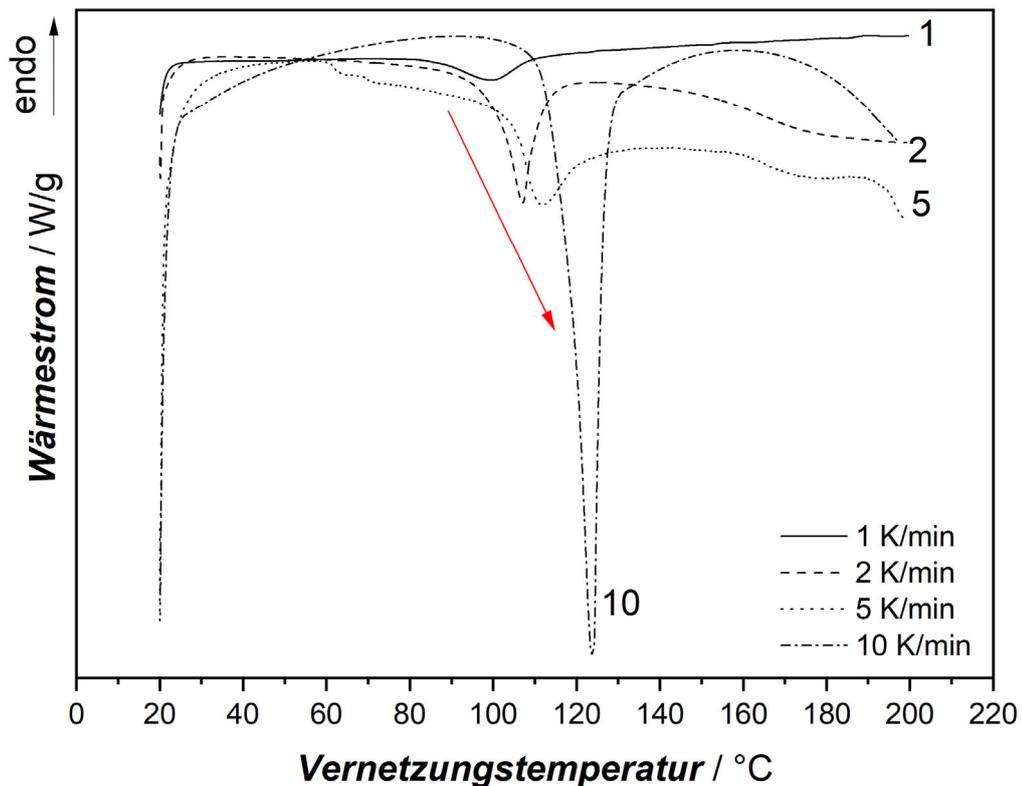


Abbildung 50 Einfluss der Heizrate in der DSC auf die Vernetzung des Silikons.

Neben der Bestimmung des Vernetzungsgrads durch DSC-Messungen, kann die Vernetzung auch über DMA-Messungen betrachtet werden. Hierfür wird die Veränderung des Speichermoduls E' bei den Vernetzungstemperaturen 120 °C, 150 °C und 180 °C bei unterschiedlichen Vernetzungszeiten betrachtet. Hierbei lässt sich feststellen, dass die Vernetzung mit steigender Temperatur schneller abläuft. Ebenso hat die Heizzeit einen Einfluss auf die Vernetzung (siehe Abbildung 51). Bei steigender Heizzeit steigt das Elastizitätsmodul an. Jedoch lässt sich auch festhalten, dass die Temperatur einen größeren Effekt auf das Elastizitätsmodul und somit auf die Vernetzung hat als die Heizzeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch eine Erhöhung der Werkzeugtemperatur mehr Wärme in das Formteil eingebracht wird als bei einer Verlängerung der Heizzeit [18]. Weiterhin lässt sich festhalten, dass ein höheres Modul einen höheren Vernetzungsgrad indiziert.

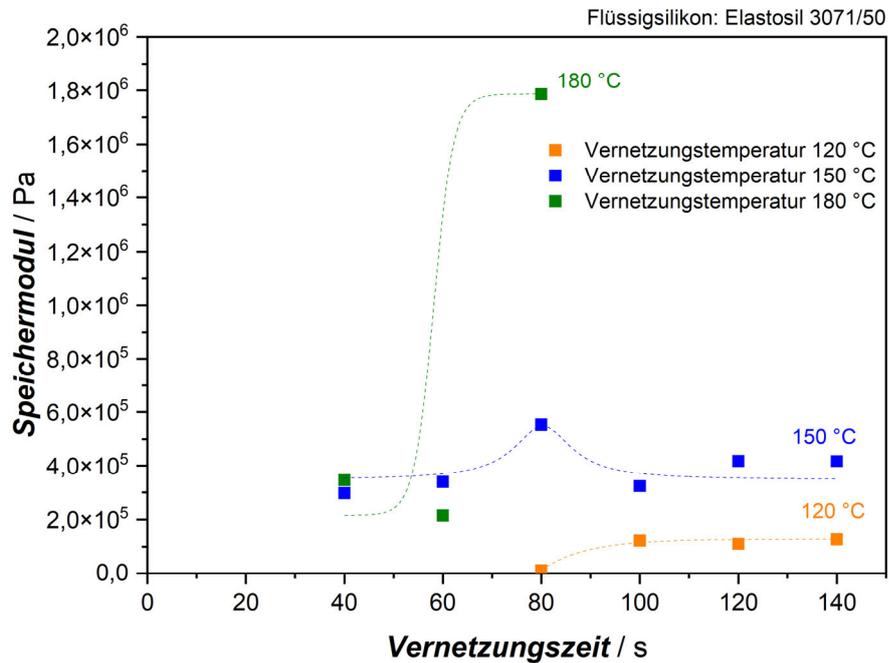


Abbildung 51 Verlauf der DMA-Messungen bei den Vernetzungstemperaturen 120 °C, 150 °C und 180 °C bei Variation der Vernetzungszeit.

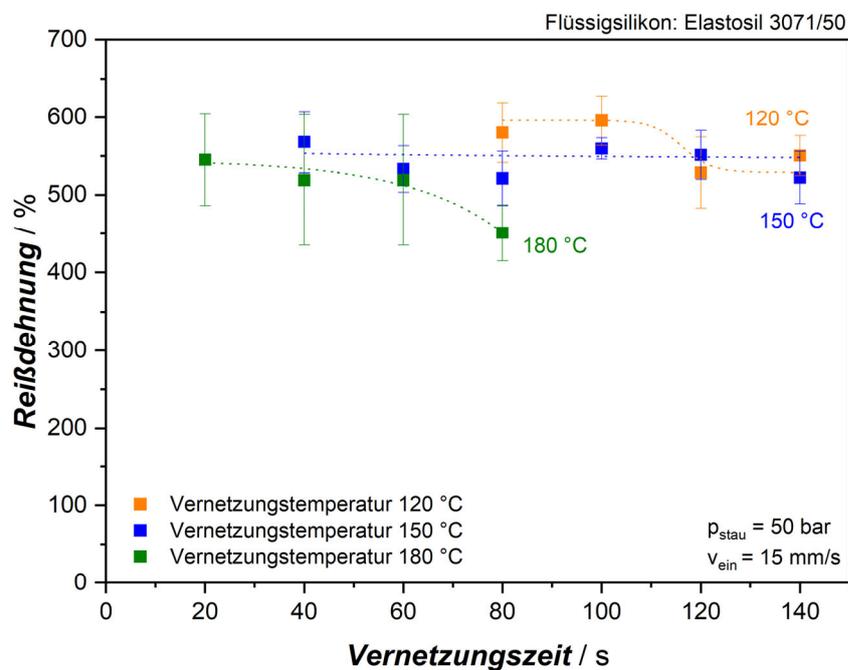


Abbildung 52 Abhängigkeit der Reißdehnung des Elastosil® LR 3071/50 von der Vernetzungstemperatur bzw. Vernetzungszeit.

Bei den Zugprüfungen zur Bestimmung der Reißdehnung lässt sich ebenfalls erkennen, dass die Reißdehnung mit steigender Vernetzungstemperatur abnimmt (siehe Abbildung 52). Da das Silikon bei einer steigenden Vernetzungstemperatur und auch mit einer steigenden Vernetzungszeit mehr vernetzt, so dass sich ein „stärkeres“ Netzwerk ausbilden kann, bedeutet dies gleichzeitig, dass das Silikon nicht mehr so stark gedehnt werden kann, da das Netzwerk enger vorliegt.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Vernetzungstemperatur im Vergleich zur Vernetzungszeit den dominierenden Einfluss hat. Weiterhin zeigt die Vernetzung zunächst einen langsamen Verlauf. Erst nach der Deaktivierung des Inhibitors im Flüssigsilikon läuft die Vernetzung schnell ab.

6.2 Vergleich der beiden Flüssigsilikone Elastosil®LR 3071/50 und Elastosil®LR 3070/50

Wie bereits erwähnt, entsteht eine Haftung zwischen einem Flüssigsilikon und einem polaren thermoplastischen Träger durch den im Silikon enthaltenen Haftvermittler und den funktionellen Gruppen auf dem Thermoplast. Um den Einfluss des Haftvermittlers auf die Haftung zu PBT zu untersuchen, wird ein Flüssigsilikon mit Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GOPTS) und einem Haftvermittler auf Basis von zwei Vernetzersystemen untersucht. Im ersten Schritt wird die Vernetzung der beiden Flüssigsilikone anhand der TC 90 Werte betrachtet (siehe Abbildung 53). Beide Silikone zeigen wie zu erwarten ein temperaturabhängiges Vernetzungsverhalten. Die Vernetzung läuft bei steigender Temperatur umso schneller ab [22]. Die Vernetzung des Flüssigsilikons mit GOPTS verläuft jedoch fast doppelt so schnell. Ursache hierfür kann die unterschiedliche chemische Zusammensetzung des Flüssigsilikons sein. Während das Elastosil® LR 3071/50 aus einem Polydimethylsiloxan mit Vinylgruppen und einem Polydimethylsiloxan mit funktionellen Gruppen, wie zum Beispiel OH-Gruppen, besteht sind die beiden Komponenten bei Elastosil® LR 3070/50 Polydimethylsiloxan mit Vinylgruppen [64, 71, 91, 92]. Der Einfluss der chemischen Struktur des Vernetzers auf das unterschiedliche Vernetzungsverhalten kann nicht beurteilt werden, weil dieser in den Datenblättern unter Hilfsstoffe geführt wird und als Know-How der Materialhersteller zählt.

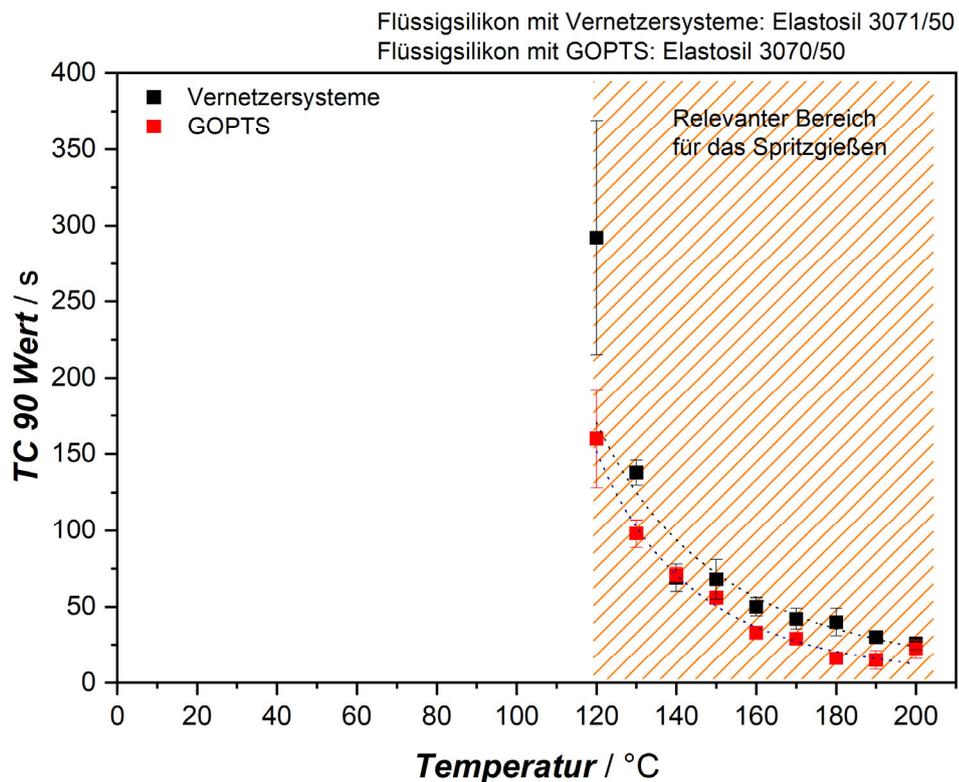


Abbildung 53 Vergleich der TC90 Werte für die haftungsmodifizierten Flüssigsilikon Elastosil® LR 3071/50 (mit zwei Vernetzersystemen als Haftvermittler) und Elastosil® LR 3070/50 (mit Glycidoxypropyltrimethoxysilan als Haftvermittler).

Die Vernetzung bei dem Flüssigsilikon mit GOPTS als Haftvermittler verläuft bei 150 °C schneller, als bei dem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon mit den Vernetzersystemen (siehe Abbildung 54). Die Ursache hierfür liegt in den unterschiedlichen Grundkomponenten der Flüssigsilikone. Die chemische Strukturformel der Komponente A (links) und Komponente B (rechts) des Elastosil® 3071/50, welches als Haftvermittler die beiden Vernetzersystemen enthält, ist in Abbildung 55 dargestellt. Bei dem Flüssigsilikon mit GOPTS haben beide Komponenten die linke chemische Strukturformel. Desweiteren beinhaltet das Elastosil® 3071/50 zwei Vernetzersysteme, die sich ebenfalls von dem Vernetzersystem aus Elastosil® 3070/50 unterscheiden können. Da die genaue Zusammensetzung der Flüssigsilikone jedoch aufgrund des Know-Hows des Herstellers bekannt ist, lässt sich hierzu keine genaue Aussage treffen.

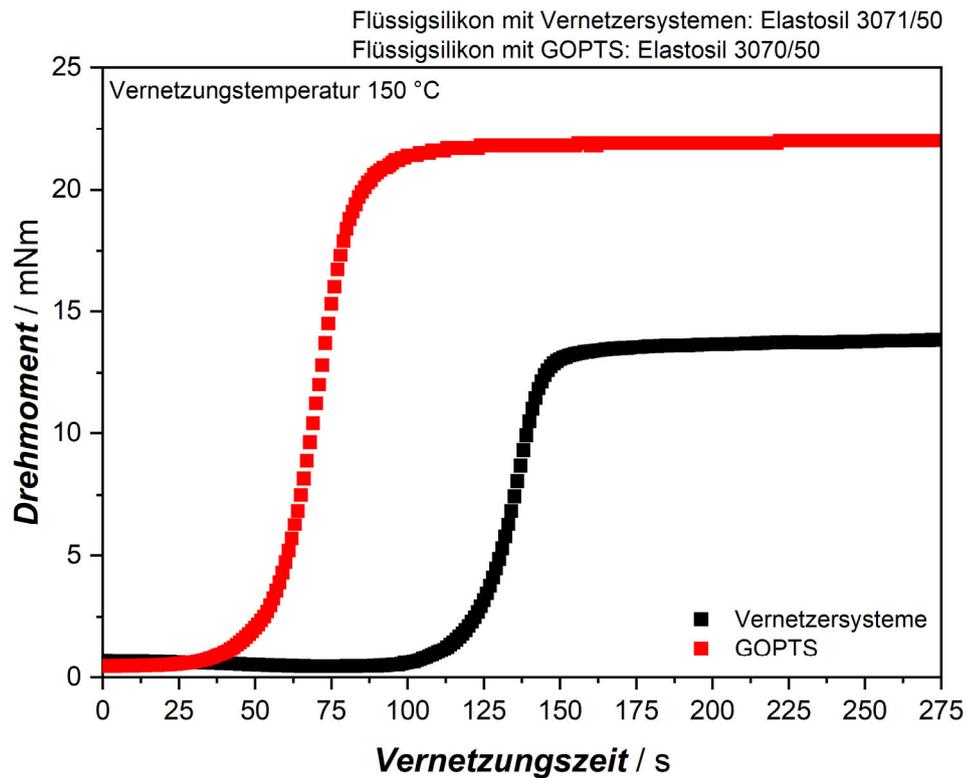


Abbildung 54 Vernetzungsverlauf der unterschiedlichen Systeme bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C.

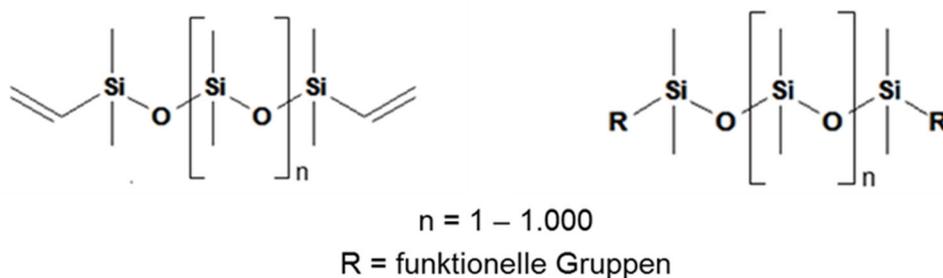


Abbildung 55 Chemische Strukturformel der Komponente A (links) und Komponente B (rechts) des LSR mit den Vernetzsystemen. Bei dem Flüssigsilikon mit GOPTS haben beide Komponenten die linke chemische Strukturformel

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel als erstes das Flüssigsilikon (Elastosil 3071/50) hinsichtlich seiner Vernetzung und des damit einhergehenden Vernetzungsgrads anhand von Rheologiemessungen sowie DMA- und DSC-Messungen charakterisiert. Hierbei lässt sich feststellen, dass die Vernetzung des Silikons bis zur Deaktivierung des Inhibitors langsam verläuft und erst ab dieser Temperatur sehr schnell verläuft. Weiterhin nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzung mit steigender Temperatur zu. Dieses Ergebnis ist darauf zurückzuführen, dass die

7 Die Grenzfläche des Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunds

In dem folgenden Kapitel wird die Grenzfläche des Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunds näher betrachtet. Dabei wird der Einfluss der funktionellen Gruppen im Thermoplast auf die Haftung zum Flüssigsilikon zunächst näher betrachtet. Im nächsten Schritt werden die Spritzgießparameter (u.a. Vernetzungstemperatur und -zeit) variiert und die Auswirkung der Variation auf die Haftung analysiert. Als letztes wird der Einfluss von Umwelteinflüssen (Temperatur und Zeit) betrachtet.

7.1 Der Einfluss von funktionellen Gruppen auf die Haftung zwischen Flüssigsilikon und Thermoplast

Neben dem Flüssigsilikon und dessen Haftvermittler sollten aufgrund der chemisch-physikalischen Bindungsprozesse die funktionellen Gruppen des Thermoplasts einen Einfluss auf die Haftung zwischen Thermoplasten und Flüssigsilikon zeigen. Neben dem PBT, welches u.a. eine Estergruppe oder auch eine Carbonsäure als funktionelle Gruppe aufweist, wird ein Polyamid mit Amiden bzw. Aminen als funktionelle Gruppen betrachtet. Im ersten Schritt wird der Schälwiderstand der hergestellten Verbunde bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C und einer Vernetzungszeit von 80 s betrachtet. Der Staudruck beträgt 50 bar, die Einspritzgeschwindigkeit 15 mm/s und die Kavitätstemperatur der Trägermaterialien 80 °C. Wie aus Abbildung 57 hervorgeht, ist der Schälwiderstand zwischen dem Flüssigsilikon mit den Vernetzersystemen als Haftvermittler und PBT 2-fach bzw. 3-fach so hoch, wie zwischen PA12 und Flüssigsilikon. Ebenso zeigt sich im direkten Vergleich der beiden Flüssigsilikone, dass der Schälwiderstand auf Polyamid um ca. 37 % mit GOPTS erhöht und sich bei PBT die Haftung um ca. 15 % mit GOPTS als Haftvermittler steigern lässt. Dieser Befund ist auf die unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf der Thermoplastoberfläche und den im Flüssigsilikon enthaltenden Haftvermittlern zurückzuführen, da sich die ausbildenden kovalenten Bindungen zwischen dem PBT bzw. dem PA 12 und den Haftvermittlern in den Flüssigsilikon unterscheiden.

Beim Betrachten des Bruchbilds nach der Haftungsprüfung der Verbunde aus PBT bzw. PA 12 mit Elastosil® LR 3071/50 zeigt sich ebenfalls der Unterschied zwischen den beiden Materialkombinationen (siehe Abbildung 58). Während auf dem PA 12 kaum Silikonreste zu erkennen sind, liegen bei PBT deutliche Reste vor. Bei beiden Materialien treten Mischbrüche auf.

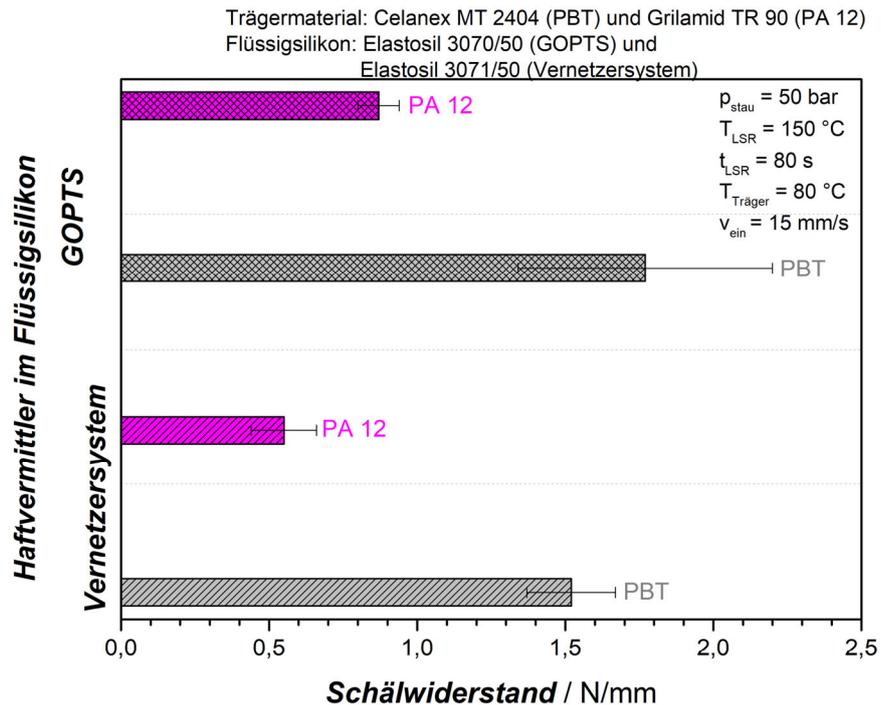


Abbildung 57 Vergleich des Schälwiderstandes der PBT- und PA12-LSR-Verbunde bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C, einer Vernetzungszeit von 80 s, einer Einspritzgeschwindigkeit von 15 mm/s, einem Staudruck von 50 bar und einer Kavitätstemperatur des Thermoplast von 80 °C.

