

Ein ungleiches Paar hält zusammen

Polyolefine als Trägermaterial für Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunde mittels In-Mold Decoration

Für Hart-Weich-Verbunde mit Flüssigsilikon sind Polyolefine als Trägermaterialien eine kostengünstige Alternative zu technischen Thermoplasten. Um eine ausreichende Festigkeit zwischen Silikon und Polyolefin zu erreichen, wurde eine Mehrschichtfolie als Haftvermittler erprobt. Der Materialverbund wird mittels einer In-Mold-Decoration-Folie direkt im Spritzgießzyklus hergestellt, was Zeit und Kosten einspart.

Fester Verbund zwischen Flüssigsilikon und Polypropylen mithilfe eines Haftvermittlers in Form einer Folie. Anders als bei aufwendigen Oberflächenbehandlungen kann die Folie einfach in das Werkzeug eingelegt und umspritzt werden. Das spart Zeit und Kosten

(© Neue Materialien Bayreuth)



Silikonkautschuke, zu denen auch das sogenannte Flüssigsilikon (LSR, Liquid Silicone Rubber) zählt, werden den Hochleistungselastomeren zugeordnet. Der Weltmarkt für Silikonkautschuke betrug im Jahr 2010 ca. 500 000 t, wobei ca. 11% auf Flüssigsilikone entfielen [1]. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, wie z.B. sehr gutem Rückstellvermögen oder der hervorragenden Temperaturstabilität, ist diese Kautschukart in vielen Anwendungsbereichen vertreten, etwa in der Elektroindustrie, der Medizinbranche oder auch im Automobilssektor. Diese Bereiche können durch das Mehrkomponentenspritzgießen erweitert werden. Über das Zweikomponentenspritzgießverfahren sind die Eigenschaften von Thermoplasten mit denen des Flüssigsilikons in einem Hart-Weich-Verbund kombinierbar.

Bisher gibt es noch keine Kombination, die als hartes Trägermaterial ein Polyolefin aufweist, da dies zu den unpolaren Thermoplasten zählt und somit keine chemische Verbindung mit einem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon eingehen kann. Allerdings bietet gerade eine Verbindung mit einem Polyolefin, z.B. Polypropylen, großes Potenzial und könnte für viele Anwendungen im Automobil- oder Medizinbereich interessant sein. Der Grund hierfür ist neben den hervorragenden Eigenschaften des Flüssigsilikons als Weichkomponente das breite Spektrum an positiven Merkmalen der Polyolefine. Dazu gehört unter anderem eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit, elektrische Isolations-

eigenschaften und ein niedrigerer Preis gegenüber technischen Thermoplasten. Die Neue Materialien Bayreuth GmbH, Bayreuth, hat einen stabilen Verbund zwischen Polypropylen und Flüssigsilikon inklusive effizientem Herstellungsprozess entwickelt.

Polare Thermoplaste als Träger

Die Haftung bei Hart-Weich-Verbunden basiert auf verschiedenen Adhäsionsmodellen, wobei die Haftung bei Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunden fast ausschließlich durch eine mechanische Verzahnung oder über kovalente Bindungen realisiert wird. Damit sich kovalente Bindungen ausbilden, muss dem Flüssigsilikon jedoch ein Haftvermittler beigemischt sein und der Thermoplast funktionelle Gruppen aufweisen. Somit kommen für ein haftungsmodifiziertes Flüssigsilikon aktuell hauptsächlich technische Thermoplaste, wie Polyamid (PA) oder Polybutylenterephthalat (PBT), als Trägermaterial in Frage [1]. Anwendungsgebiete dieser Hart-Weich-Kombinationen sind unter anderem der Automobilbereich (Regen-Licht-Sensor), der Haushaltswarenssektor (Duschkopf) oder die Elektronikbranche (Steckverbindungen). Ein Nachteil bei der Verwendung von PA oder PBT stellt der im Vergleich zu Polyolefinen hohe Materialpreis dar [2]. Der Durchschnittspreis für Polypropylen liegt seit Januar 2015 konstant bei knapp 1EUR/kg. Technische Thermo-

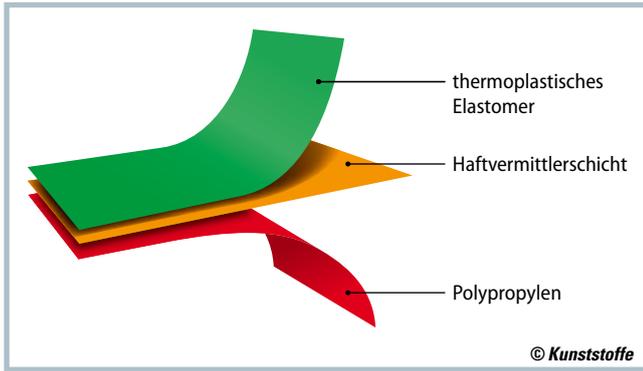


Bild 1. Schematische Darstellung des Aufbaus der Mehrschichtfolie

(Quelle: Neue Materialien Bayreuth)

plaste hingegen kosteten im Jahr 2015 annähernd das Doppelte. Aus diesem Grund sind Polyolefine eine kostengünstige Alternative in Thermoplast-Flüssigsilikon-Verbunden. Ein Nachteil bei der Verwendung von Polyolefinen als Trägermaterial für Flüssigsilikon ist jedoch die geringere thermische Leistungsfähigkeit, sodass bei Temperaturen über 150 °C ein solcher Verbund nicht in Frage kommt.