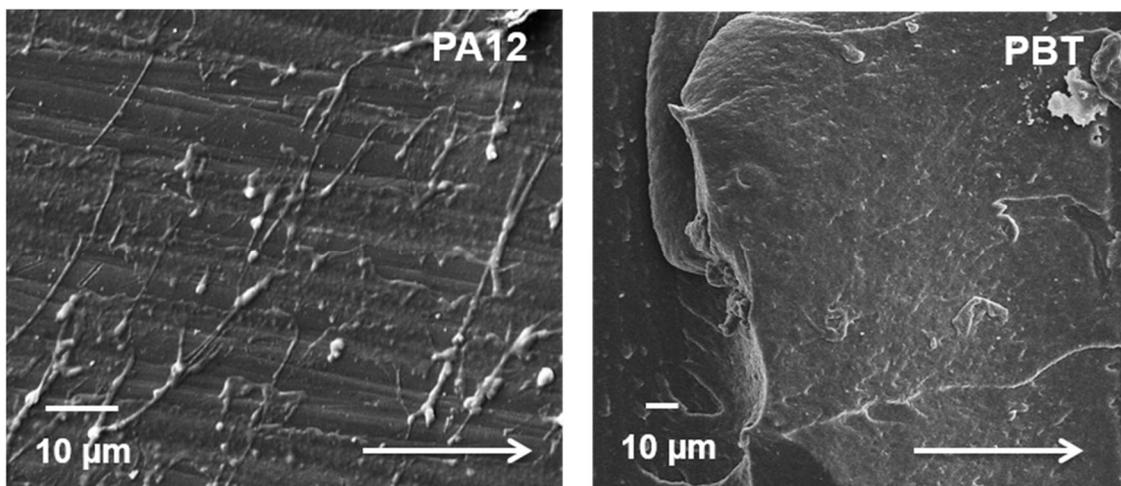


Abbildung 58 REM-Aufnahme nach der Haftungsprüfung der PA12- bzw. PBT-LSR-Verbunde (LSR = Elastosil® LR 3071/50; Haftvermittler = Vernetzersysteme). Die Vernetzungstemperatur beträgt 150 °C, die Vernetzungszeit 80 s, Einspritzgeschwindigkeit 15 mm/s, Staudruck 50 bar, Thermoplastkavitätstemperatur 80 °C.

Im nächsten Schritt wird der Einfluss der Vernetzungszeit auf die Verbunde aus PBT bzw. PA 12 mit den unterschiedlichen Haftvermittlern im Flüssigsilikon betrachtet. Beim Betrachten von Abbildung 59 wird ersichtlich, dass das PBT als Trägermaterial mit beiden Flüssigsilikon einen höheren Schälwiderstand als das PA 12 erreicht. Des Weiteren lässt sich festhalten, dass mit der ausgewählten Vernetzungszeit von 80 s im Vergleich zu den anderen ausgewählten Zeiten der höchste Schälwiderstand gemessen wird. Dies ist sowohl bei PBT als Trägermaterial so, als auch mit dem Polyamid 12. Im direkten Vergleich der Flüssigsilikone erzielt das Elastosil® LR 3071/50 (Haftvermittler = Vernetzersysteme) einen höheren Wert als das Flüssigsilikon mit GOPTS. Einen ähnlichen Trend haben Wang et al. bei Laborversuchen feststellen können [103]. Die Arbeitsgruppe nutze GOPTS als Haftvermittler zwischen einem Metall und einem Silikon. Hierbei ließ sich feststellen, dass die Haftungswerte zunächst mit steigender Vernetzungszeit bzw. -temperatur zunehmen und nach einem Maximum wieder abfallen. Ursache für diesen Effekt sind laut Wang die Abnahme der zur Verfügung stehenden SiOH-Gruppen. Diese Gruppen sind sowohl für die Vernetzung als auch die Ausbildung der chemischen Bindungen zwischen den einzelnen Partnern wichtig. Bei einer niedrigeren Vernetzungstemperatur bzw. einer niedrigeren Vernetzungszeit liegen mehr SiOH-Gruppen vor, die Bindungen eingehen können. Wenn die Temperatur und Zeit jedoch zu hoch gewählt wird, dann stehen nicht mehr genug SiOH-Gruppen für die Bindungen zur Verfügung, sondern es findet vorrangig eine Vernetzung statt. Bei Wang et al. betrug die kritische Temperatur 150 °C, während die Zeit 1 h betrug. Die Metall-Silikon-Verbunde wurden jedoch im Labormaßstab und mit dem Eintauchen des Trägermaterials in eine wässrige Silikonmischung hergestellt. Aus diesem Grund werden beim Spritzgießen andere Zeiten für die maximale Haftung erreicht, als Wang in seiner Studie. Beim Betrachten der Schälwiderstände zwischen den Verbunden aus PA 12 und Elastosil® LR 3070/50 lässt sich festhalten, dass es hier zu starken Schwankungen der Schälwiderstände kommt, da die Standardabweichungen hier sehr groß sind.

Zusammenfassend bedeutet dies, dass die Haftung zwischen den Trägermaterialien und den Flüssigsilikon neben den funktionellen Gruppen auch stark von der Vernetzungszeit abhängig ist. So zeigt sich unter anderem bei der Haftung zwischen PBT und den ausgewählten Flüssigsilikon eine höhere Haftung, als zwischen dem gleichen Flüssigsilikon und PA12. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen funktionellen Gruppen der Thermoplaste zurückführen. Als notwendige funktionelle Gruppen lassen sich Amine, Amide, Carbonsäuren oder Alkohole identifizieren.

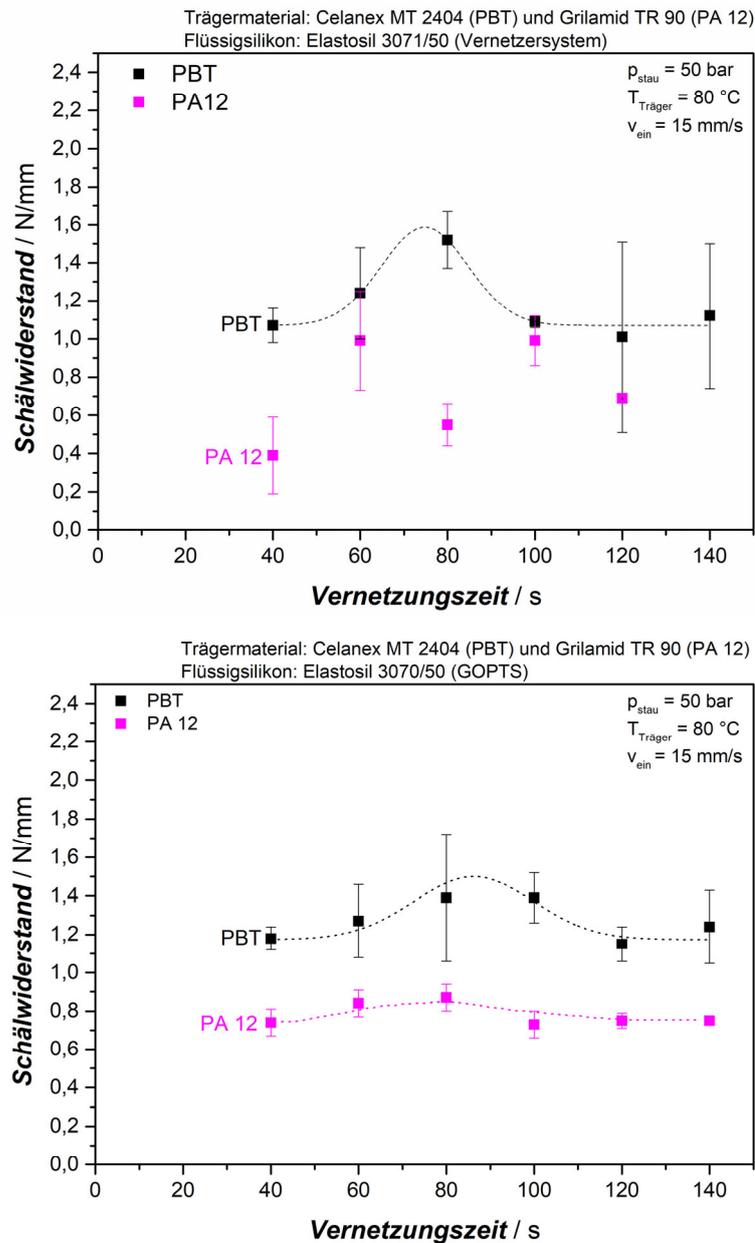


Abbildung 59 Einfluss der Vernetzungszeit bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C auf den Schälwiderstand der Verbunde aus Celanex 2404 mit Elastosil LR 3071/50 bzw. Elastosil 3070/50 bzw. Grilamid TR 90 mit den beiden Flüssigsilikon.

Für die Ergebnisse der nächsten Kapitel wird sich auf das PBT als Trägermaterial fokussiert, da sich zeigt, dass die Haftungswerte bzw. Schälwiderstände mit den ausgewählten Flüssigsilikon über denen mit dem PA 12 als Trägermaterial liegen.

7.2 Einfluss von Spritzgießparametern auf die Haftung

Zunächst soll nochmals die Haftung zwischen dem PBT als Trägermaterial mit den beiden Flüssigsilikon in einem direkten Vergleich bei der Variation der Vernetzungszeit und einer Vernetzungstemperatur von 150 °C betrachtet werden. Hierbei lässt sich erkennen, dass der Schälwiderstand zwischen dem PBT und Elastosil® LR 3070/50 (Haftvermittler = GOPTS) tendenziell niedriger liegt, jedoch im Rahmen der Standardabweichung gleichwertige Haftungsergebnisse erzielt werden können (siehe Abbildung 60). Ebenfalls zeigen beide Flüssigsilikone einen gleichen Verlauf des Schälwiderstands über die Vernetzungszeit.

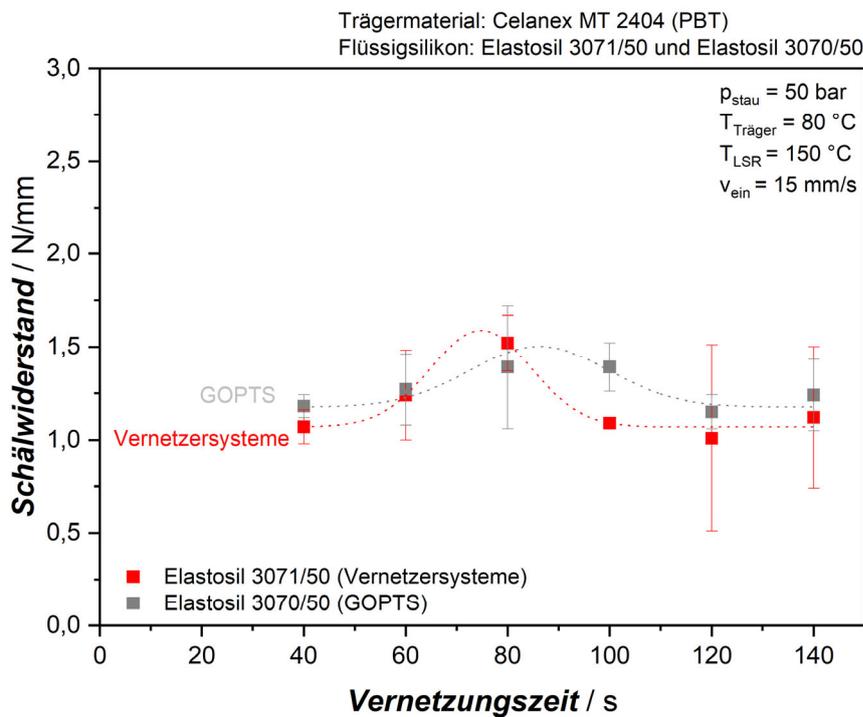


Abbildung 60 Vergleich des Schälwiderstands von Celanex MT 2404 mit Elastosil® LR 3071/50 bzw. Elastosil®LR 3070/50. Die Vernetzungstemperatur beträgt 150 °C, der Staudruck des Flüssigsilikons 50 bar, die Einspritzgeschwindigkeit 15 mm/s und die Temperatur der Thermoplastkavität 80 °C.

Im Folgenden sollen der Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit und des Staudrucks vom Silikon sowie die Werkzeugtemperatur der Thermoplastkomponente betrachtet werden. Zur Klärung des Einflusses der Einspritzgeschwindigkeit sowie des Staudrucks wurde eine Temperatur von 150 °C mit einer Vernetzungszeit von 80 s gewählt. Wie in Abbildung 61 ersichtlich wird, zeigt sich bei beiden Flüssigsilikon bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 15 mm/s ein Maximum

der Haftung bzw. des Schälwiderstands. Ein Grund hierfür könnte sein, dass bei einer zu langsamen Einspritzgeschwindigkeit (hier unter 15 mm/s) das bereits eingespritzte Silikon anvernetzt aber durch das nachfolgende Material über den Träger weitergeschoben wird. Somit können an diesen Stellen keine kovalenten Bindungen zwischen dem Silikon und dem PBT entstehen bzw. werden die bereits entstandenen kovalenten Bindungen an diesen Stellen zum Teil wieder aufgebrochen. Bei einer zu schnellen Einspritzgeschwindigkeit (> 15 mm/s) kann es in Wechselwirkung mit der sehr schmalen Anbindung durch den Kaltkanal zu einer Erhöhung der Friktionswärme kommen. Die zusätzliche Friktionswärme führt zu einer Anvernetzung des Silikons, so dass bereits vernetztes Material über den Träger geschoben wird und dieses für die Ausbildung der kovalenten Bindungen zwischen Silikon und PBT nicht mehr zur Verfügung steht. Ein zusätzlicher Effekt kann die Entmischung der beiden Komponenten sein. Diesen Effekt gibt es ebenfalls beim Thermoplastspritzgießen.

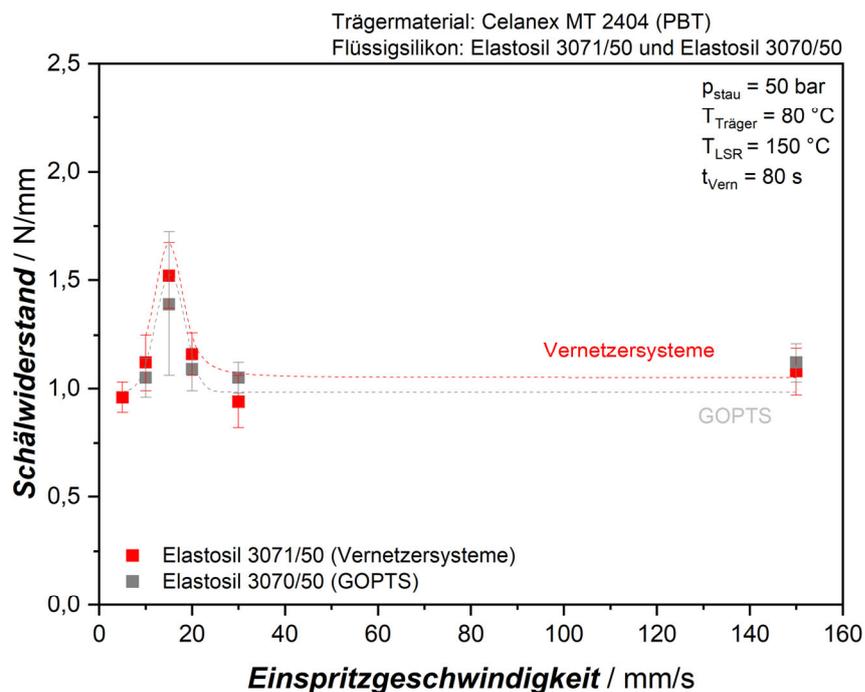


Abbildung 61 Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit auf die Haftung zwischen Celanex® MT 2404 und Elastosil® LR 3071/50 bzw. 3070/50 bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C und einer Vernetzungszeit von 80 s.

Weiterhin lässt sich festhalten, dass die Schälwiderstände der Verbunde aus dem PBT mit Elastosil® LR 3071/50 bzw. 3070/50 ein ähnliches Haftungsniveau zeigen. Die Schälwiderstände mit dem Elastosil® LR 3071/50 als Flüssigsilikon liegen tendenziell leicht über den ermittelten Werten mit Elastosil® LR 3070/50.

Der Einfluss der Einspritzgeschwindigkeit auf die Haftung zwischen dem PBT als Träger und in diesem Fall mit dem Flüssigsilikon mit den Vernetzersystemen als Haftvermittler zeigt sich ebenfalls im Bruchbild nach der Haftungsprüfung (siehe Abbildung 62). Während bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 15 mm/s ein kohäsives Versagen vorliegt und noch deutlich Silikonreste (siehe orange Kreise auf dem PBT-Träger vorhanden sind, zeigt sich bei 5 mm/s und 30 mm/s ein adhäsives Versagen. Hier sind keine Silikonreste auf dem Träger vorhanden und es zeigt sich der PBT-Träger.

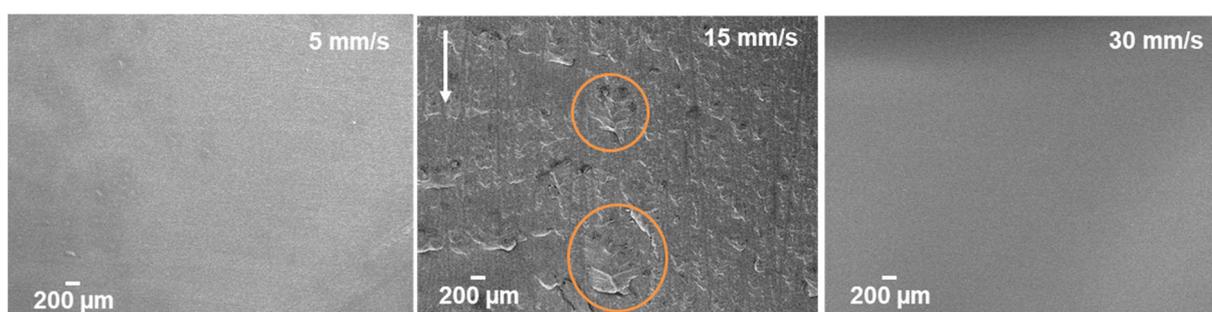


Abbildung 62 REM-Aufnahmen des PBT-Trägers nach der Haftungsprüfung mit dem Elastosil® LR 3071/50.

Bei der Variation des Staudrucks des Flüssigsilikon-Spritzaggregats zeigt sich wie in Tabelle 15 ersichtlich ist kein signifikanter Einfluss auf die Haftung. Beim klassischen Thermoplastspritzgießen ist der Staudruck für die Homogenisierung der Schmelze zuständig. Dies übernimmt beim Liquid Injection Molding jedoch der statische Mischer, der dem Spritzaggregat zum Vermischen der Komponente A und B vorgeschaltet ist. Somit ist die Mischung bereits vor der Spritzeinheit vollständig homogenisiert und es wird kein Einfluss auf die Haftung erhalten.

Tabelle 14 Zusammenfassung der ermittelten Schälwiderstände bei der Variation des Staudrucks bei der Verarbeitung des Flüssigsilikons. Die Vernetzungstemperatur betrug 150 °C, die Vernetzungszeit 80 s und die Einspritzgeschwindigkeit 15 mm/s.

Thermoplast	Flüssigsilikon	Schälwiderstand [N/mm]		
		bei Staudruckvariation		
		25 bar	50 bar	100 bar
Celanex® MT 2404	Elastosil® LR 3071/50	1,56 ± 0,05	1,52 ± 0,15	1,62 ± 0,11
Celanex® MT 2404	Elastosil® LR 3070/50	1,35 ± 0,15	1,39 ± 0,33	1,11 ± 0,08

Dieser Befund lässt sich auch anhand von REM-Aufnahmen nach der Haftungsprüfung erkennen. Dabei zeigen sich auf dem PBT als Trägermaterial noch deutliche Silikonreste (hier: Elastosil® LR 3071/50)

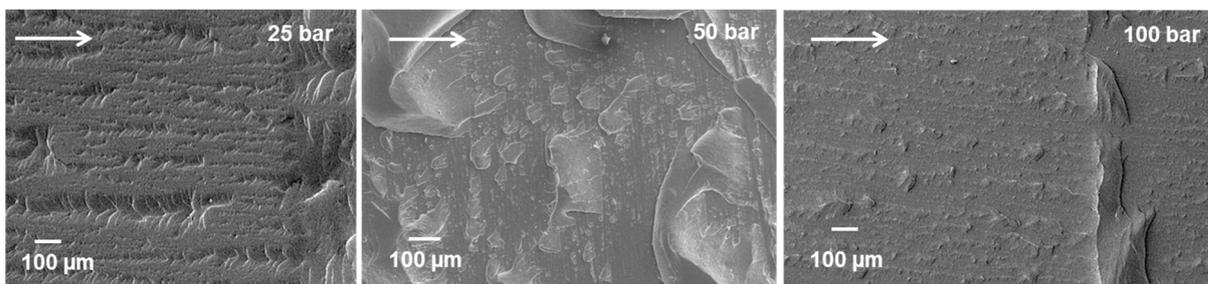


Abbildung 63 Vergleich des Bruchbilds nach der Haftungsprüfung von PBT als Träger und Elastosil® LR 3071/50 bei der Variation des Staudrucks. Vernetzungstemperatur betrug 150 °C, die Vernetzungszeit 80 s, Einspritzgeschwindigkeit 15 mm/s und die Werkzeugtemperatur 80 °C

Wie im Stand der Technik beschrieben, führte Ronnewinkel im Rahmen seiner Dissertation eine ausführliche Untersuchung des Einflusses der Werkzeugtemperatur des Thermoplasts durch [17]. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur kurz gezeigt, wie sich der Schälwiderstand zwischen Celanex® MT 2404 und Elastosil® LR 3071/50 bei der Variation der Werkzeugtemperatur verändert (siehe Tabelle 15). Bei der Herstellung der PBT-Silikon-Verbunde wurden während der Variation der Werkzeugtemperatur Aufnahmen mittels einer Wärmebildkamera getätigt. Hierbei zeigt sich, dass bei einer eingestellten Temperatur von 90 °C am Temperiergerät eine Temperatur von 80 °C am Träger erhalten wird (siehe Abbildung 64). Dies bedeutet eine Abweichung von 10 °C. Dieses Ergebnis lässt sich durch die Verwendung eines Temperatursensors ebenfalls bestätigen.

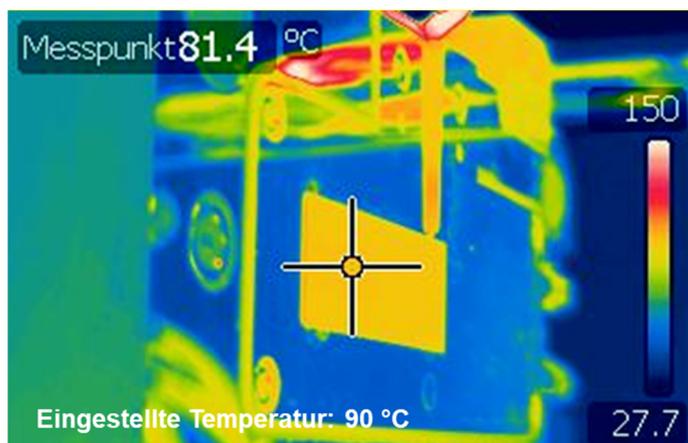


Abbildung 64 Wärmebildaufnahme der tatsächlichen Temperatur auf der Thermoplastseite nach dem Spritzgießen des Trägers.

Tabelle 15 Zusammenfassung der ermittelten Schälwiderstände der Verbunde aus Celanex® MT 2404 und Elastosil® LR 3071/50 bei der Variation der Werkzeugtemperatur. Die Vernetzungstemperatur betrug 150 °C, die Vernetzungszeit 80 s, der Staudruck 50 bar und die Einspritzgeschwindigkeit 15 mm/s.

Eingestellt Werkzeugtemperatur [°C]	Gemessene Werkzeugtemperatur [°C]	Schälwiderstand [N/mm]
80	70	2,22 ± 0,06
90	80	1,52 ± 0,15
100	90	1,63 ± 0,10

Aus Tabelle 15 wird ersichtlich, dass sich die Ergebnisse von Ronnewinkel bestätigen. Eine niedrigere Werkzeugtemperatur für den Thermoplast bewirkt im betrachteten Bereich eine Steigerung der Haftung zwischen dem PBT als Träger und dem Flüssigsilikon. Weiterhin zeigt sich bei der Betrachtung des Bruchbilds ein kohäsives Bruchbild. Es befinden sich nach der Haftungsprüfung noch deutlich Silikonreste auf dem PBT-Träger (siehe Abbildung 65).

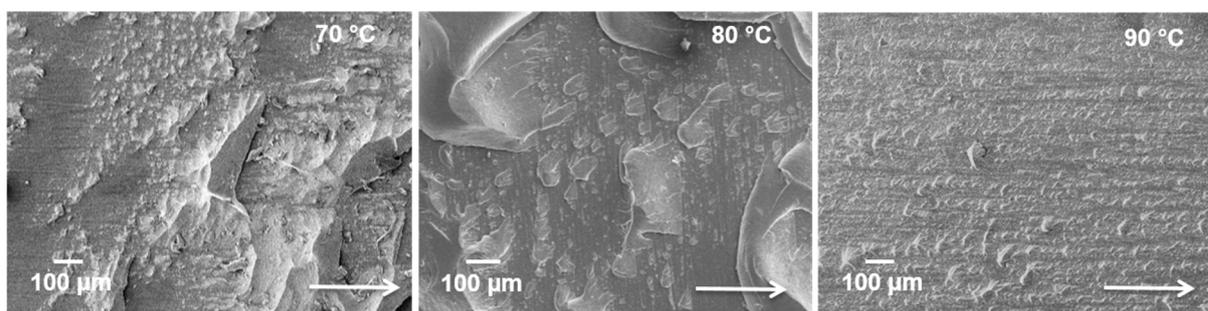


Abbildung 65 REM-Aufnahme der PBT-Träger nach der Haftungsprüfung. Kohäsives Bruchbild bei den verschiedenen Werkzeugtemperaturen.

Neben den in diesem Kapitel gezeigten Ergebnissen, wurde auch die Vernetzungstemperatur des Flüssigsilikons variiert. Die Ergebnisse hierzu finden sich im nächsten Kapitel, da hier auch gleich eine Korrelation mit den Ergebnissen aus den DMA-Messungen getroffen werden.

7.3 Korrelation zwischen Vernetzungsgrad und Schälwiderstand

In den vorherigen Kapiteln wurden die Ergebnisse bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C dargestellt, um einen Vergleich der Haftkraft zwischen PBT und den Flüssigsilikon sowie dem PA 12 und den Flüssigsilikon ziehen zu können. Im folgenden Kapitel, sowie den darauf Folgenden wird der Fokus auf das Elastosil® LR 3071/50 gelegt, da hier höhere Haftungswerte mit einer geringeren Standardabweichung generiert werden können. Weiterhin wurde bei den bisherigen

Ergebnissen die Vernetzungstemperatur von 150 °C (Werkzeugtemperatur der Silikonkomponente) als maximale Temperatur gewählt, da das PA 12 ab höheren Temperaturen keine Formstabilität mehr aufweist. Allerdings können mit dem PBT als Trägermaterial höhere Vernetzungstemperaturen erreicht werden (siehe Abbildung 66). Als Flüssigsilikon wird für die nachfolgenden Ergebnisse das Elastosil®LR 3071/50 mit den beiden Vernetzersystemen als Haftvermittler genutzt. Es zeigt sich, dass bei einer Vernetzungstemperatur von 180 °C nochmals höhere Schälwiderstände generiert werden können und sogar ein kohäsives Versagen auftritt. Das Silikon reißt während der Haftungsprüfung ab. Folglich wird die Reißfestigkeit des Silikons überschritten. Weiterhin zeigt sich, dass bei 180 °C wie bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C ein maximaler Wert einstellt. Dieser ist jedoch im Gegensatz zu 150 °C bereits bei einer Zeit von 40 s. Dies hängt zum einen mit der hohen Temperatureinwirkung zusammen und zum anderen, wie bereits in Kapitel 7.2 beschrieben mit den zur Verfügung stehenden SiOH-Gruppen. Ursache für die Erhöhung der Haftkraft bzw. des Schälwiderstands mit steigender Temperatur ist unter anderem der Haftvermittler selbst. Der Haftvermittler ist, wie bereits erwähnt, ebenfalls ein temperaturabhängiges System. Das bedeutet, dass sich bei einer Temperaturerhöhung die chemischen Bindungen zwischen dem Silikon und dem Thermoplast schneller ausbilden und gegebenenfalls mehr Bindungen zwischen den beiden Materialien vorhanden sind. Somit muss bei der Haftungsprüfung mehr Kraft aufgebracht werden, um diese zu „brechen“.

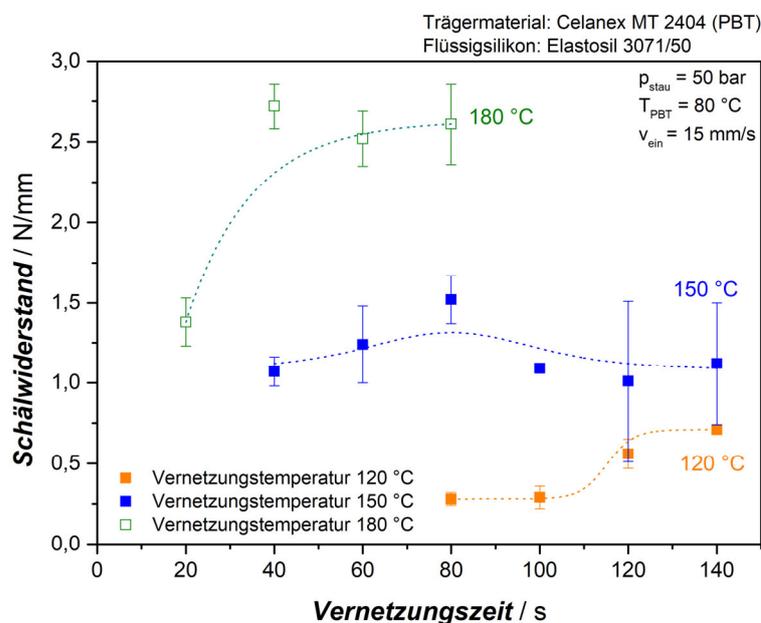


Abbildung 66 Einfluss der Vernetzungszeit auf den Schälwiderstand des Verbunds aus Celanex® MT 2404 und Elastosil® LR 3071/50. □ Riss im Silikon ■ Silikon trennt sich ab.

Beim Betrachten der rasterelektronischen Aufnahmen in Abbildung 67 und Abbildung 68 lässt sich das adhäsive und kohäsive Bruchbild bei den verschiedenen Vernetzungstemperaturen und einer Vernetzungszeit von 80 s ebenfalls erkennen. Während sich bei einer Vernetzungstemperatur von 120 °C keine Silikonreste auf dem PBT-Träger befinden, weist der PBT-Träger bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C deutliche Reste auf. Somit findet bei 120 °C ein adhäsives Versagen statt, während es sich bei 150 °C um einen Mischbruch handelt. Ein kohäsives Versagen tritt bei Vernetzungstemperaturen von 180 °C auf. Hier versagt das Silikon am Anfang des Prüfkörpers und es findet ein Abschälen statt. Somit lässt sich festhalten, dass bei einer Vernetzung von 180 °C eine stoffschlüssige Verbindung vorliegt.

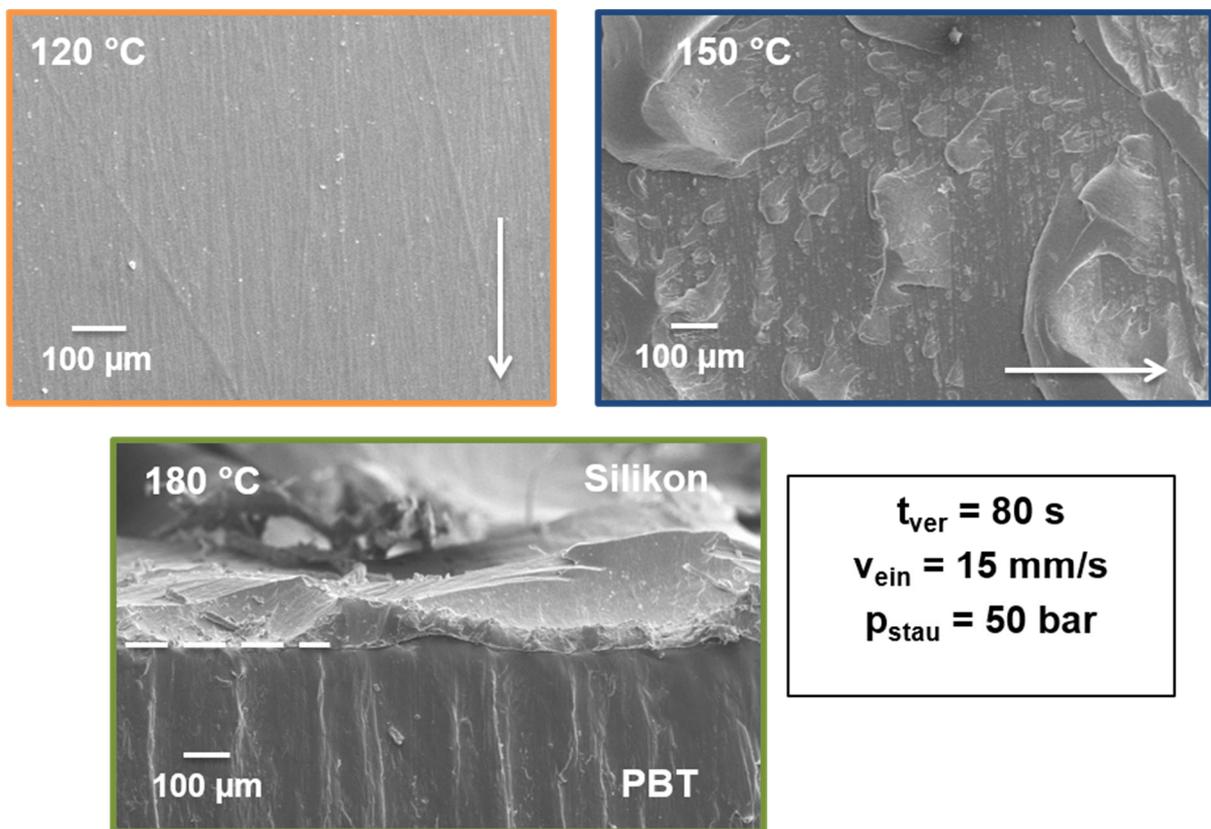


Abbildung 67 Vergleich des Bruchbilds des Verbunds aus Celanex® MT 2404 und Elastosil® LR 3071/50 bei Variation der Vernetzungstemperaturen (orange = 120 °C, blau = 150 °C und grün = 180 °C). Die Vernetzungszeit beträgt 80 s, Einspritzgeschwindigkeit 15 mm/s, der Staudruck 50 bar und die Thermoplastkavitätstemperatur 80 °C.

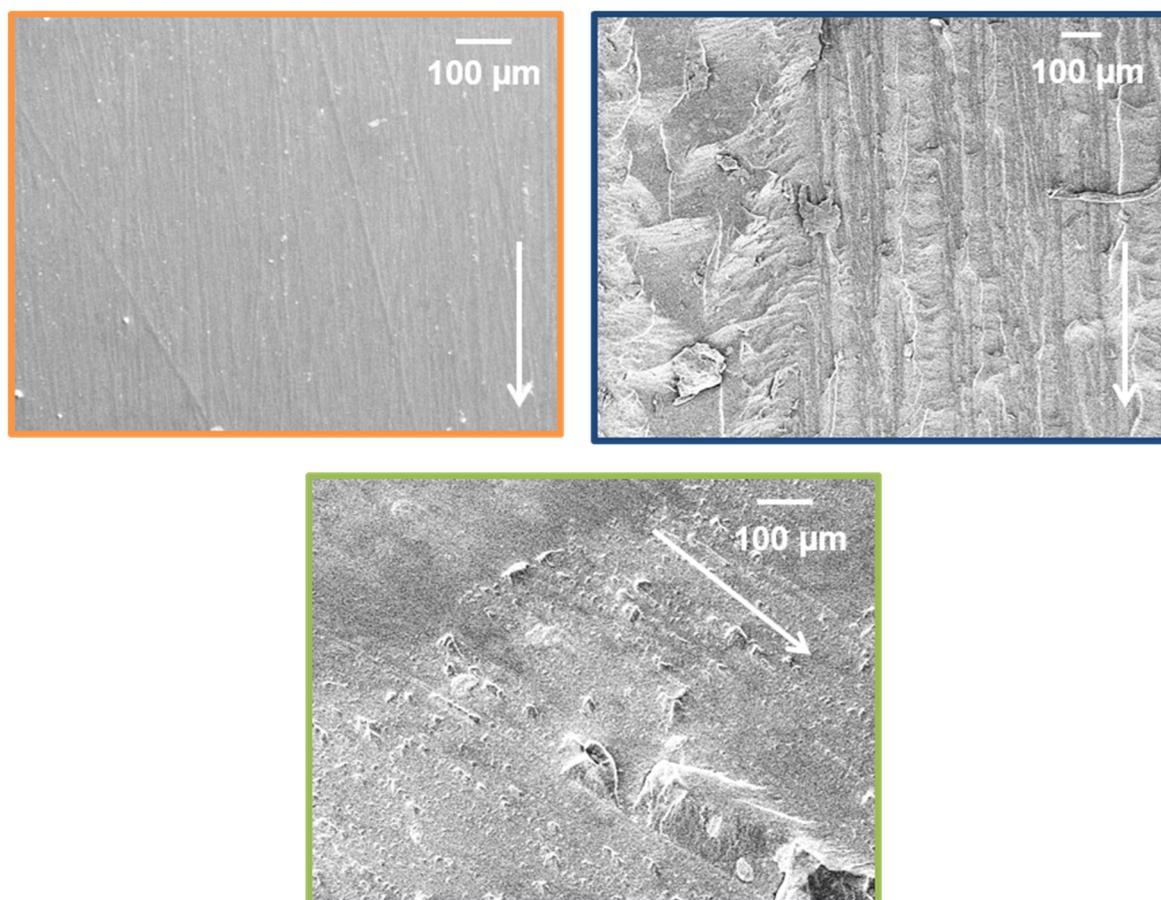


Abbildung 68 Vergleich des Bruchbilds des Verbunds aus Celanex® MT 2404 und Elastosil® LR 3071/50 bei Variation der Vernetzungstemperaturen (orange = 120 °C, blau = 150 °C und grün = 180 °C). Die Vernetzungszeit ist hier jeweils die niedrigste, Einspritzgeschwindigkeit 15 mm/s, der Staudruck 50 bar und die Thermoplastkavitätstemperatur 80 °C.

Beim Vergleich des Verlaufs der Vernetzungsverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen mit dem Verlauf der Schälwiderstände bei den unterschiedlichen Vernetzungstemperaturen fällt auf, dass sich die Verläufe ähneln. Während bei 120 °C beide Kurvenverläufe in ein Plateau verlaufen, zeigt sich sowohl bei den DMA-Messungen, als auch bei dem Verlauf der Schälwiderstände bei einer Vernetzungszeit von 150 °C ein Maximum bei einer Vernetzungszeit von 80 s. Ursache hierfür ist wie zuvor bereits erwähnt die zur Verfügung stehenden SiOH-Gruppen (siehe Kapitel 7.2).

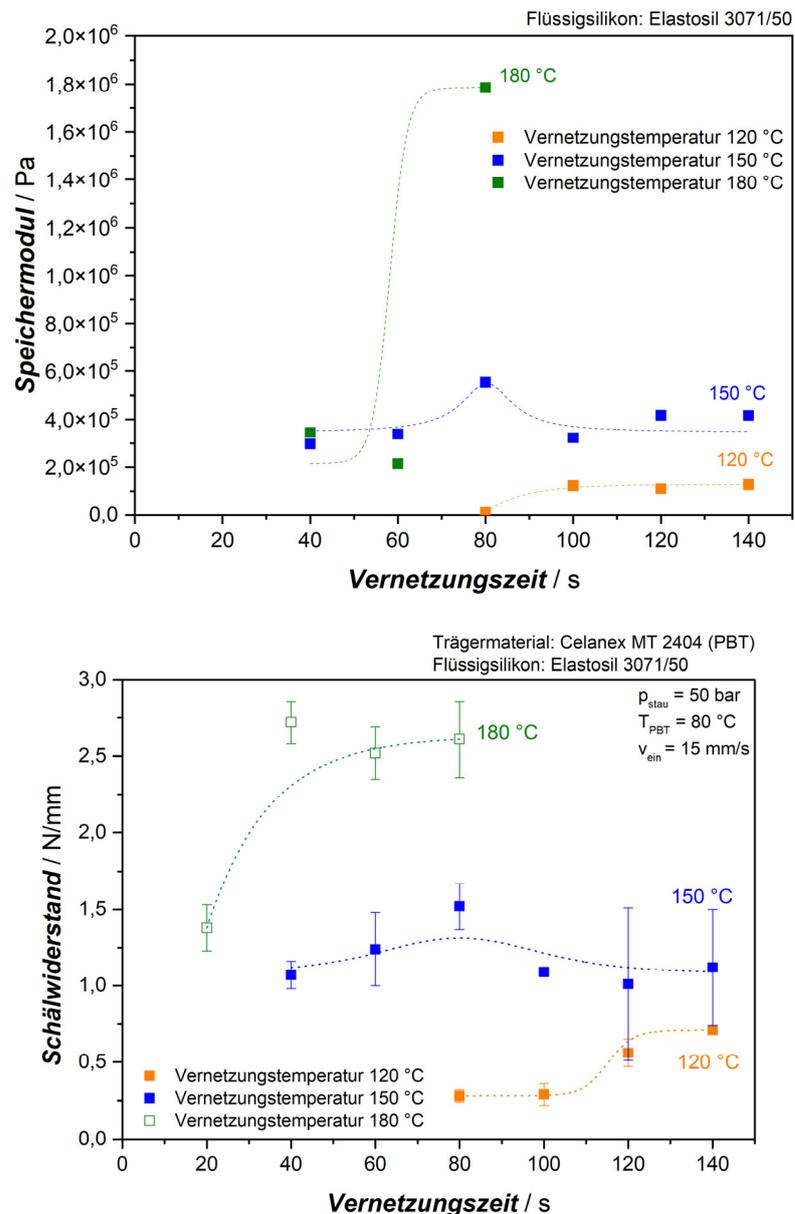


Abbildung 68 Korrelation zwischen den Verläufen der Vernetzung und des Schälwiderstands.

Bei einer Auftragung des Schälwiderstands gegen dem Speichermodul lässt sich erkennen, dass der Schälwiderstand bei einer Vernetzungstemperatur von 120 °C mit dem Speichermodul zunimmt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass mit steigender Vernetzungszeit die Vernetzung (hier: Zunahme des Speichermoduls) an sich fortschreitet und auch der Haftvermittler länger Zeit hat zu wirken, so dass eine höhere Schälkraft bei zunehmender Vernetzung erreicht wird. Bei einer Vernetzungstemperatur von 180 °C steigt der Schälwiderstand ebenfalls mit Zunahme der Vernetzung an, wobei sich hier bei 40 sec eine Abweichung zeigt. Die Vernetzung bei 40 s führt zu

einem höheren Speichermodul und einem tendenziell höherem Schälwiderstand als bei 60 s, wobei sich der Schälwiderstand im Rahmen der Standardabweichung für beide Zeiten bewegt. Ebenfalls lässt sich bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C erkennen, dass der Speichermodul den Trend des Schälwiderstands wiedergibt. So zeigt sich bei einer Vernetzungszeit von 80 s zum einen der höchste Schälwiderstand und zum anderen der höchste Speichermodul.

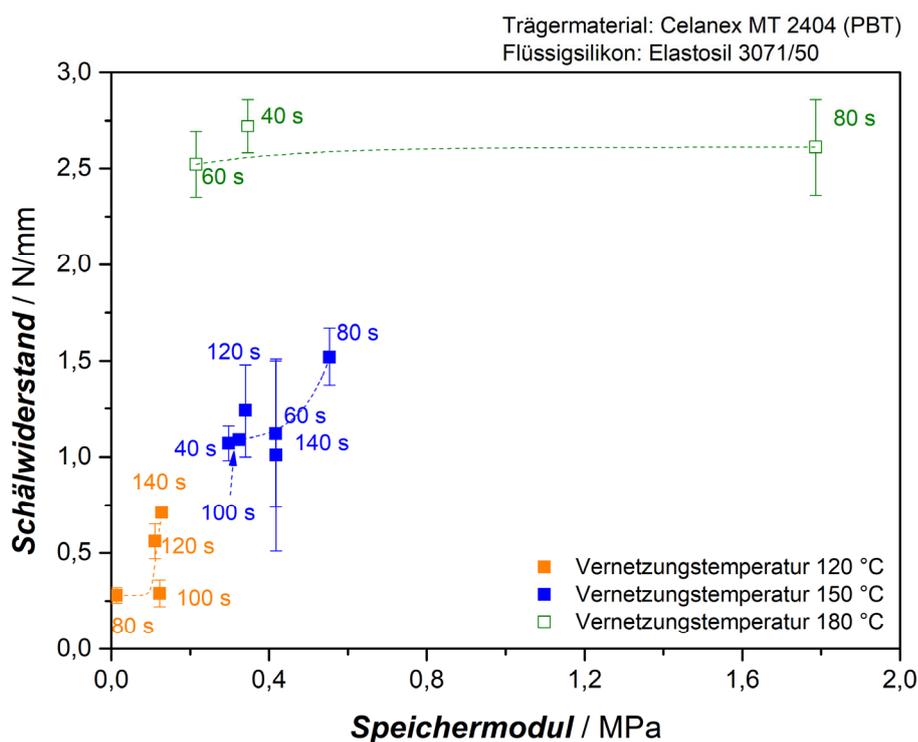


Abbildung 69 Korrelation zwischen dem Speichermodul des Flüssigsilikons und dem Schälwiderstand des PBT-LSR-Verbunds.

Folglich kann festgehalten werden, dass die Vernetzung einen Einfluss auf die Haftung zwischen dem PBT und dem Flüssigsilikon hat. Je höher die Vernetzungstemperatur, desto höher ist der Speichermodul bei der entsprechenden Vernetzungszeit. Dies lässt sich auch durch Abbildung 70 nochmals verdeutlichen, bei der eine Vernetzungstemperatur von 150 °C als Beispiel gewählt wurde. Bei einer Vernetzungszeit von 20 s ist das Silikon noch nicht vollständig vernetzt. An der Silikonlasche lässt sich sicher erkennen, dass das Silikon noch teilweise im unvernetzten Zustand entformt wurde. Ebenfalls zeigen sich bei einer Heizzeit von 40 s noch leichte Defekte in der Silikonlasche. Erst ab einer Vernetzungszeit von 60 s ist die Lasche so weit vernetzt, dass keine Defekte mehr auftreten. Dies lässt sich auch mit dem Verlauf des Schälwiderstands korrelieren. Der Einfluss der Heizzeit lässt sich ebenfalls durch rasterelektronische Mikroskopaufnahmen bestätigen. Bei einer Vernetzungszeit von 80 s sind die Silikonreste auf dem Träger nach der Haftungsprüfung im Vergleich zu 40 s und 120 s deutlich höher.

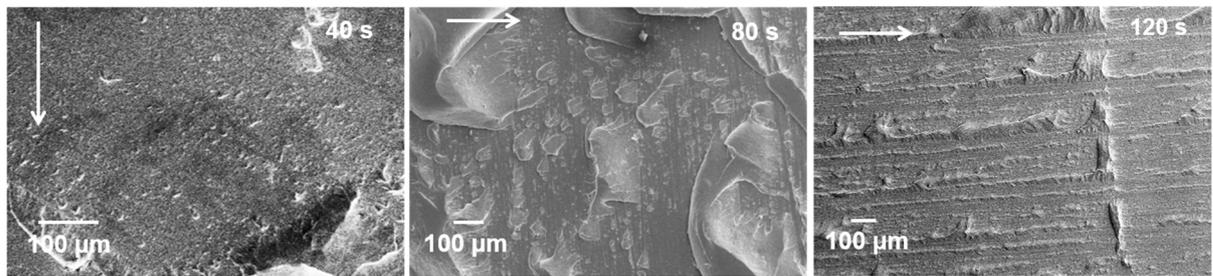


Abbildung 69 Vergleich des Bruchbilds bei einer Vernetzungstemperatur von 150 °C und verschiedenen Vernetzungszeiten.

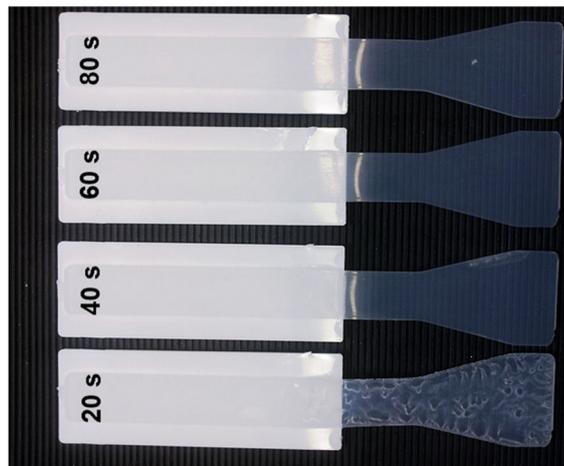


Abbildung 70 Einfluss der Vernetzungszeit bei 150 °C auf die Silikonkomponente (hier: Elastosil® LR 3071/50). Die Einspritzgeschwindigkeit betrug 15 mm/s, der Staudruck 50 bar und die Thermoplastkavitätstemperatur 80 °C.

7.4 Einfluss von Umwelteinflüssen bzw. einer Lagerung auf die Haftung

Wie in Kapitel 2.3.4.4 erwähnt, wird die Haftung und somit die Grenzfläche zwischen Thermoplasten und Flüssigsilikon ebenfalls durch eine Lagerung bzw. Umwelteinflüssen beeinträchtigt. Der genaue Mechanismus ist jedoch bisher nicht bekannt. Weiterhin werden die einzelnen Komponenten ebenfalls durch eine Lagerung beeinflusst. Aus diesem Grund müssen für die Klärung der Einflüsse sowie zur Identifikation des Mechanismus zunächst die Einzelkomponente betrachtet werden.

7.4.1 Lagerung von Flüssigsilikon-Bauteilen

Die Vernetzung von Flüssigsilikon ist sowohl temperatur- als auch zeitabhängig. Das bedeutet, dass durch die Lagerung eine Nachvernetzung auftreten kann. Diese wird bei erhöhten Temperaturen beschleunigt und führt zu einer Steigerung der Festigkeit [17, 104]. Weiterhin können über die Zeit flüchtige Bestandteile, welche in der Regel auf unvernetzte Reste zurückzuführen sind,

aus dem Silikon ausdiffundieren [17, 104]. Beide Faktoren können die Haftung an der Grenzfläche beeinflussen.

Im ersten Schritt wird die Vernetzung des Silikons betrachtet. Um die Vernetzung des Silikons zu beurteilen, wird der Verlauf des Speichermoduls während der Lagerung betrachtet (siehe Abbildung 71). Dabei lässt sich feststellen, dass der Speichermodul über die Lagerzeit bei allen drei Temperaturen ansteigt. Dies spricht für eine Nachvernetzung des Silikons während des Lagerns. Weiterhin läuft der Speichermodul bei ca. 40 Tagen und Raumtemperatur in ein Plateau, so dass davon ausgegangen werden kann, dass hier die Nachvernetzung abgeschlossen ist. Ebenso lässt sich erkennen, dass durch die Temperaturzunahme eine schnellere Vernetzung erreichen lässt. So ist das Silikon bei einer Lagerungstemperatur von 60 °C und 120 °C bereits ab ca. 21 bzw. 14 Tagen vollständig vernetzt. Dieses Ergebnis lässt sich auf die zeit- und temperaturabhängige Vernetzung des Silikons zurückführen.

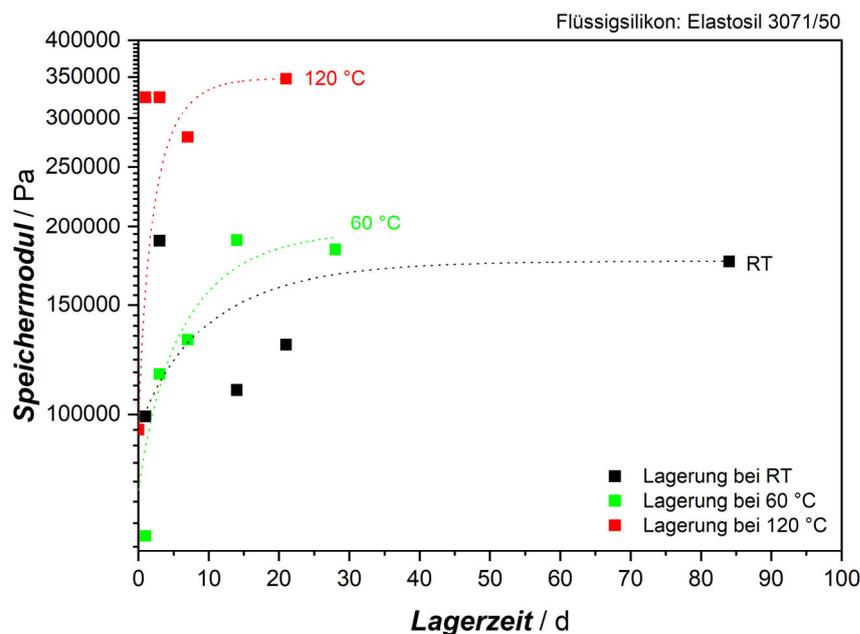


Abbildung 71 Darstellung des Vernetzungsverlaufs (hier: Speichermodul) von Elastosil® LR 3071/50 während der Lagerung bei Raumtemperatur, 60 °C und 120 °C.

Die auftretende Nachvernetzung führt ebenfalls zu einer Steigerung der Festigkeit. Somit werden sowohl die Reißdehnung als auch die Reißfestigkeit beeinflusst. Wie aus Abbildung 72 ersichtlich wird, nimmt die Reißdehnung über die Lagerung hinweg ab, während die Reißfestigkeit bei σ_{500} zunimmt. Die beiden Ergebnisse korrelieren gut miteinander und repräsentieren die Nachvernetzung während der Lagerung. Durch die Nachvernetzung wird das Netzwerk des Silikons dichter

[105], so dass die Reißfestigkeit zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Reißdehnung ab, da sich das Silikon aufgrund der Nachvernetzung nicht mehr so stark dehnen kann. Die Nachvernetzung wird durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt [17, 104]. Aus diesem Grund nimmt die Reißfestigkeit bei 60 °C bzw. 120 °C schneller zu als bei einer Lagerung bei Raumtemperatur. So wird nach 28 Tagen bei erhöhter Temperatur bereits eine Reißfestigkeit von $8,6 \pm 0,2$ MPa erreicht, während die Reißfestigkeit bei Raumtemperatur erst bei $7,2 \pm 0,1$ MPa liegt. Weiterhin fällt bei Raumtemperatur auf, dass nach ca. 42 Tagen Lagerung ein Plateau erreicht wird und die Reißfestigkeit einen festen Wert annimmt. Dies spricht für eine abgeschlossene Nachvernetzung. Dieses Ergebnis lässt sich auch mit den DMA-Messungen zur Ermittlung des Speichermoduls korrelieren. Auch hier zeigt sich ab 42 Tagen ein Plateau.

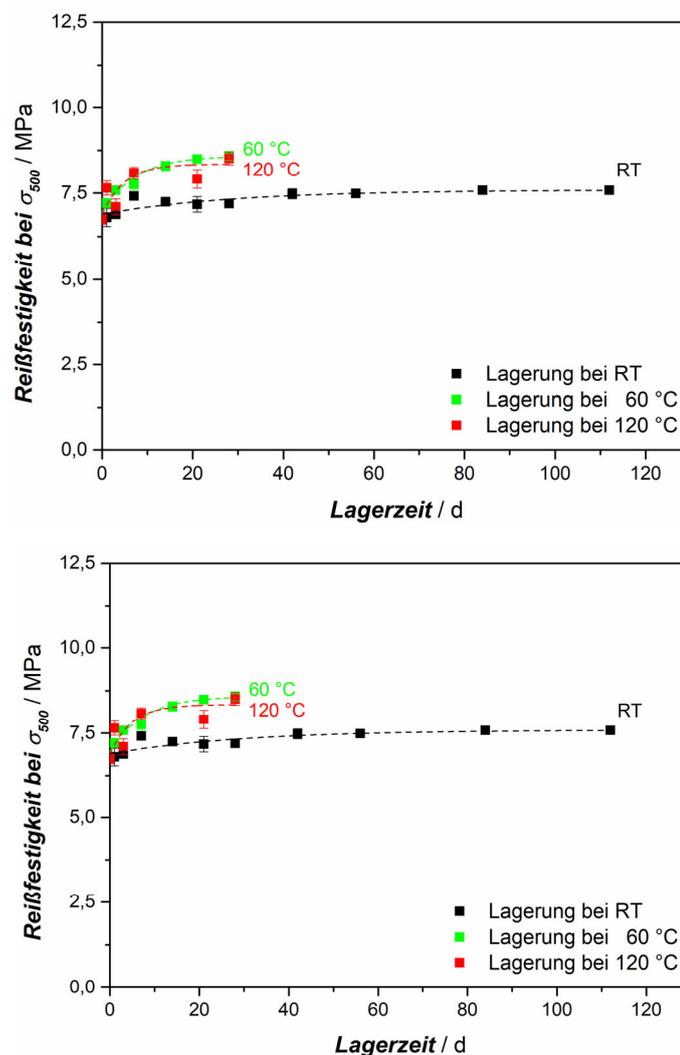


Abbildung 72 Verlauf der Reißdehnung und der Reißfestigkeit bei σ_{500} während der Lagerung bei Raumtemperatur, 60 °C und 120 °C über einen bzw. 4 Monate

Die Bruchflächen der Silikonzugstäbe werden im Anschluss mikroskopisch untersucht. Dies dient zu einer Beurteilung der Bruchfläche und zur Identifikation von möglichen Mikrostrukturierungen. Beim Betrachten von Abbildung 73 ist zunächst auffällig, dass sich vor allem am Rand der Probe Mikrorisse gebildet haben. Der innere Bereich liegt „glatt“ vor. Dieser Effekt lässt sich hauptsächlich über die Belastung der Probe während der Zugprüfung erklären. Die Probe versagt zunächst im äußeren Bereich, so dass Mikrorisse in diesem Bereich frühzeitig ein Versagen der Probe herbeigeführt konnten.

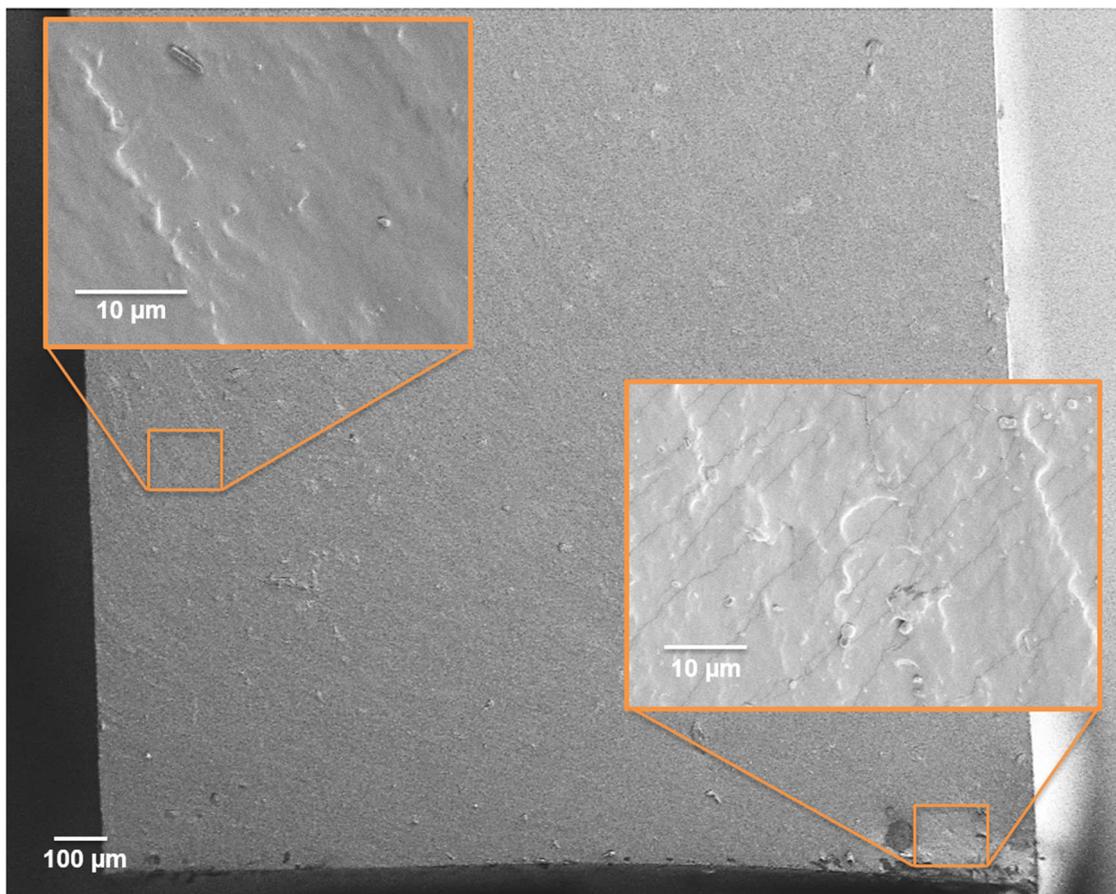


Abbildung 73 REM-Aufnahme eines Zugstabs. Im äußeren Bereich liegen Mikrorisse vor, während der innere Bereich "glatt" wirkt.

Die Mikrorisse an der Randregion des Zugstabs treten unabhängig von der Lagerungszeit und -temperatur auf (siehe Abbildung 74). Dies bedeutet, dass die Mikrorisse durch die Belastung während der Zugprüfung auftreten.

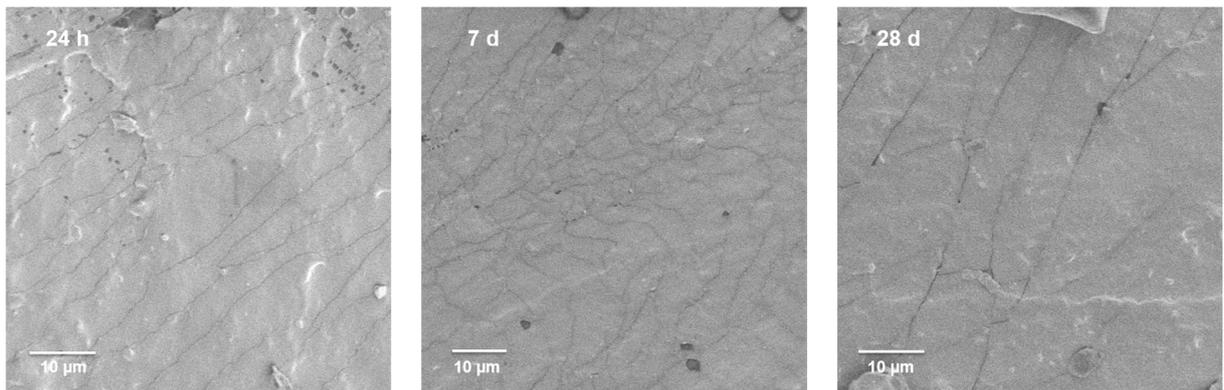


Abbildung 74 REM Aufnahmen der Bruchfläche der Silikonstäbe. Die Lagerungs-temperatur war 60 °C.

Zur Quantifizierung der ausdiffundierenden Moleküle während der Lagerung, werden GC/MS Messungen durchgeführt. In Abbildung 75 ist die Messung an einem Silikonstück, welches bei 120 °C gelagert wurde, beispielhaft dargestellt. Hier zeigen sich über die Akquisitionszeit insgesamt 4 Peaks, die einzelnen Molekülen zugeordnet werden können. So steht Peak 2 unter anderem für einen Benzolring, während Peak 3 für Hexamethyldisiloxan steht.

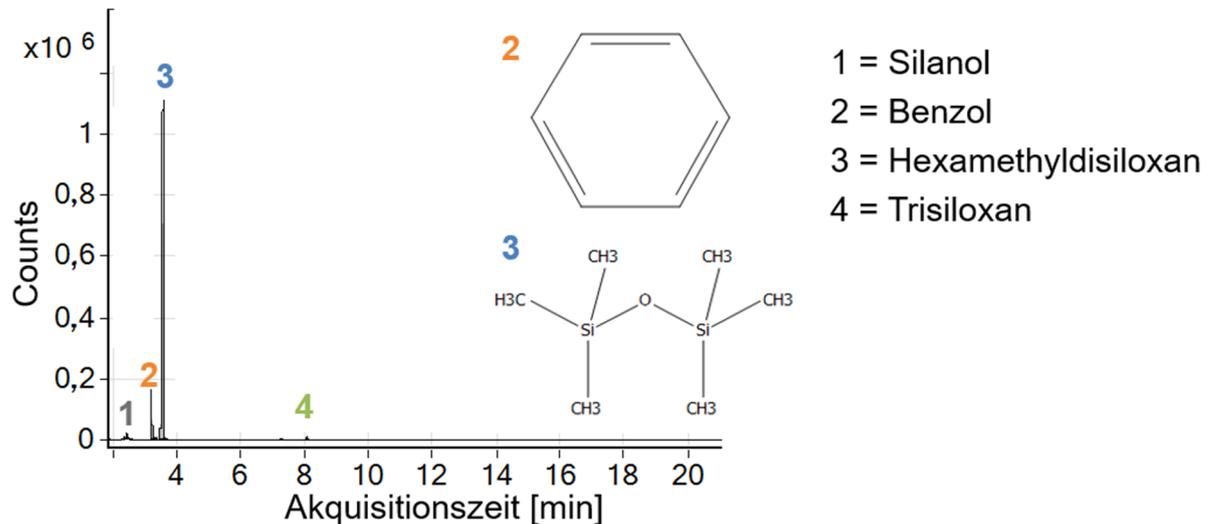


Abbildung 75 GC-MS Messung eines Silikonstücks (Elastosil® LR 3071/50) nach einer Lagerung von 7 Tage bei 120 °C.

Überwiegend diffundieren aus dem Silikon Siloxane (z. B. Hexamethyldisiloxan) aus. Weiterhin finden sich unter den freigesetzten Bestandteilen auch Silane, wie Methoxytrimethylsilan, oder Silanole, wie Trimethylsilanol. Die freigesetzten Bestandteile sind unvernetzte niedermolekulare Verbindungen, die aus dem Silikon diffundieren. Auffällig ist das Ausdiffundieren von Benzol. Das

Benzol könnte von einer Komponente des Haftvermittlers stammen (siehe Kapitel 4.1.1). Hier besteht zum einen die Möglichkeit, dass es sich um einen unvernetzten Teil des Haftvermittlers handelt und zum anderen, dass sich Benzol aus dem Haftvermittler aufgrund einer etwaigen Haftungsverschlechterung abbaut. Weiterhin lässt sich feststellen, dass der ausdiffundierende Anteil des Benzols während der Lagerungszeit zunächst bis 7 Tage zunimmt und im Anschluss abnimmt. Dieses Phänomen tritt vorallem bei einer Temperatursteigerung deutlich auf. Entgegen diesem Verlauf zeigt sich beim Betrachten von Hexamethyldisiloxan, dass dieses über die Zeit langsam hinweg ausdiffundiert und von unvernetzten Bestandteilen des Silikons kommt.

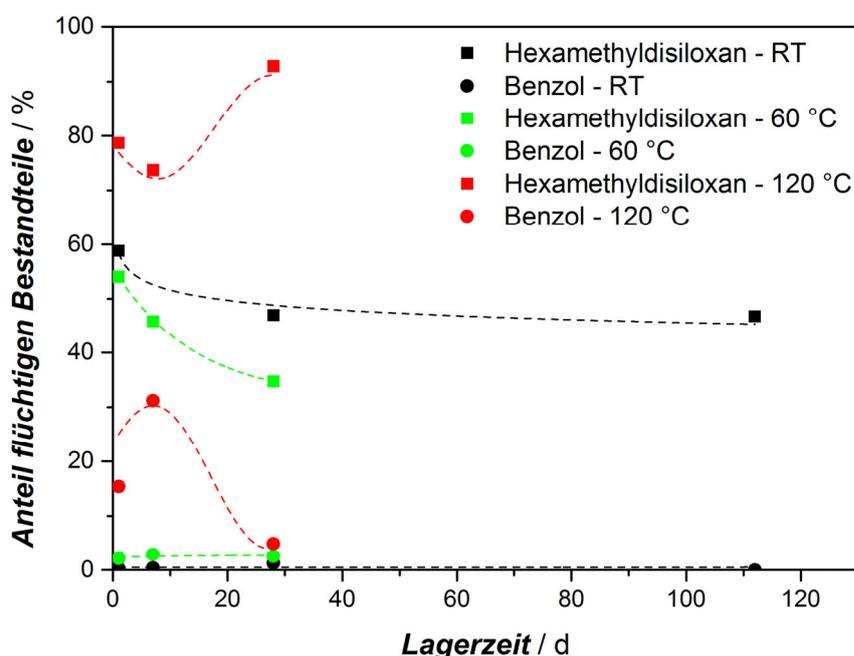


Abbildung 76 Anteil von Hexamethyldisiloxan und Benzol bei den ausdiffundieren Bestandteilen.

Neben der Vernetzung und dem Ausdiffundieren von flüchtigen Bestandteilen fällt eine optische und haptische Veränderung des Silikons auf. Bei einer Lagertemperatur von 120 °C vergilbt das Silikon mit steigender Lagerzeit (siehe Abbildung 77). Dieser Befund kann mit den Ergebnissen von Mlyniec et al. und Ghanbari-Siahkali et al. korreliert werden. Beide konnten bei der Lagerung von Flüssigsilikon feststellen, dass bei einer Lagerung zunächst die Oberfläche durch eine Oxidation abgebaut wird [105, 106]. Während bei dauerhaft hoher Temperatur das Bulkpolymer durch den Abbau des Siloxannetzwerks verhärtet, tritt bei Temperaturen bis zu 100 °C nur ein chemischer Abbau an der Oberfläche (Tiefe bis zu 100 µm) auf. Der Bulk bleibt hier erhalten. Die Änderung der Oberfläche lässt sich auch an der Haptik des Silikons erkennen. Die Silikonproben fühlen sich nicht mehr glatt an, sondern „dumpf“.

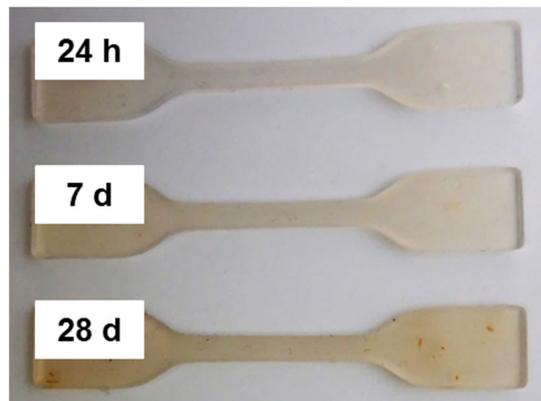


Abbildung 77 Vergilbung des Silikons während der Lagerung bei 120 °C. Die Vergilbung nimmt mit der Dauer der Lagerung zu.

7.4.2 Thermoplast

Bei teilkristallinen Polymeren hat die Struktur ebenfalls einen Einfluss auf die Haftung, so dass die Entwicklung der Struktur während der Lagerzeit und der Einfluss der Lagerungstemperatur betrachtet werden müssen. Bauer et al. weisen darauf hin, dass die Polymerketten bei teilkristallinen Polymeren eine hohe Beweglichkeit haben [48]. Diese Beweglichkeit kann zu unerwünschten Alterungsphänomenen führen, da so auch Zusatzstoffe an die Oberfläche wandern. Dies bedeutet, dass gegebenenfalls die Haftung verschlechtert wird. Weiterhin kann es bei teilkristallinen Polymeren zu einer Nachkristallisation kommen, so dass sich die Packungsdichte verändert und diese mit steigender Kristallinität kompakter wird [30]. Durch die Nachkristallisation kann es zu einer Störung der Haftung kommen [104], da hierdurch gegebenenfalls Spannungen auftreten können. Um den Kristallisationsgrad zu ermitteln und somit eine Nachkristallisation zu beweisen, werden DSC-Messungen durchgeführt. Wie in Abbildung 78 zu sehen, verändert sich der Kristallinitätsgrad von PBT während der Lagerungsphase, wobei die Kristallinität im äußeren Bereich der Probe höher ist als im inneren Bereich. Dies bedeutet, dass die Packungsdichte im äußeren Bereich kompakter vorliegt als im inneren Bereich, was wiederum auf den direkten Einfluss der kalten Werkzeugwand schließen lässt.

Der Abfall der Kristallinität bis zu einer Lagerzeit von 28 Tagen und der anschließende Anstieg deutet auf eine Reorientierung der scherinduzierten Kettenorientierungen, die während des Spritzgießens auftreten, hin [107]. Basierend auf dem Modell von Li und de Jeu (siehe Abbildung 79) werden durch die Relaxation von langen linearen Nuklei kleinere Punktnuklei gebildet. Wäh-

rend dieser Ausbildung erniedrigt sich die Kristallinität. Nach der Relaxation wachsen die Punktnuklei zu größeren Kristallen, so dass sich der Kristallisationsgrad wieder erhöht. Dieses Phänomen zeigt sich sowohl im äußeren als auch im inneren Bereich der Probekörper.

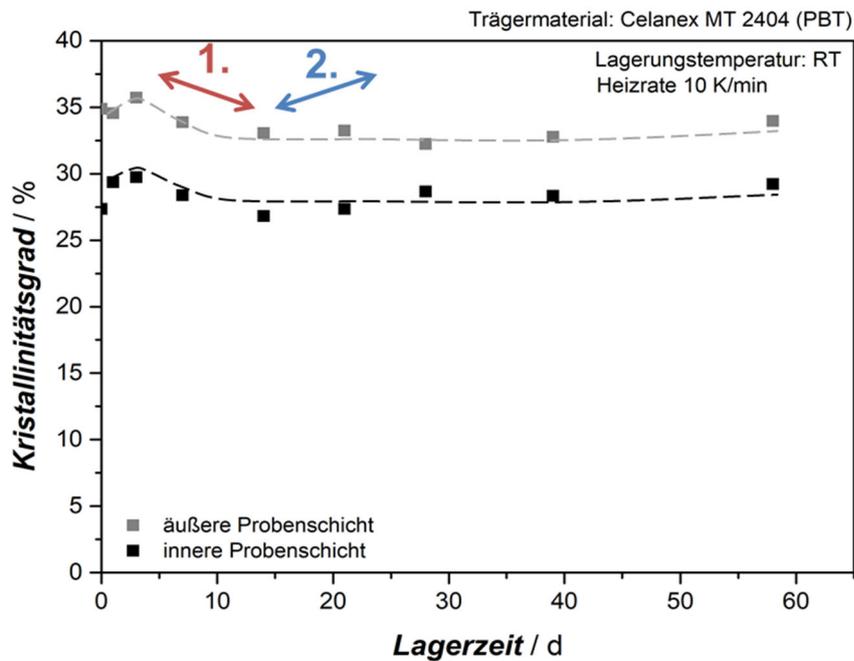


Abbildung 78 Einfluss der Lagerung auf den Kristallinitätsgrad von Celanex MT 2402. Die Probenentnahme findet innen und außen statt.

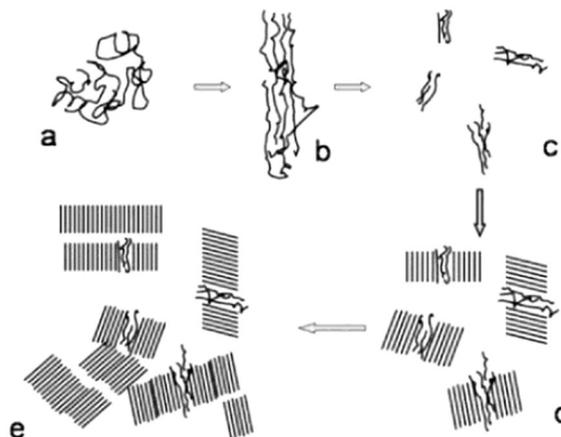


Abbildung 79 Modell nach Li und de Jeu zur Entwicklung der Kristallstruktur von PBT nach Scherprozessen: a) Molekül vor dem Scherprozess, b) scherindu-ziertes lineares Nuclei, c) Bildung von primären Punktnuklei aufgrund von Relaxationen, d) und e) Wachstum der Kristallstrukturen.

Bei Erhöhung der Lagerungstemperatur von Raumtemperatur auf 60 °C tritt dieses Phänomen eher auf (siehe Abbildung 80). Da die Kettenbeweglichkeit bei der Glasübergangstemperatur von

PBT zunimmt bilden sich die Punktnuklei eher aus und das führt schneller zu höheren Kristallitäten. Bei einer Lagerungstemperatur von 120 °C nimmt die Kettenmobilität noch mehr zu, so dass hier die Ausbildung der Punktnuklei sowie das Wachsen der größeren Kristallite schneller stattfindet.

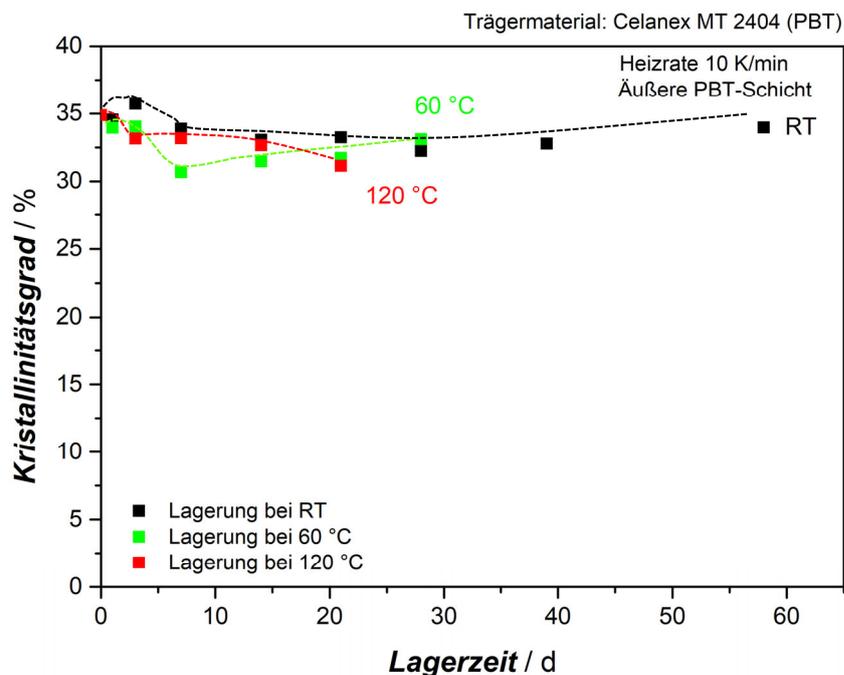


Abbildung 80 Einfluss der verschiedenen Lagerbedingungen auf den Kristallinitätsgrad von Celanex MT 2402. Die Probenentnahme findet außen statt.

7.4.3 Verbund aus PBT und Flüssigsilikon

Im Folgenden werden der Einfluss der Lagerungszeit und der -temperatur auf die Haftung von Flüssigsilikon auf dem PBT-Träger analysiert. Es lässt sich in Abbildung 81 erkennen, dass der Schälwiderstand während der Lagerung abnimmt, was wiederum bedeutet, dass sich die Haftung verschlechtert.

Bei Raumtemperatur findet zunächst ein leichter Anstieg (bei 3 Tagen) statt. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen, da der Haftvermittler ebenfalls ein temperaturabhängiges System ist und seine vollständige Haftkraft erst über eine gewisse Lagerungszeit aufbaut [13]. Dieses Ergebnis lässt sich sehr gut mit den GC/MS Messungen korrelieren. Das Ausdiffundieren des Benzols ist auf die Reaktion des Vernetzers zurückzuführen. Allerdings zeigt sich, dass sich die Haftung im weiteren Verlauf der Lagerung um fast 83 % verschlechtert. Grund hierfür sind die Alterungsprozesse des Silikons und des Thermoplasts. Durch die Nachvernetzung und die Nachkristallisation

sowie das Ausdiffundieren der unvernetzten niedermolekularen Bestandteile, wie z. B. Hexamethyldisiloxan, wird die Haftungsschicht zwischen dem PBT und dem Flüssigsilikon gestört. Beim Betrachten der REM-Bilder nach durchgeführter Haftungsprüfung (siehe Abbildung 82) lassen sich nach 24 h und nach 7 Tagen noch Silikonreste erkennen. Bereits nach 28 Tagen und einer Haftungsabnahme von rund 50 % sind keine Reste mehr auf dem PBT-Träger ersichtlich.

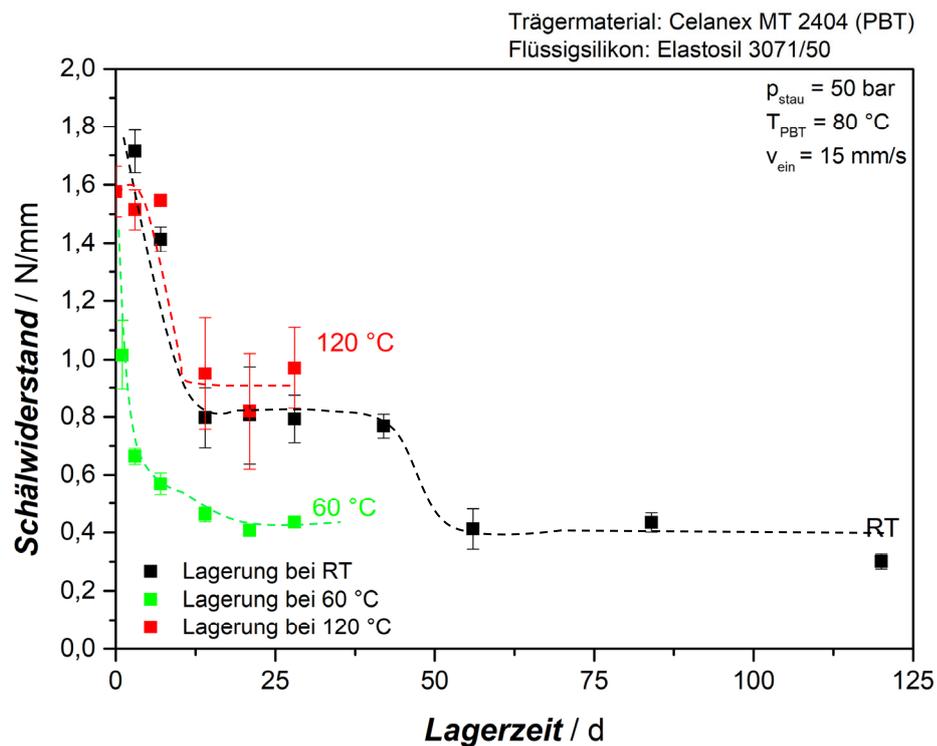


Abbildung 81 Einfluss der verschiedenen Lagerbedingungen auf den Schälwiderstand von PBT-LSR-Verbunden (Celanex MT 2402 und Elastosil® LR 3071/50).

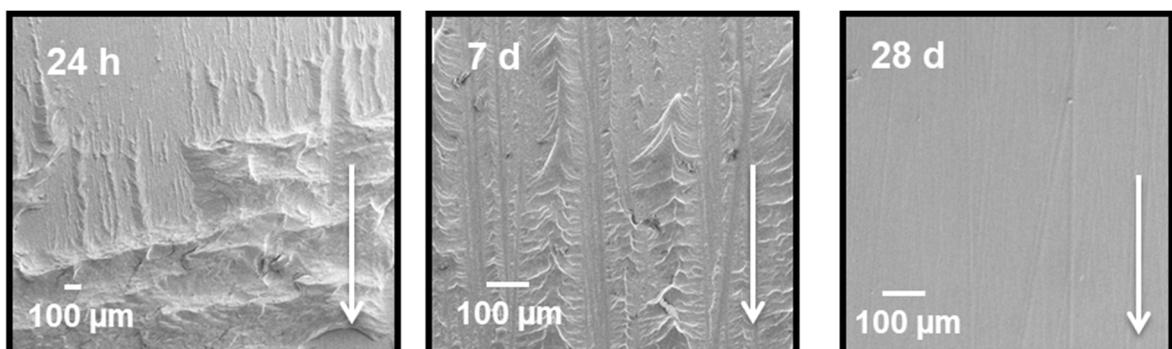


Abbildung 82 REM Bilder nach der Haftungsprüfung von Elastosil® LR 3071/50 und Celanex MT 2402. Einfluss der Lagerzeit auf die Haftung und damit einhergehend auf das Bruchbild bei Raumtemperatur.

Weiterhin lässt sich aus Abbildung 81 erkennen, dass sich die Haftung bei einer Erhöhung der Lagerungstemperatur auf 60 °C schneller verschlechtert. Die Haftung verliert nach 28 Tagen bereits 67 % ihrer Anfangshaftung, während bei Raumtemperatur die Haftung auf 50 % fällt. Bei einem direkten Vergleich der Silikonreste (siehe Abbildung 80) auf den Trägermaterial bei einer Lagerzeit von 24 h bei Raumtemperatur und 60 °C lässt sich ebenfalls feststellen, dass die Reste bei 60 °C deutlich weniger sind. Bei einer Lagerungstemperatur von 120 °C findet ebenfalls eine Abnahme der Haftkraft statt. Allerdings verliert die Haftung nicht so schnell an Kraft, wie bei einer Lagerungstemperatur von 60 °C. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen wäre, dass die Glasübergangstemperatur von PBT bei ungefähr 60 °C liegt und somit dieser Temperaturbereich einen größeren Einfluss auf die Haftung aufweist als eine Temperaturlagerung bei höheren Temperaturen.

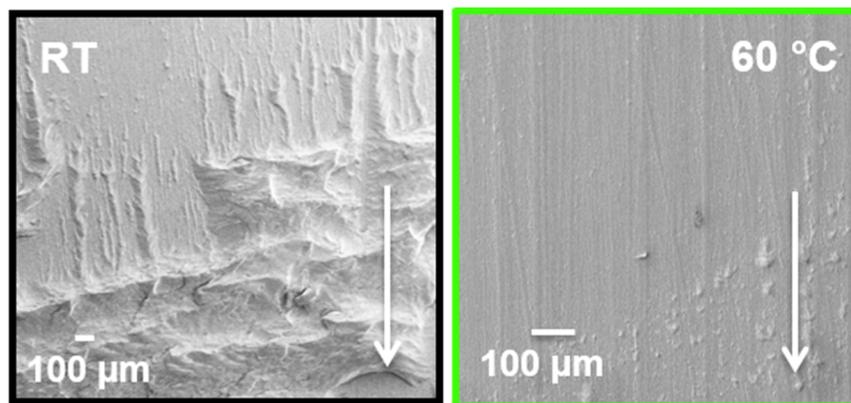


Abbildung 85 REM Bilder nach der Haftungsprüfung von Elastosil® LR 3071/50 und Celanex MT 2402. Einfluss der Lagertemperatur auf die Haftung und damit einhergehend auf das Bruchbild bei einer Lagerzeit von 24 h.

8 Neuartige Verbunde aus COC und Flüssigsilikon

Bisher finden ausschließlich polare Thermoplaste ihre Anwendung für Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde. Der Grund hierfür ist, wie bereits erwähnt, dass die polaren Thermoplaste wie PA oder PBT funktionelle Gruppen enthalten, die mit dem Haftvermittler im Flüssigsilikon eine Bindung eingehen können. Polare Thermoplaste können jedoch nicht in jeder Branche eingesetzt werden. Unter anderem spielen z. B. im Medizinbereich neben dem Preis (z. B. PP mit ca. 1,5 €/kg und bei PA 6 mit ca. 2,8 €/kg) [108] auch spezielle Anforderungen an den Thermoplast eine Rolle. Diese sind wie folgt:

- Exzellente Lösungsmittel- und Chemikalienbeständigkeit aufgrund der unpolaren, inerten Struktur
- Biokompatibilität
- Sterilisierbar
- Hydrophobie: keine Wechselwirkung mit pharmazeutischen Wirkstoffen

Diese Eigenschaften können mit den positiven Eigenschaften der Flüssigsilikone in einem Materialverbund kombiniert werden, so dass ein Bauteil mit bevorzugten und einzigartigen Eigenschaften entsteht. Wie im Stand der Technik erläutert, gibt es jedoch bisher keine kommerziellen Verbunde aus einem Polyolefin und einem Flüssigsilikon, die auf einer chemischen Haftung basieren, da Polyolefine keine funktionellen Gruppen aufweisen. Diese funktionellen Gruppen sind für eine Verbindung zum im Flüssigsilikon enthaltenen Haftvermittler jedoch essentiell, da der Verbund sonst keinerlei Haftung zeigt und sich die beiden Partner nach dem Spritzgießen sofort wieder voneinander lösen. Ebenso ist eine solche Materialkombination kaum erforscht [14, 27, 49]. Es gibt aktuell nur folgende Zweikomponentensysteme, die ein Polyolefin als Trägermaterial aufweisen:

- Polyethylen, Polypropylen, cyclisches Olefin Copolymer mit Polyurethan [58, 75, 83]
- Polyethylen oder Polypropylen mit einem Elastomer/thermoplastischen Elastomer [14, 83, 84, 109 – 111]
- Polyethylen oder Polypropylen mit einem Flüssigsilikon [14]
- Maleinsäureanhydrid-gepropftes Polypropylen [49]
- Cyclisches Olefin Copolymer mit einem Metall [79, 112]
- Cyclisches Olefin Copolymer mit Polydimethylsiloxan (PDMS) [56 – 60]

Der Vorteil eines cyclischen Olefin Copolymers als polyolefinsches Trägermaterial ist die hohe Wärmeformbeständigkeit mit bis zu 178 °C. So können auch höhere Vernetzungstemperaturen

mit bis zu 160 °C realisiert werden. Obwohl sich bei dem verwendeten COC eine geringe Haftung ohne eine Oberflächenbehandlungsmethode realisieren lässt (siehe Tabelle 14), ist diese mit einem Schälwiderstand von 0,10 N/mm sehr schwach ausgeprägt und für ein Bauteil in der Medizinbranche nicht ausreichend. Für eine Haftung benötigt nicht nur das Silikon über einen Haftvermittler funktionelle Gruppen, sondern auch der Thermoplast. Bei technischen Thermoplaste, wie PA oder PBT, weisen diese in ihrem chemischen Grundgerüst bereits funktionelle Gruppen auf. Unpolare Thermoplaste jedoch nicht. Dies lässt sich auch an der Oberflächenspannung der polaren und unpolaren Thermoplaste erkennen. Während bei den unpolaren Thermoplasten der polare Anteil sehr gering ist, liegt dieser bei polaren Thermoplasten aufgrund der funktionellen Gruppen deutlich höher (siehe Tabelle 16). Um eine Haftung des Flüssigsilikons auf dem COC zu erhalten, die nicht sofort zu einer Trennung führt, müssen also funktionelle Gruppen eingeführt werden. Diese Modifikation kann über das Einbringen eines Additivs in das COC erfolgen oder über eine Oberflächenbehandlung des COC-Trägers.

Tabelle 16 Vergleich der ermittelten Oberflächenspannungen zwischen den verwendeten Thermoplasten PBT und COC im unbehandelten Zustand.

Oberflächenspannung [mN/mm]	PBT	COC
Gesamt	34,3 ± 0,6	38,5 ± 0,9
Dispers	29,6 ± 4,2	38,3 ± 0,9
Polar	2,0 ± 0,3	0,2 ± 0,1

Bei der vorliegenden Arbeit wird das cyclische Olefin-Copolymer oberflächenbehandelt. Durch die Oberflächenbehandlung wird die Oberfläche des Trägermaterials chemisch modifiziert [75]. In den meisten Fällen wird die oberste Moleküllage durch das Einführen von sauerstoffhaltigen Gruppen funktionalisiert [75]. Dabei zeigt sich, dass durch eine Plasmabehandlung oder Beflamung der Schälwiderstand um das 8-fache gesteigert werden kann (siehe Abbildung 81). Beim Auftragen einer 2 – 5 µm dicken Primerschicht findet jedoch keine Haftung statt. Liu et al. behandelten ein COC zunächst mit Corona vor, bevor ein Haftvermittler auf die COC-Oberfläche aufgetragen wurde [56]. Da im Primer ebenfalls ein Haftvermittlersystem eingebracht ist, würde dieses Ergebnis dafürsprechen, dass zwar organische funktionelle Gruppen über dem Primer verfügbar sind, jedoch keine Verbindung mit dem COC eingegangen wird, da im Grundgerüst des COC keine funktionellen Gruppen enthalten sind.

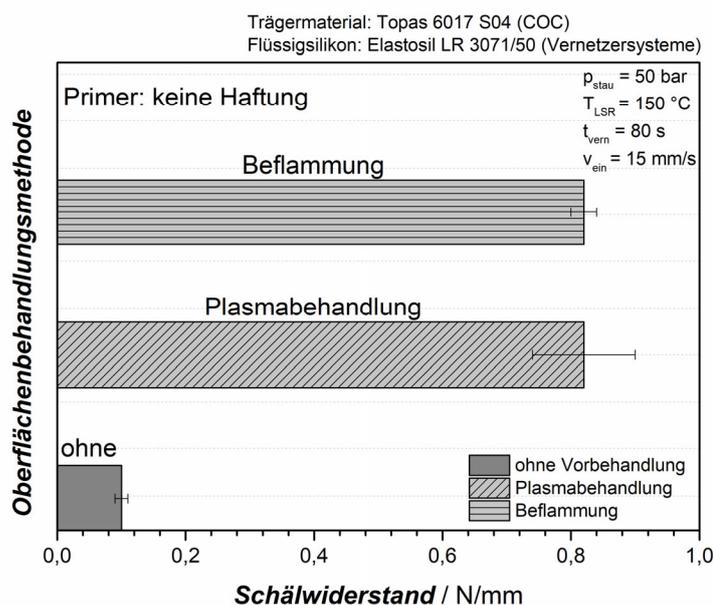


Abbildung 81 Schälwiderstände der COC-LSR-Verbunde nach den Oberflächenbehandlungsmethoden.

Das erfolgreiche Einbringen von funktionellen Gruppen auf die Oberfläche des COC zeigt sich über Kontaktwinkelmessungen (siehe Tabelle 17). Die gesamte Oberflächenspannung nach der Beflammung erhöht sich um 7 %, wobei der polare Anteil um ca. 78 % steigt. Bei der Behandlung mit Druckluft- bzw. Stickstoffplasma beträgt die Erhöhung der gesamten Oberflächenspannung sogar 25 % bzw. 36 % und der Anstieg des polaren Anteils ca. 98 %. Diese Ergebnisse sprechen für eine erfolgreiche Erhöhung der Oberflächenenergie und somit für eine bessere Benetzbarkeit des Trägers.

Tabelle 17 Zusammenfassung der ermittelten Oberflächenspannungen nach der Oberflächenbehandlung von Topas 6017@S04.

Oberflächenspannung [mN/mm]	unbehandelt	Beflammung	Plasma	
			Druckluft	Stickstoff
Gesamt	38,5 ± 0,9	41,1 ± 0,9	51,0 ± 0,6	60,8 ± 1,0
Dispers	38,3 ± 0,9	40,3 ± 0,8	42,8 ± 0,7	43,1 ± 0,4
Polar	0,2 ± 0,1	0,8 ± 0,1	8,2 ± 0,5	17,7 ± 0,7

Durch eine Plasmabehandlung werden stickstoff- und sauerstoffhaltige Gruppen auf der Thermoplastoberfläche eingebracht. Dabei zeigt sich, dass bei Atmosphärendruckplasma vorrangig sauerstoffhaltige Verbindungen an der Oberfläche entstehen [14, 80, 113]. Die Ursache hierfür ist, dass auch bei Stickstoff als Prozessgas Sauerstoff aus der Umgebungsluft vorhanden ist und somit eine Oxidation auftreten kann [114]. Die eingeführten polaren Gruppen stellen Bindungsstellen zum organischen Anteil im Haftvermittler dar (siehe Kapitel 2.3.4) [14, 112]. Bei den cyclischen Olefin Copolymeren sind die Seitenketten sehr reaktiv, so dass durch die Oxidation an der Oberfläche sauerstofffunktionelle Gruppen, wie OH, HCO, COOH, CO_x gebildet werden [14, 112, 115]. Neben diesen Gruppen können auch NH₂, -NH oder -NO₂ gebildet werden [78, 114]. Bei der Beflammung können unter anderem Hydroxyl-, Carbonyl- oder auch Ketongruppen entstehen [75], die ebenso mit dem organischen Anteil des Haftvermittlers eine chemische Verbindung eingehen. Beim Betrachten des Bruchbilds (siehe Abbildung 83 – links) zwischen dem plasmabehandelten COC und Flüssigsilikon sind punktuelle Silikonreste zu beobachten [49]. Diese lassen sich auf so genannte Plasmakreise zurückführen (siehe Abbildung 83 – rechts). Solche Plasmakreise sind auf die Behandlungsinhomogenitäten während des Prozesses zurückzuführen [116]. In Abbildung 84 ist daher der Träger mit den entsprechenden Plasmakreisen und den Ergebnissen einer Plasmabehandlung von Plasmatreteat direkt gegenübergestellt. Durch den Fahrweg der Plasmadüse entstehen auf dem Träger verschiedene Temperatureinwirkungen und es kommt tzu den Plasmakreisen.

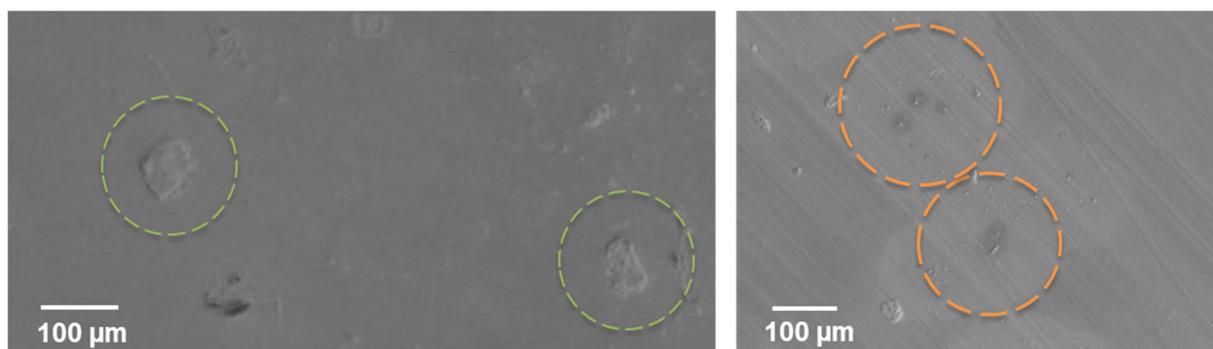


Abbildung 83 REM-Aufnahme der punktuellen Silikonreste auf dem COC-Träger (links) und den konzentrischen Kreisen auf dem COC-Träger nach der Plasmabehandlung.

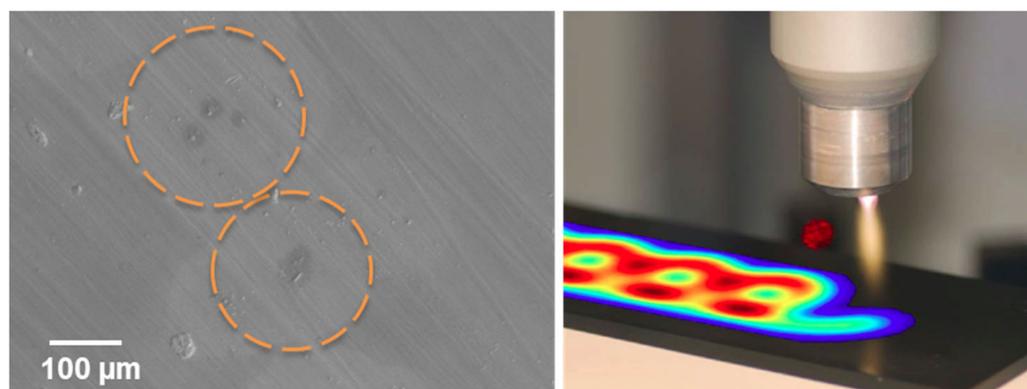


Abbildung 84 Vergleich der Plasmakreise auf dem COC-Träger (links) mit den Behandlungsinhomogenitäten durch Atmosphärendruckplasma [116].

Bei einer Oberflächenbehandlung findet häufig nicht nur eine Erhöhung der Polarität durch das Einbringen von funktionellen Gruppen statt, sondern auch eine Veränderung der Oberflächentopographie [116, 117]. Um den Einfluss der beiden Behandlungsmethoden auf die Oberflächentopographie der COC-Träger zu ermitteln, wird die Rauigkeit über ein 3D-Makroskop analysiert. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18 Zusammenfassung der Messwerte bezüglich der mittleren Rauheit R_a und der gemittelten Rautiefe R_z über das 3D Makrokops. Die Werte beziehen sich auf den Einfluss der Oberflächenbehandlungsmethode auf die Oberfläche des Topas® 6017 S04.

	unbehandelt	Beflammung	Plasma	
			Druckluft	Stickstoff
R_a [μm]	$4,9 \pm 0,7$	$1,9 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,4$
R_z [μm]	$29,5 \pm 6,11$	$15,0 \pm 0,6$	$23,9 \pm 5,8$	$11,3 \pm 2,8$

Aus Tabelle 18 wird ersichtlich, dass sich die Rauheit, sowie die Rautiefe durch die Oberflächenbehandlungsmethoden verringern. Dieses Ergebnis konnten Nikolova et al. bei der Plasmabehandlung von COC ebenfalls feststellen [79]. Dieses Ergebnis lässt sich auf den amorphen Aufbau des COC zurückführen. Amorphe Bereiche werden bei einer Oberflächenbehandlung deutlich schneller abgetragen als kristalline Bereiche, so dass z. B. bei teilkristallinen Polymeren die amorphen Bereiche als Täler erscheinen [78, 117]. Neben der Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen dem Thermoplast und dem Flüssigsilikon kann die Rauheit ebenfalls einen Beitrag zur

Haftung leisten. Ronnewinkel konnte feststellen, dass die Haftung bei planaren Oberflächen besser ist, als bei rauen [17, 43]. Dies widerspricht jedoch den Erkenntnissen aus der Literatur, da durch eine strukturiertere Oberfläche die Haftung aufgrund der mechanischen Verankerungen bessert werden kann [117]. Bei Silikonem/Flüssigsilikonem kann die positive Wirkung der Verringerung der Rauheit auf die Fließfähigkeit des Silikonem zurückgeführt werden. Je planarer die Oberfläche ist, desto besser kann das Silikon über die Fläche fließen und desto besser können chemische Verbindungen ausgebildet werden. Weiterhin ist es denkbar, dass sich bei zu rauen Oberflächen die funktionellen Gruppen gegenseitig behindern und/oder nicht an der Oberfläche liegen [79], so dass sich keine ausreichende chemische Bindung zwischen den beiden Komponenten ausbildet. Weiterhin fällt auf, dass die Oberfläche durch das Beflammen im Gegensatz zur Plasmapehandlung ebener wird und eine geringere Rautiefe R_a aufweist. In Abbildung 85 ist die Oberfläche vor und nach der Beflammung dreidimensional dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Oberfläche durch die Beflammung einheitlicher wird.

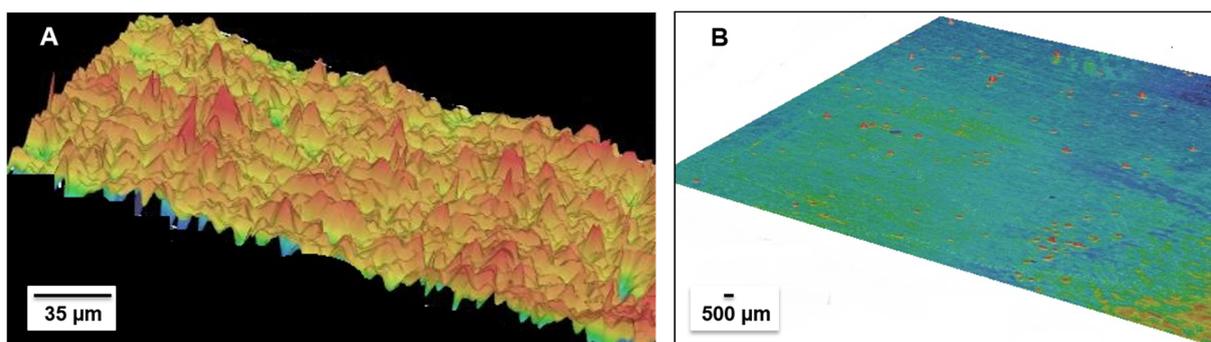


Abbildung 85 Dreidimensionale Darstellung der Oberfläche des unbehandelten (A) und beflamnten (B) COC-Trägers.

Nach Rasche [76] soll eine Kombination von Beflammung und Primern die Haftung zwischen zwei Komponenten verbessern. Aus diesem Grund werden die COC-Träger im ersten Schritt beflammt und im Anschluss wird eine dünne Primerschicht aufgetragen. Die Kombination aus Beflammung und Primer liefert einen Schälwiderstand von $4,62 \pm 0,17 \text{ N/mm}$, wobei das Silikon reißt, bevor es zu einem Schälvorgang kommen kann. Dies bedeutet, dass die Zugfestigkeit ($8,00 \text{ N/mm}^2$) des Silikonem überschritten wird. Bei der Betrachtung des Prüfkörpers nach der Haftungsprüfung lässt sich erkennen, dass durch den synergistischen Effekt der Vorbehandlungsmethoden eine stoffschlüssige Verbindung erhalten wird (siehe Abbildung 86). Durch die Beflammung werden auf dem COC funktionelle Gruppen eingeführt, welche wiederum gezielt mit den organischen Anteilen des Haftvermittlers im Primer wechselwirken können. Da dieser Haftvermittler ebenso einen

funktionellen Teil für Silikone beinhaltet, findet durch das Auftragen der 2 – 5 µm dicken Primerschicht eine Haftung zum Silikon statt. Wie im Stand der Technik erläutert, basiert die Haftung von Flüssigsilikon auf Thermoplasten vorrangig auf chemischen Wechselwirkungen und spielt sich an der Grenzfläche der beiden Partner ab, so dass diese Wechselwirkung im Vordergrund steht. Somit kann durch eine geschickte Kombination von Oberflächenbehandlungen ein stoffschlüssiger Verbund aus einem Polyolefin, hier ein cyclisches Olefin-Copolymer, und einem haftungsmodifiziertem Flüssigsilikon generiert werden. Weiterhin zeigt der neue Verbund einen um 67 % höheren Schälwiderstand als das Benchmarksystem mit einem Polybutylenterephthalat.

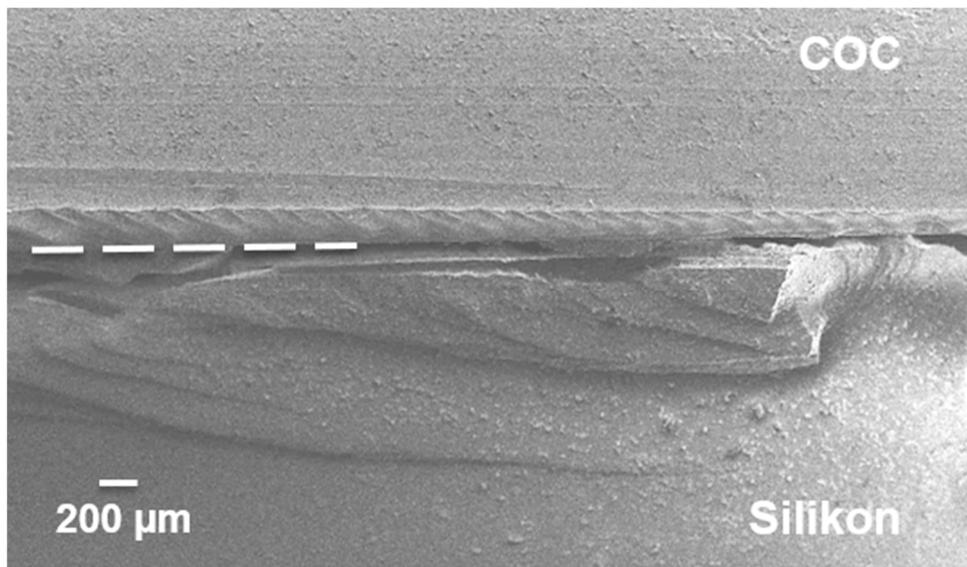


Abbildung 86 Bruchbild des COC-LSR-Verbunds nach der Haftungsprüfung.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es eine wissenschaftliche Grundlage für das Verständnis der Haftung zwischen einem Thermoplast und einem Flüssigsilikon zu schaffen und die Einflüsse auf die Haftung zu identifizieren, so dass am Ende Struktur-Prozess-Eigenschaftsbeziehungen aufgestellt werden können.

Die Hart-Weich-Verbunde werden über das Zweikomponentenspritzgießen bzw. die Umsetztechnik an einer bzw. zwei Maschinen hergestellt und beinhalten verschiedene Thermoplaste als Trägermaterialien. Neben den polaren Thermoplasten Polybutylenterephthalat und Polyamid 12, kommt ein unpolares cyclisches Olefin Copolymer als Trägermaterial zum Einsatz. Als Silikonkomponente kommen zwei unterschiedliche Flüssigsilikone zum Einsatz. Diese unterscheiden sich im Haftvermittler. Während das eine Flüssigsilikon als lebensmitteltaugliche Type zwei Vernetzersysteme als Haftvermittler aufweist, enthält das andere Glycidoxypropyltrimethoxysilan als Haftvermittler.

Hier werden drei Themengebiete bei Hart-Weich-Verbunde bestehend aus Thermoplast und Flüssigsilikon eingehend betrachtet: Das Flüssigsilikon, die Grenzschicht und der Thermoplast an sich. Zunächst wird die Vernetzung des Flüssigsilikons betrachtet, so dass aufbauend auf diesen Ergebnissen auch der Einfluss der Vernetzung auf die Haftung geklärt werden kann.

Im ersten Schritt kann gezeigt werden, dass die Vernetzung aufgrund des Inhibitors zunächst sehr langsamen verläuft und erst nach dessen Deaktivierung läuft die Vernetzung sehr schnell ab. Weiterhin nimmt mit steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die Temperatur hat hier im Vergleich zur Vernetzungszeit den dominierenden Einfluss. Dies lässt sich daran erkennen, dass beim Vergleich des Speichermoduls bei gleicher Vernetzungszeit mit steigender Temperatur ein höherer Wert erreicht wird. Weiterhin lässt sich festhalten, dass das Grundgerüst der Silikone einen Einfluss auf die Vernetzung und deren Verlauf hat. Ebenfalls zeigt sich, dass die Vernetzungszeit und -temperatur einen Einfluss auf die Haftung hat. Bei einer Erhöhung der Vernetzungszeit kann die Haftung zum Trägermaterial (in diesem Fall PBT) gesteigert werden, so dass auch das Bruchbild nach der Haftungsprüfung von adhäsiv zu kohäsiv wechselt. Ebenfalls korreliert die Vernetzung mit der Haftung. So zeigt sich, dass ein maximaler Wert bei den verschiedenen Temperaturen erreicht wird, was auf die noch zur Verfügung stehenden SiOH-Gruppen zurückzuführen ist.

Neben dem Flüssigsilikon und dessen Vernetzung haben auch die thermoplastischen Trägermaterialien einen Einfluss auf die Haftung. Durch die unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf

den Trägermaterialien (PBT bzw. PA 12) kann die Haftung beeinflusst werden. Durch die funktionellen Gruppen, wie Amine, Estergruppen oder Alkohole können kovalente Bindungen mit dem Haftvermittler aus dem Flüssigsilikon gebildet werden, so dass eine chemische Haftung zwischen dem Thermoplast und dem Flüssigsilikon stattfindet.

Jedoch beeinflussen nicht nur die verwendeten Polymere die Haftung zwischen einem Thermoplast und einem Flüssigsilikon. Die Grenzfläche wird unter anderem auch von Spritzgießparametern beeinflusst. Augenmerk in dieser Arbeit sind neben der Vernetzungszeit und der Vernetzungstemperatur die Einspritzgeschwindigkeit des Flüssigsilikon, der Staudruck des Flüssigsilikons und aus Gründen der Vollständigkeit die Werkzeugtemperatur der Thermoplastseite. Dabei zeigt sich, dass die Haftung von der Einspritzgeschwindigkeit des Flüssigsilikons beeinflusst wird. Es wird bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 15 mm/s ein Maximalwert erhalten. Der Grund hierfür könnte auf die Vernetzung des Silikons zurückgeführt werden. Während bei einer zu langsamen Einspritzgeschwindigkeit der Flüssigsilikonkomponente bereits eine Anvernetzung stattfindet und somit auch ein Aufbrechen der kovalenten Bindungen zwischen dem Thermoplast und dem Flüssigsilikon durch das nachschiebende Material, zeigt sich bei einer zu hohen Einspritzgeschwindigkeit eventuell eine Entmischung der Komponenten. Dieser Effekt tritt ebenfalls beim Thermoplastspritzgießen auf. Der Staudruck im LSR-Aggregat zeigt keinen Einfluss auf die Haftung zwischen einem PBT und dem Flüssigsilikon. Ursache hierfür ist, dass der Staudruck beim klassischen Thermoplastspritzgießen für eine Homogenisierung der Schmelze zuständig ist. Dies übernimmt beim Flüssigsilikonspritzgießen jedoch der statische Mischer, so dass die Mischung bereits vollständig homogenisiert in das Spritzaggregat eintritt und der Einfluss des Staudrucks im LSR-Aggregat auf die Haftung nicht erhalten wird. Durch eine Erniedrigung der Werkzeugtemperatur des Thermoplasts wird die Haftung im Hart-Weich-Verbund gesteigert.

Weiterhin wird die Haftung im Verbund auch durch eine Lagerung beeinflusst. Dabei zeigt sich, dass die Haftung und deren Qualität über einen Zeitraum von 4 Monaten bei Raumtemperatur um 83 % abnimmt. Bei einer Zunahme der Lagerungstemperatur (oder auch Temperprozess) tritt dieser Effekt schneller ein. Ursache für die Haftungsverschlechterung sind die Verbundpartner selbst. Bei einem Flüssigsilikon tritt eine Nachvernetzung und damit einhergehend auch ein Ausdiffundieren von flüchtigen Bestandteilen, wie z. B. Hexamethyldisiloxan oder Benzol, auf. Ebenso findet ein Nachkristallisieren des PBT statt. Diese Faktoren beeinflussen die Haftung negativ und laufen bei einer Temperatursteigerung schneller ab.

Als letztes kann eine Haftung zwischen einem unpolaren Polyolefin, wie dem hier verwendeten cyclischen Olefin Copolymer, und dem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon durch Kombination

von zwei Oberflächenbehandlungsmethoden erzielt werden. Durch die Kombination von Primern mit einer Beflammung zeigt sich ein synergetischer Effekt und die Probe versagt kohäsiv. Das Silikon stellt hierbei den schwächsten Partner dar und versagt, da dessen Zugfestigkeit überschritten wird.

Die verschiedenen Einflussfaktoren sind in Abbildung 86 nochmals schematisch dargestellt.

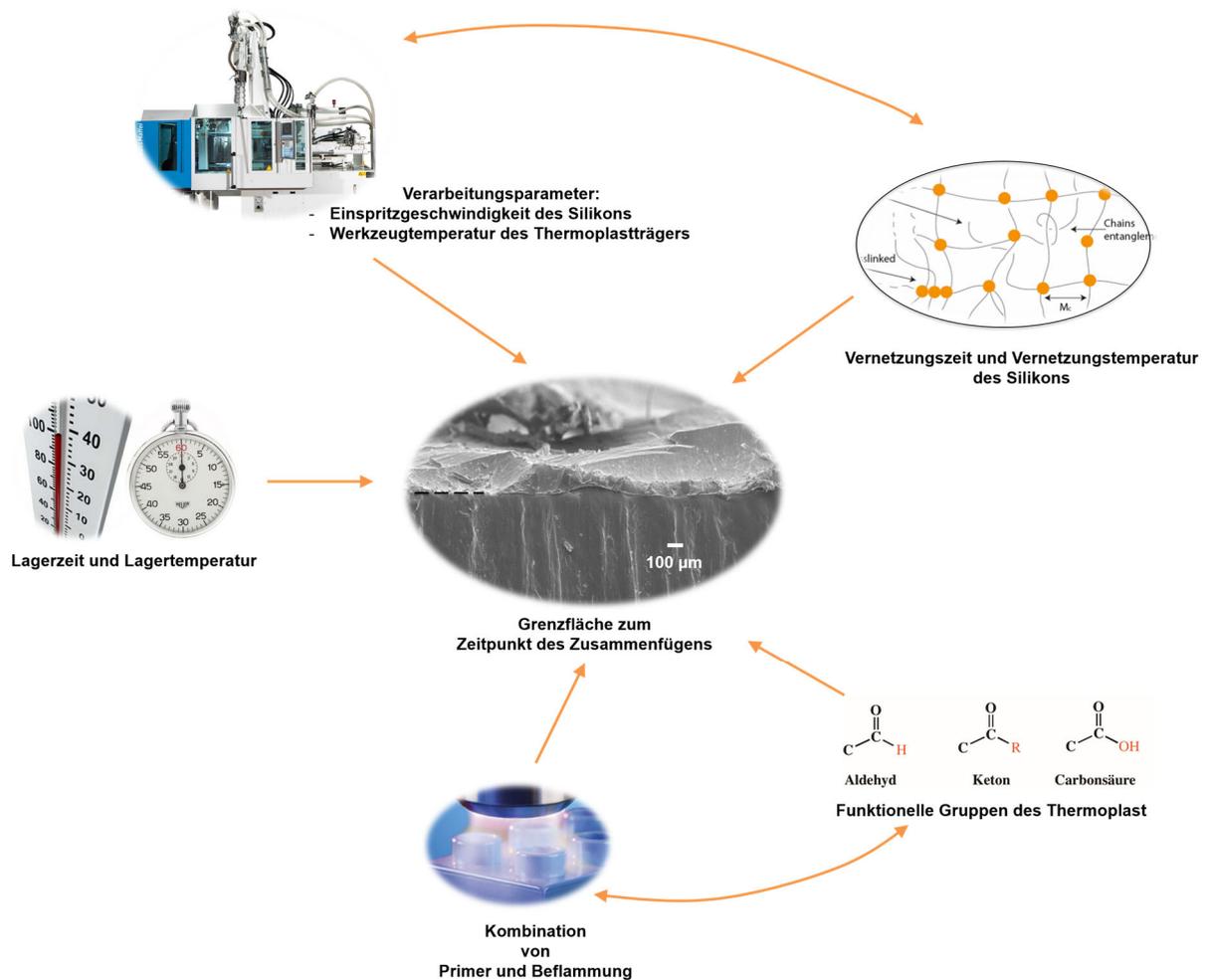


Abbildung 91 Schematische Zusammenfassung der verschiedenen Einflussfaktoren auf die Haftung zwischen Thermoplasten und Flüssigsilikon sowie die Abhängigkeit der einzelnen Parameter untereinander.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf das klassischen Zweikomponentenspritzgießen und die Umsetztechnik von Hart-Weich-Verbunden. Es besteht jedoch die Option Schaumspritzgießen zu nutzen. Dabei können entweder beide Komponenten aufgeschäumt werden oder alternativ nur eine Komponente. Als Treibmittel kommen beim Thermoplast physikalische Treibmittel wie Stickstoff oder auch chemische Treibmittel sowie Mikrosphären in Betracht. Zum Schäumen des

Flüssigsilikon muss ein Treibmittel gewählt werden, welches mit der Vernetzung einhergeht. Ein Beispiel stellen hierbei die Mikrosphären dar. Diese bestehen aus einer thermoplastischen Hülle, in welcher sich das Treibgas befinden. Durch eine Temperaturerhöhung expandiert das Treibgas und es kommt zu einem Schäumprozess. Die Vernetzung des Flüssigsilikon ist ebenfalls temperaturabhängig, so dass während der Expansion des Gases die Vernetzung parallel abläuft, so dass die Mikrosphären durch die Vernetzung eingefangen werden können. Mit dem Schäumen der beiden Komponenten müsste die Haftung genauer betrachtet werden, da sich durch die Treibmittel auch die Haftung verändern könnte. Dabei können zum einen die Zersetzungsprodukte der chemischen Treibmittel einen Einfluss auf die Haftung haben, aber auch ein mögliches nachträgliches Ausdiffundieren des Treibmittels kann die Haftung zwischen dem Thermoplast und dem Flüssigsilikon beeinflussen. In ersten Batchversuchen konnte bereits erfolgreich gezeigt werden, dass sich Flüssigsilikon mittels Mikrosphären schäumen lässt und eine Dichtereduktion von bis zu 36 % (bei 2 Gew.-% Mikrosphären und einer Vernetzungstemperatur von 140 °C) möglich ist [118]. Neben der geschlossenzelligen Schaumstruktur zeigte sich bei den Schäumen aus Flüssigsilikon außerdem, dass diese ein gutes Rückstellungsvermögen aufweisen.

Weiterhin wird in der vorliegenden Arbeit nur der Einfluss einer Temperatur von 60 °C bzw. 120 °C auf die Haftung betrachtet. Im nächsten Schritt kann auch die Einwirkungen einer kälteren Temperatur, wie z. B. -25 °C untersucht werden. Flüssigsilikon zeigt auch bei Temperaturen unter Raumtemperatur eine gute Beständigkeit, so dass auch ein Einsatz unter Raumtemperatur und sogar bei Temperaturen um - 25 °C denkbar sind. Bei Vorversuchen wurden die Verbunde bei - 25 °C gelagert und der Einfluss der Lagerung bei dieser Temperatur über 2 Wochen hinweg betrachtet. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Haftung zwischen dem thermoplastischen Träger (hier: PBT) und dem Flüssigsilikon deutlich langsamer verschlechtert als bei Raumtemperatur oder Temperaturen von 60 °C. Dies ist auf die niedrige Lagerungstemperatur zurückzuführen, da dadurch auch die Kettenmobilität reduziert wird. Neben der Temperatur und der Zeit kann auch die Luftfeuchtigkeit einen Einflussfaktor darstellen. In Vorversuchen zeigte sich, dass bei einer Luftfeuchtigkeit von 65 % bei einer Temperatur von 60 °C die Haftung schneller verschlechtert als bei einer Lagerung von 60 °C ohne gezielte Luftfeuchtigkeit.

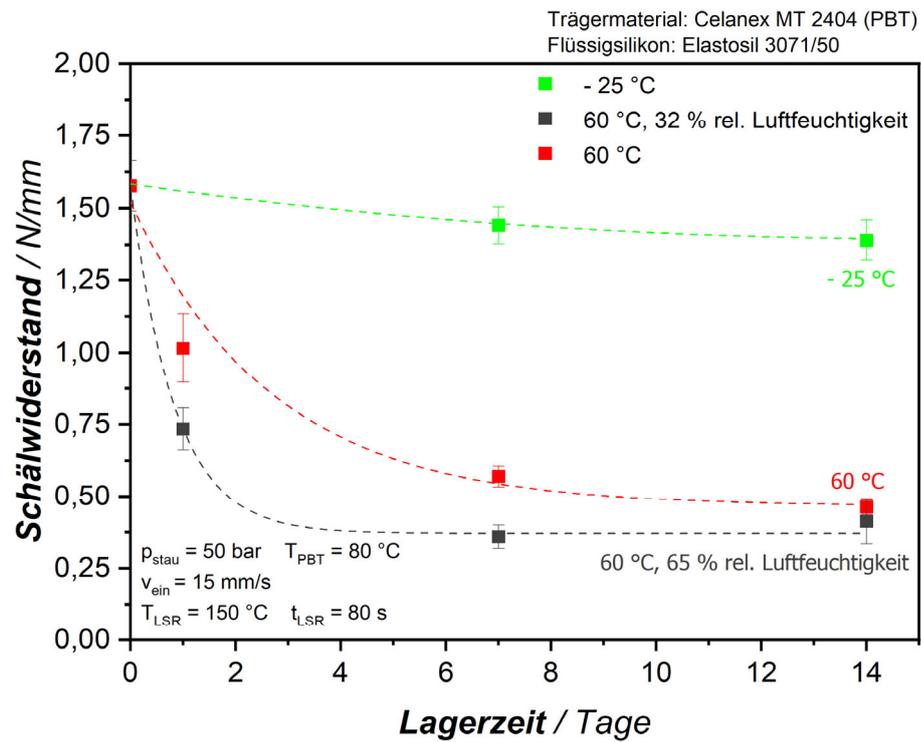


Abbildung 87 Einfluss der Luftfeuchtigkeit und einer Kaltlagerung auf die Haftung zwischen PBT und Elastosil 3071/50.

10 Literaturverzeichnis

- [1] *swiss-composite*, Fraubrunnen: suter-kunststoffe AG.
- [2] G. Schwedt, Experimente Rund um die Kunststoffe des Alltags, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2013.
- [3] W. Kaiser, Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2015.
- [4] A. Jerathe, „Silikonversiegelung,“ 2022. [Online]. Available: <http://www.silikonversiegelung.de/Sonstiges.html>. [Zugriff am 01 10 2022].
- [5] *Silicone - Verbindungen und Eigenschaften*, München: Wacker Chemie AG.
- [6] B. Pachaly, F. Achenbach, C. Herzig und K. Mautner, „Silicone,“ in *Organische Zwischenverbindungen, Polymere*, Weinheim, Wiley-VCH, 2005, pp. 1130 -1168.
- [7] C. Schlitt, Verbunde aus Thermoplasten und Flüssigsilikonem mit unterschiedlichen Mechanismen zur Initiierung der Vernetzung hergestellt im Mehrkomponenten-Spritzgießen, Kassel: Universität Kassel, 2018.
- [8] U. Wachtler, „Vortrag bei Fachtagung - Silikonelastomere,“ in *Silikonelastomere: Technologien und Trends eine innovativen Werkstoffes*, SKZ Würzburg, 2013.
- [9] U. Wachtler, „Vortrag bei Fachtagung: Siliconelastomere,“ in *Siliconelastomere - Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen*, Würzburg, 2013.
- [10] U. Wachtler, „Vortrag bei Fachtagung: Siliconelastomere,“ in *Silicon Elastomere - Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen*, Würzburg, 2015.
- [11] R. Dittmeyer, G. Kreysa und A. Oberholz, Winnacker-Küchler: Chemische Technik, Weinheim: Wiley-VCH-Verlag, 2006.
- [12] A. J. O'Lenick, „Silicones - Basic Chemistry and Selected Applications,“ *Journal of Surfactants and Detergents*, Bd. 3, Nr. 2, pp. 229 - 236, 2000.
- [13] K. Pohmer, „Innovationen auf dem Gebiet heißvulkanisierender, additionsvernetzender Silicon-Kautschuke,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, pp. 368 - 371, 2001.
- [14] V. Seitz, Dissertation "Kleinflächige, polymere Hart-Weich-Verbindungen", München: Technische Universität, Lehrstuhl für Medizintechnik, 2015.
- [15] H. R. Winkelbach, „Fachtagung Silikonelastomere,“ in *UV-Vernetzung von Silikonelastomeren: Grundlagen, Verarbeitung und neue Anwendungen*, Würzburg, 2013.

- [16] J. Lambrecht, „Fachtagung Silikonelastomere,“ in *UV-initiierte Vernetzung von Siliconelastomeren und Möglichkeit für deren Nutzung zur Formteilherstellung*, Würzburg, 2015.
- [17] C. Ronnewinkel, Dissertation "Mehrkomponentenspritzgießen von Flüssigsilikon-Thermoplast-Verbundbauteilen", Aachen: Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen, 2001.
- [18] E. Henze, „Dissertation "Verarbeitung von Flüssigsilikonkautschuk (LSR) zu technischen Formteilen",“ Institut für Kunststoffverarbeitung, Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule Aachen, 2000.
- [19] *Fest- und Flüssigsilikonkautschuk: Der Leitfaden für die Praxis*, Wacker Chemie AG.
- [20] F. Johannaber und W. Michaeli, *Handbuch Spritzgießen*, München: Carl Hanser Verlag, 2004.
- [21] S. Marl, *Masterarbeit "Einfluss der Lagerzeit und des Lagerklimas auf die mechanischen Eigenschaften von LSR-Thermoplast-Verbunden"*, Bayreuth: Universität Bayreuth, 2015.
- [22] E. Haberstroh, E. Henze und C. Ronnewinkel, „Prozeßsichere Verarbeitung von Flüssigsilikonkautschuk (LSR) zu technischen Formteilen,“ *Kunststoffe*, pp. 68 - 72, 1 1999.
- [23] E. Haberstroh, W. Michaeli und E. Henze, „Simulation of the Filling and Curing Phase in Injection Molding of Liquid Silicone Rubber (LSR),“ *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Bd. 21, Nr. 5, pp. 461 - 471, 2002.
- [24] E. Delebecq und F. Ganachaud, „Looking over Liquid Silicone Rubbers: (1) Network Topology vs. Chemical Formulations,“ *Applied Materials and Interfaces*, Bd. 4, pp. 3340 - 3352, 2012.
- [25] E. Delebecq, N. Hermeline und A. G. F. Flers, „Looking over Liquid Silicone Rubbers: (2) Mechanical Properties vs Network Topology,“ *Applied Materials & Interfaces*, Bd. 4, pp. 3353 - 3363, 2012.
- [26] A. Harkous, G. Colomines, E. Leroy, P. Mousseau und R. Deterre, „The kinetic behavior of Liquid Silicone Rubber: A comparison between thermal and rheological approaches based on gel point determination,“ *Reactive and Functional Polymers*, Bd. 101, pp. 20 - 27, 2015.
- [27] R. C., „Mehrkomponentenspritzgießen von Flüssigsilikon-Thermoplast-Verbundbauteilen,“ Institut für Kunststoffverarbeitung, Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule Aachen, 2001.
- [28] F. Johannaber und W. Michaeli, „Werkstoffe für das Spritzgießen,“ in *Handbuch Spritzgießen*, München, Hanser, 2004, pp. 41 - 166.
- [29] F. Johannaber und W. Michaeli, *Handbuch Spritzgießen*, München: Hanser, 2004.

- [30] W. Hellerich, G. Harsch und E. Baur, *Werkstoff-Führer Kunststoff*, München: Carl Hanser Verlag, 2010.
- [31] M. Grimm, "Informationspräsentation" *Topas Cyclic Olefin Copolymer (COC) - Your "Clear" Advantage*, 2013/2014.
- [32] R. T. Wragg, J. F. Yardley und A. F. Nightingale, „Fusion Bonding,“ *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, Bd. 34, Nr. 8, pp. 657 - 660, 1981.
- [33] K. P. Richter, „Haftmittelfreie Kunststoff/Kautschuk - Verbundsysteme,“ *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, Bd. 42, Nr. 9, pp. 800 - 807, 1989.
- [34] M. Metten, Dissertation "Veränderung der Verbundfestigkeit von Hart-Weich-Verbunden und die mechanischen Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren durch eine Elektronenbestrahlung", Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2002.
- [35] S. Wurst und M. Weigelt, „Flexibilität bei Hart-Weich-Verbindungen,“ *Kunststoffe*, Bd. 9, pp. 38 - 43, 2003.
- [36] W. Michaeli und C. Lettowsky, „Sonderverfahren des Spritzgießens,“ in *Medizintechnik*, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2009.
- [37] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox und P. J. Pigram, „Adhesion of polymers,“ *Progress in Polymer Science*, Bd. 34, pp. 948 - 968, 948 - 968 2008.
- [38] E. Njuhovic, Einfluss der Grenzflächenstruktur auf die mikro-mechanischen Versagensmechanismen metallisierter Faserverbundkunststoffe, Bayreuth, 2018.
- [39] G. Fourche, „An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part II: Application to Surface Treatments,“ *Polymer Engineering and Science*, Bd. 35, Nr. 12, pp. 968 - 975, 1995.
- [40] H. Kausch und M. Tirrell, „Polymer Interdiffusion,“ *Annual Review of Materials Science*, Bd. 19, Nr. 1, pp. 341 - 377, 1989.
- [41] J. Klein, „The Interdiffusion of Polymers,“ *Science*, Bd. 44981, Nr. 2, pp. 640 - 646, 1990.
- [42] A. Baldan, „Adhesion phenomena in bonded joints,“ *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Bd. 38, pp. 95 - 116, 2012.
- [43] E. Haberstroh und C. Ronnewinkel, „LSR Thermoplastic Combinations in Two-Component Injection Molding,“ *Journal of Polymer Engineering*, Nr. 21, pp. 303 - 318, 2001.
- [44] A. Kinloch, *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*, London: Chapman and Hall, 1990.
- [45] M. Schuck, Dissertation "Kompatibilität beim Montagespritzgießen", Erlangen: Lehrstuhl für Kunststofftechnik, 2009.

- [46] T. Frese, *Informationsblatt "Introduction to Liquid Silicone Rubber (LSR) Fundamentals & General properties Product Portfolio"*, 2015.
- [47] G. Fourche, „An Overview of the Basics Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals,“ *Polymer Engineering and Science*, Bd. 35, Nr. 12, pp. 957 - 967, 1995.
- [48] M. Bauer und M. Kunz, „Mit beschränkter Haftung,“ Bd. 56, pp. 19 - 23, 2002.
- [49] M. Bortenschlager, „SKZ Fachtagung - Siliconelastomere,“ in *Vortrag "Haftung von Siliconen - Grundlagen und Möglichkeiten der Herstellung von Verbundmaterialien"*, Würzburg, 2015.
- [50] G. Barros, A. Pontes, J. Cortez und M. Sampaio, „Study of the adhesion on overmoulded parts with thermoplastic/LSR combination,“ 2011.
- [51] C. Baumgart, K. Krug und V. Altstädt, „Hitzebeständige 2K-Verbunde,“ *Kunststoffe*, Bd. 10, pp. 134 - 137, 2014.
- [52] K. Krug, „Beurteilung von verschiedenen Hochtemperaturthermoplasten im Verbund mit Flüssigsilikonkautschuk im Hinblick auf neue Anwendungsbereiche,“ Universität Bayreuth, 2014.
- [53] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*, Hanser Verlag, 2016.
- [54] H. Dominghaus, *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 2008.
- [55] C. Baumgart, B. Höll, T. Neumeyer und A. Volker, „Ein ungleiches Paar hält zusammen,“ *Kunststoffe*, Bd. 8, pp. 104 - 107, 2016.
- [56] K. Liu, P. Gu, K. Hamaker und Z. H. Fan, „Characterization of bonding between poly(dimethylsiloxane) and cyclic olefin copolymer using corona discharge induced grafting polymerization,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 365, pp. 289 - 295, 2012.
- [57] B. Cortese, M. C. Mowlem und H. Morgan, „Characterisation of an irreversible bonding process for COC-COC and COC-PDMS-COC sandwich structures and applicaiton to microvalves,“ *Sensors and Actuators B: Chemical*, Bd. 160, pp. 1473 - 1480, 2011.
- [58] G. Mehta, J. Lee, W. Cha, Y.-C. Tung, J. J. Linderman und S. Takayma, „Hard Top Soft Bottom Microfluidic Devices for Cell Culture and Chemical Analysis,“ *Anal. Chem.*, Bd. 81, pp. 3714 - 3722, 2009.
- [59] P. Gu, K. Liu, H. Chen, T. Nishida und Z. H. Fan, „Chemical-Assistend Bonding of Thermoplastics/Elastomere for Fabricating Microfluidic Valves,“ *Anal. Chem.*, Bd. 83, pp. 446 - 452, 2011.
- [60] V. Sunkara, D.-K. Park, H. Hwang, R. Chantiwas, S. A. Soper und Y.-K. Cho, „Simple room temperature bonding of thermoplastics and poly(dimethylsiloxane),“ *Lab Chip*, Bd. 11, pp. 962 - 965, 2001.

- [61] W. C. AG, „Selbstaftende additionsvernetzende Siliconzusammensetzungen“. Deutschland Patent EP 1 854 847 B1, 25 04 2007.
- [62] M. P. M. GmbH, „Selbstaftende Additionsvernetzende Siliconkautschukmischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, Verfahren zur Herstellung von Verbund-Formteilen und deren Verwendung“. Deutschland Patent EP 1 474 480 B1, 03 02 2003.
- [63] *Technisches Datenblatt Elastosil ® LR 3071/50*, München: Wacker Chemie AG, 2011.
- [64] *Datenblatt Elastosil ® LR 3070/50*, München: Wacker Chemie AG, 2018.
- [65] M. P. M. Inc., *Sicherheitsdatenblatt Silopren (R) LSR 2750*.
- [66] *Sicherheitsdatenblatt Dow Corning ® 3652*, Dow Corning.
- [67] X. Zhao, C. Zang, Y. Sun, K. Liu, Y. Wen und Q. Jiao, „Borosiloxane oligomers for improving adhesion of addition-curable liquid silicone rubber with epoxy resin by surface treatment,“ *J Mater Sci*, Bd. 53, pp. 1167 - 1177, 2018.
- [68] X. Li, Q. Wu, M. Zheng, Q. Li, S. Wang und C. Zhang, „Mechanical, thermal properties and curing kinetics of liquid silicone rubber filled with cellulose nanocrystal,“ *Cellulose*, Bd. 25, pp. 473 - 483, 2018.
- [69] G. Tesoro und W. Yulong, „Silane coupling agents: the role of the organofunctional group,“ *Journal of Adhesion Science and Technology*, p. 10, 5 771 -784 1991.
- [70] *Organofunctional Silanes - For powerful connections*, Wacker Chemie AG.
- [71] *Sicherheitsdatenblatt Elastosil ® LR 3070/50 B*, Wacker Chemie AG, 2001.
- [72] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, New York: Springer Science+Business Media, 1991.
- [73] A. Fehn, „Selbstaftende additionsvernetzende Siliconzusammensetzungen“. Patent DE 10 200 6022 097 A1, 2007.
- [74] *DIN EN 13887: Strukturklebstoffe - Leitlinien für die Oberflächenvorbehandlung von Metallen und Kunststoffen vor dem Kleben*, Arbeitsausschuss NMP, 2003.
- [75] F. Hirlinger, *Beflammung von Polypropylen: oberflächenanalytische Charakterisierung und Haftungseigenschaften*, Technische Universität Cottbus, 2000.
- [76] M. Rasche, *Handbuch Klebetechnik: Haftungsverbesserung durch Vorbehandlung*, München: Hanser Verlag, 2012.
- [77] R. Dosiertechnik, „Gängige Verfahren zur Oberflächenaktivierung,“ *Adhäsion*, Bd. 4, p. 33/34, 2007.

- [78] N. V. Bhat und D. J. Upadhyay, „Plasma-Induced Surface Modification and Adhesion Enhancement of Polypropylene Surface,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 86, pp. 925 -936, 2002.
- [79] D. Nikolova, E. Dayss, G. Leps und A. Wutzler, „Surface modification of cycloolefinic copolymers for optimization of adhesion to metals,“ *Surf. Interface Anal.*, Bd. 36, pp. 689 - 693, 2004.
- [80] K. Rieß, *Plasmodifizierung von Polyethylen*, Halle (Saale): Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, 2000.
- [81] M. Strobel, M. J. Walzak, J. M. Hill, A. Lin, E. Karbasheskis und C. S. Lyons, „A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces,“ *Journal of Adhesion Science and Technology*, Bd. 9, Nr. 3, pp. 365 - 383, 2012.
- [82] S. Amesöder, A. Kopczynska und G. W. Ehrenstein, „Plasma sorgt für festen Verbund,“ *Kunststoffe*, Bd. 9, pp. 124 - 129, 2003.
- [83] I. A. Melamies, *Plasma löst auch komplizierte Haftungsprobleme*.
- [84] E. Papirer, D. Wu und J. Schultz, „Adhesion of flame-treated polyolefins to styrene butadiene rubber,“ *Journal of Adhesion Science and Technology*, Bd. 7, Nr. 4, pp. 343 - 362, 2012.
- [85] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2009.
- [86] F. Garbassi und E. Occhiello, „Surface effect of flame treatments on polypropylene,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 22, pp. 207 - 212, 1987.
- [87] K. Pohmer, „Silikonverbunde,“ *Kunststoffe*, Bd. 2, pp. 94 - 98, 2000.
- [88] V. Wilcik, G. Dull, T. Johnson und W. Toth, „Self-adhesive LSR in 2 K injection molding,“ *Rubber World*, pp. 20 - 24, 2011.
- [89] G. Ehrenstein und S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*, München: Carl Hanser Verlag, 2007.
- [90] C. Trumm, *2-Component Injection molding with Silopren Liquid Silicone Rubber*, Leverkusen: Momentive Performance Materials Inc., 2012.
- [91] *Sicherheitsdatenblatt Komponente A Elastosil® LR 3071/50*, München: Wacker Chemie AG, 2016.
- [92] *Sicherheitsdatenblatt Komponente B Elastosil® LR 3071/50*, München: Wacker Chemie AG, 2016.
- [93] *Sicherheitsdatenblatt Elastosil® 3070/50 Komponente A*, München: Wacker Chemie AG, 2018.

- [94] *Sicherheitsdatenblatt Elastosil ® 3070/50 Komponente B*, München: Wacker Chemie AG, 2018.
- [95] M-Base Engineering + Software GmbH, [Online]. Available: <https://www.materialdatacenter.com/ms/de/tradenames/Celanex/Celanese/CELANE X+2402+MT/78e8626b/2424>. [Zugriff am 28 05 2022].
- [96] *Datenblatt Topas ®*, Topas Advanced Polymers GmbH, 2011.
- [97] *Cyclic Olefin Copolymer (COC) - Topas Advanced Polymers*, Topas GmbH.
- [98] „emsgrivory (EMS-Chemie AG),“ [Online]. Available: <http://www.emsgrivory.com/de/ems-material-database/ems-material-database-grilamid-tr/>. [Zugriff am 29 06 2022].
- [99] D. Y. Kwok, T. Gietzelt, K. Grundke, H.-J. Jacobasch und A. Neumann, „Contact Angel Measurements and Contact Angle Interpretation. 1. Contact Angle Measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a Goniometer Sessile Drop Technique,“ *Langmuir*, Bd. 13, Nr. 10, pp. 2880 - 2894, 1997.
- [100] W. Benfer, „Rechnergestützte Auslegung von Spritzgießwerkzeugen für Elastomere,“ Technische Hochschule Aachen, Aachen, 1985.
- [101] J. Hernandez-Ortiz und T. Osswald, „A novel cure reaction model fitting technique based on DSC scans,“ *Journal of Polymer Engineering*, Bd. 25, Nr. 1, pp. 23 - 38, 2005.
- [102] H. Ou, M. Sahli, T. Barrière und J. Gelin, „Adhesion strength study of silicone rubber compounds to nylon 66,“ *Key Engineering Materials*, Bde. %1 von %2622 - 623, pp. 453 - 458, 2014.
- [103] X. Wang, G. Li, A. Li und Z. Zhang, „Influence of thermal curing on the fabrication and properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates,“ *Journal of Materials Processing Technology*, Bd. 186, pp. 259 - 264, 2007.
- [104] C. Baumgart, D. Weiss und V. Altstädt, „Influence of different Tempering Conditions on the Adhesion Properties of Thermoplastic/Liquid Silicone Rubber Combinations,“ *Polymer Engineering and Science*, Bd. 56, Nr. 8, pp. 847 - 967, 2016.
- [105] A. Mlyniec, A. Morawska-Chochol, K. Kloch und T. Uhl, „Phenomenological and chemomechanical modeling of the thermomechanical stability of liquid silicone rubbers,“ *Polymer Degredation and Stability*, Bd. 99, pp. 290 - 297, 2014.
- [106] A. Ghanbari-Siahkali, S. Mitra, P. Kingshott, Almdal, Kristoffer, C. Bloch und H. K. Rehmeier, „Investigation of the hydrothermal stability of cross-linked liquid silicone rubber (LSR),“ *Polymer Degradation and Stability*, Bd. 90, pp. 471 - 480, 2005.
- [107] L. Li und W. H. de Jeu, „Shear-induced crystallization of poly(butylene terephthalate): a real-time small-angle x-ray scattering study,“ *Macromolecules*, Bd. 37, pp. 5646 - 5652, 2004.

- [108] „plasticker,“ [Online]. Available: http://plasticker.de/preise/preise_monat_single.php. [Zugriff am 15 06 2022].
- [109] Plasmatreat, *Openair(R) plasma in multicomponent injection moulding and extrusion*.
- [110] C. Doriat, „Weiche Schale, harter Kern,“ *Kunststoffe*, Bd. 7, pp. 20 - 24, 2006.
- [111] H. Kraft, „Pistentauglich und schallgedämmt,“ *Kunststoffe*, Bd. 6, pp. 42 - 46, 2011.
- [112] D. Nikolova, Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund, Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005.
- [113] M. Noeske, J. Degenhardt und S. Strudthoff, „Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion,“ *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Bd. 24, Nr. 2, pp. 171 - 177, 2004.
- [114] S. Roy und C. Y. Yue, „Surface Modification of COC Microfluidic Devices: A Comparative Study of Nitrogen Plasma Treatment and its Advantages Over Argon and Oxygen Plasma Treatments,“ *Plasma Process. Polym.*, Bd. 8, pp. 432 - 443, 2011.
- [115] S. Roy, C. Yue, Y. Lam, Z. Wang und H. Hu, „Surface analysis, hydrophilic enhancement, ageing behavior and flow in the plasma modified cyclic olefin copolymer (COC)-based microfluidic devices,“ *Sensors and Actuators B: Chemical*, pp. 537 - 549, 2010.
- [116] E. Moritzer, C. Leister und T. Nordmeyer, „Analyse der Behandlungswirkung auf Kunststoffen durch Atmosphärendruck-Plasma,“ *Zeitschrift Kunststofftechnik*, pp. 205 - 226, 30 03 2015.
- [117] E. M. Liston, „Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review,“ *The Journal of Adhesion*, Bd. 30, pp. 199 - 218, 1989.
- [118] C. Baumgart, F. Hübner und V. Altstädt, „Kleine Lücken zum leichteren Drücken,“ *Kunststoffe*, pp. 84 - 87, 2015.
- [119] E. C. H. AG, *Grilamid TR - Transparentes Polyamid für höchste Anforderungen*.
- [120] Plastiker, „<http://plasticker.de>,“ [Online]. Available: http://plasticker.de/Kunststoff_News_20589_Arburg_Kombinierte_Verarbeitung_von_LSR_und_glasfaserverstaerktem_Polyamid. [Zugriff am 12 02 2018].
- [121] B. Höll, *Haftungsverbesserung von Polypropylen-Flüssigsilikon-Verbunden mittels prozessintegrierter Inmould-Decoration zur Oberflächenmodifizierung*, Bayreuth, 2015.
- [122] A. Feinermann, Y. Lipatov und V. Minkov, „Interfacial Interactions in Polymers: The Dependence of the Measured Surface Tension of Solid Polymer on the Surface Tension of Wetting Liquid,“ *Journal of Adhesion*, Bd. 61, pp. 37 - 54, 1997.
- [123] T. Young, *Miscellaneous works of the late Thomas Young*, London: J. Murray, 1855.

-
- [124] E. Wintermantel und S.-W. Ha, *Medizintechnik*, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2009.
- [125] I. Kühnert, *Grenzflächen beim Mehrkomponentenspritzgießen*, Chemnitz: Technische Universität, 2005.
- [126] L. Frisch, „Principles of injection mold design for LSR,“ *Rubber World*, pp. 32 - 41, 2011.
- [127] W. Michaeli und C. Hopmann, *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, München: Carl Hanser Verlag, 2015.
- [128] W. Michaeli und C. Lettowsky, „Mehrkomponententechnik: Die Zukunftssicherung durch Verfahrensintegration,“ *Kunststoffe*, Nr. 5, 2004.
- [129] C. Lange und T. Hungerkamp, „Thermoplaste und Elastomere gemeinsam spritzgießen,“ *Kunststoffe*, Nr. 12, pp. 36 - 42, 2001.
- [130] F. Degenhart, „plastverarbeiter,“ [Online]. Available: <https://www.plastverarbeiter.de/47570/silikone-fuer-optische-bauteile/>. [Zugriff am 17 07 2019].
- [131] H. Pruner und W. Nesch, *Spritzgießwerkzeuge kompakt - Ein Praxisbuch für Einsteiger*, München: Hanser Verlag, 2012.
- [132] W. Hellerich, G. Harsch und E. Baur, *Werkstoff-Führer Kunststoffe*, München: Hanser , 2010.
- [133] „<https://www.arburg.com>,“ Arburg GmbH & Co KG, [Online]. Available: <https://www.arburg.com/de/at/leistungsspektrum/spritzgiessen/verfahren/silikon-spritzgiessen/>. [Zugriff am 12 02 2018].

Anhang

Anhang A1 – Internetbilder

1. Taucherbrille:

<https://www.amazon.de/AQUAZON-Taucherbrille-Nizza-AQMANIBL/dp/B00LQEQVF2>,
Zugriff am 28.05.2022.

2. Silikonschnuller:

<https://www.nuk.de/nuk-disney-bambi-trendline-silikon-schnuller.html>,
Zugriff am 31.08.2022.

3. Spülmaschinendichtung:

<https://www.spuelmaschinen-abc.de/teilintegrierte-spuelmaschine/>. Zugriff am 25.05.2022.

4. Silikonschlauch:

<https://shop.schneider-berlin.de/Technisches-Zubehoer/Buegeleisen-und-Zubehoer/Buegeleisen-Zubehoer/Kabel/Silikonkabel-4-x-1-mm.html>. Zugriff am 31.08.2022.

5. Scheinwerfer:

<https://www.plastverarbeiter.de/47570/silikone-fuer-optische-bauteile/>. Zugriff am 25.05.2022.

6. Silikontastatur:

<https://www.washable-keyboards.com/de/silikontastaturen/>. Zugriff am 31.08.2022.

Weitere Bilder:

7. Silikonring:

<http://www.silicone-seal.de/silicone-rubber/aindustry-silicone/>. Zugriff am 07.07.2019.

8. Duschkopf:

<https://www.arburg.com/en/us/products-and-services/injection-moulding/injection-moulded-parts/flow-straightener>. Zugriff am 28.05.2022

Anhang A 2 – Relevante Ausschnitte aus den Internetseiten

Auszug aus <http://www.silikonversiegelung.de/Sonstiges.html> [4]

„Anfang des 20. Jahrhunderts experimentierte der englische Chemiker Frederick Stanley Kipping mit Silicium und seinen Verbindungen. Er stellte zunächst eine große Anzahl an Siliciumkohlenstoffverbindungen her und entdeckte dabei harzartige Produkte, die er als „silicone ketons“ bezeichnete. Der US-amerikanische Chemiker Eugene G. Rochow und der deutsche Chemiker

Richard Müller fanden im Jahre 1940 fast gleichzeitig eine Möglichkeit zur großtechnischen Herstellung der Methylchlorsilane, wichtige Zwischenprodukte zur Herstellung der Silikone. Das Herstellungsverfahren wird seither als Müller-Rochow-Synthese bezeichnet.“

Auszug aus <https://www.materialdatacenter.com/ms/de/tradenames/Celanex/Celanese/CELANEX+2402+MT/78e8626b/2424> [95])

Verarbeitungs-/Physikal. Eigenschaften	Wert	Einheit	Prüfnorm
ISO Daten			
Schmelzevolumenrate, MVR	40	cm ³ /10min	ISO 1133
Temperatur	250	°C	-
Belastung	2.16	kg	-
Verarbeitungsschwindigkeit, parallel	2.0	%	ISO 294-4, 2577
Mechanische Eigenschaften	Wert	Einheit	Prüfnorm
ISO Daten			
Zug-Modul	2700	MPa	ISO 527
Streckspannung	60	MPa	ISO 527
Streckdehnung	4	%	ISO 527
Nominelle Bruchdehnung	15	%	ISO 527
Charpy-Schlagzähigkeit, +23°C	135	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Charpy-Schlagzähigkeit, -30°C	130	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Charpy-Kerbschlagzähigkeit, +23°C	5	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy-Kerbschlagzähigkeit, -30°C	4.5	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Thermische Eigenschaften	Wert	Einheit	Prüfnorm
ISO Daten			
Schmelztemperatur, 10°C/min	225	°C	ISO 11357-1/-3
Glasübergangstemperatur, 10°C/min	60	°C	ISO 11357-1/-2
Formbeständigkeitstemperatur, 1.80 MPa	60	°C	ISO 75-1/-2
Formbeständigkeitstemperatur, 0.45 MPa	160	°C	ISO 75-1/-2
Vicat-Erweichungstemperatur, B	190	°C	ISO 306
Längenausdehnungskoeffizient, parallel	110	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Brennbarkeit bei Dicke h	HB	class	IEC 60695-11-10
geprüfte Probekörperdicke	0.8	mm	-
Andere Eigenschaften	Wert	Einheit	Prüfnorm
Wasseraufnahme	0.45	%	Ähnlich ISO 62
Feuchtigkeitsaufnahme	0.2	%	Ähnlich ISO 62
Dichte	1310	kg/m ³	ISO 1183

Auszug aus <http://www.emsgrivory.com/de/ems-material-database/ems-material-database-grilamid-tr> [98]

Grilamid TR 90 PAMACM12			
Mechanical properties	dry / cond	Unit	Test Standard
Tensile Modulus	1600 / 1600	MPa	ISO 527-1/-2
Yield stress	60 / 60	MPa	ISO 527-1/-2
Yield strain	6 / 6	%	ISO 527-1/-2
Nominal strain at break	>50 / >50	%	ISO 527-1/-2
Charpy impact strength (+23°C)	N / N	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Charpy impact strength (-30°C)	N / N	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Charpy notched impact strength (+23°C)	9 / 13	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy notched impact strength (-30°C)	9 / 12	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Mechanical properties (TPE)	dry / cond	Unit	Test Standard
Ball indentation hardness	- / 90	MPa	ISO 2039-1
Thermal properties	dry / cond	Unit	Test Standard
Glass transition temperature (10°C/min)	155 / -	°C	ISO 11357-1/-2
Temp. of deflection under load (1.80 MPa)	115 / -	°C	ISO 75-1/-2
Temp. of deflection under load (0.45 MPa)	135 / -	°C	ISO 75-1/-2
Coeff. of linear therm. expansion (parallel)	90 / -	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Coeff. of linear therm. expansion (normal)	90 / -	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Burning Behav. at thickness h	HB / -	class	IEC 60695-11-10
Thickness tested	0.8 / -	mm	IEC 60695-11-10
Max. usage temperature (long term)	80 - 100	°C	ISO 2578
Max. usage temperature (short term)	120	°C	EMS

Auszug aus https://plasticker.de/preise/preise_monat_single.php [108]




Abbildung 88 Darstellung der Preisentwicklung von Polypropylen bzw. Polyamid 6 während der letzten 12 Monate.

Lebenslauf

persönliche Daten	Christin Baumgart (geb. Kühr) geboren am 05. Dezember 1985 in Münchberg
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder
Nationalität	Deutsch
Schulbildung	1991 bis 1995 Parkschule Münchberg 1995 bis 2006 Gymnasium Münchberg Abschluss: Abitur
Studium	2006 bis 2012 Universität Bayreuth Abschluss Master of Science Polymer Chemie
Beruf	Seit 2023 Anwendungstechnikerin bei der MEDIAN Kunststofftechnik GmbH Seit 2021 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Biopolymere an der Fachhochschule Hof 2020 Elternzeit und Arbeitssuchend 2012 bis 2019 wissenschaftliche Mitarbeiterin/Projektingi- eurin und Teamleiterin des Teams Spritzgießens bei Neue Materialien Bayreuth GmbH
	06.01.2024

Publikationen

Begutachtete Publikationen:

C. Kuehr, A. Spoerrler, V. Altstaedt

Determination of adhesion between thermoplastic and liquid silicone rubbers in hard-soft-combinations via mechanical peeling test

AIP Proceedings 1593, pp. 142-145, 2014

C. Baumgart, D. Weiss, V. Altstädt

Influence of different Tempering Conditions on the Adhesion Properties of Thermoplastic/Liquid Silicone Rubber Combinations

Polymer Engineering and Science 56(8), pp. 847-967, 2016

Weitere Publikationen:

C. Baumgart, K. Krug, V. Altstädt

Hitzebeständige 2K-Verbunde

Kunststoffe 10, Seite 134-137, 2014

C. Baumgart, F. Hübner, V. Altstädt

Kleine Lücken zum leichteren Drücken

Kunststoffe 11, Seite 84-87, 2015

C. Baumgart, B. Höll, V. Altstädt

Ein ungleiches Paar hält zusammen

Kunststoffe 8, Seite 104-107, 2016

C. Baumgart, B. Höll, V. Altstädt

An Incompatible Pair Stick Together

Kunststoffe 8, Seite 71-73, 2016