Mehrschichtfolien als Haftvermittler

Polyolefine sind aufgrund ihrer chemischen Struktur unpolare Kunststoffe, da keine funktionellen Gruppen in ihrem Grundgerüst vorliegen. Für eine chemische Verbindung zwischen einem haftungsmodifizierten Flüssigsilikon und Polypropylen ist somit entweder eine zusätzliche Haftvermittlerschicht oder eine Oberflächenbehandlung notwendig. In den Prozessablauf des Zweikomponentenspritzgießens integrierte Oberflächenbehandlungen steigern jedoch Zykluszeit und Prozesskosten. Eine Alternative sind In-Mold-Decoration-Folien (IMD), die als Haftvermittlerschicht zwischen dem harten Träger und der weichen Komponente fungieren (**Titelbild**). Durch die Integration der Folie über ein Rollensystem kann der Träger während des Spritzgießprozesses direkt funktionalisiert und im Anschluss mit dem Flüssigsilikon überspritzt werden, ohne einen Zwischenschritt. Als IMD-Folie kann beispielsweise eine coextrudierte Mehrschichtfolie genutzt werden, die aus einer Polypropylenlage und einer Lage thermoplastischen Elastomers (in diesem Falle thermoplastischen Polyurethans) besteht (**Bild 1**). Da Polypropylen und das thermoplastische Elastomer ebenfalls unverträglich sind, wird noch eine Haftvermittlerschicht verwendet. Die Folie besteht aus drei Schichten mit einer Gesamtdicke von 60 µm, wie im Bild zu erkennen ist. Die Haftvermittlerschicht befindet sich zwischen PP und TPU.

Hart-Weich-Verbunde aus Polypropylen und Flüssigsilikon

Die Kenntnis der Oberflächenbeschaffenheit des thermoplastischen Trägers ist von zentraler Bedeutung, um die Grenzflächeneffekte im Hart-Weich-Verbund beurteilen zu können. Durch Hinterspritzen der Folie mit Polypropylen kann die Oberflächenenergie der Folie einfacher bestimmt werden, da die Folie so planar durch den Träger fixiert ist. Die Oberflächenenergie sowie der polare und disperse Anteil können über Kontaktwinkelmes-

Kombination	Oberflächenenergie [mN/m]	Kontaktwinkel H ₂ O [°]	Kontaktwinkel CH ₂ Cl ₂ [°]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]
PP [3]	30,1	k.A.	k.A.	0	30,1
Mit Folie	40,0 ± 1,0	90,6 ± 0,9	44,0 ± 2,1	0,9 ± 0,2	39,0 ± 1,2

Tabelle 1. Oberflächenenergie der modifizierten Polypropylen-

Träger (Quelle: Neue Materialien Bayreuth)

Materialkombination	PP	Mit Folie
R _a -horizontal	68,5 ± 21,5	4,4 ± 0,3
R _z -horizontal	629,5 ± 254,3	38,8 ± 9,7
R _a -vertikal	39,0 ± 12,9	3,9 ± 0,5
R _z -vertikal	340,9 ± 109,8	34,1 ± 7,7

Tabelle 2. Rauheitswerte für reines Polypropylen und mit Folie modifiziertes Polypropylen

(Quelle: Neue Materialien Bayreuth)

sungen mittels Sessile-Drop-Verfahren bestimmt werden. Im Vergleich zu reinem PP wird die Oberflächenenergie um 33 % erhöht, da durch das Aufbringen der Folie eine neue Oberfläche (TPU) erzielt wird (**Tabelle 1**).

Bei einem direkten Vergleich mit dem zu erwartenden Wert von reinem TPU mit etwa 40 mN/m [4] lässt sich erkennen, dass die modifizierte Polypropylenoberfläche diesen Wert widerspiegelt und somit durch das IMD-Verfahren die funktionellen »

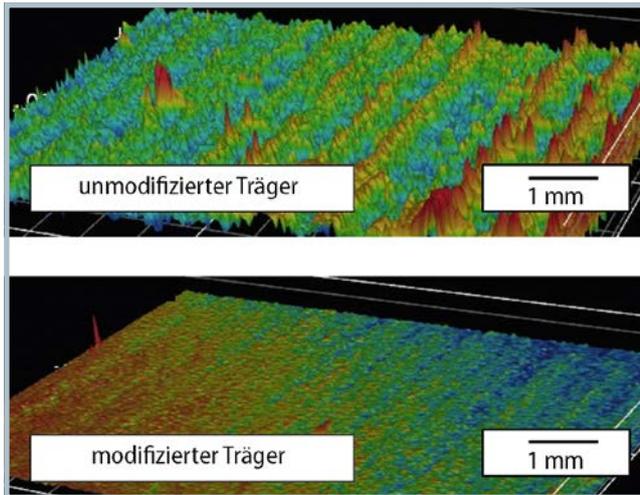


Bild 2. Qualitatives Höhenprofil des Polypropylen-Trägers mit und ohne Folie (© Neue Materialien Bayreuth)

Gruppen des thermoplastischen Polyurethans an der Oberfläche vorhanden sind.

Neben der physikalischen und chemischen Modifikation der Oberfläche durch die TPU-Schicht der Folie, ist ebenfalls die neu entstandene Oberflächenrauigkeit von Interesse. Sie kann unter Umständen zu einer zusätzlichen mechanischen Verklammerung führen. In **Bild 2** sind die Höhenprofile der Polypropylen-Träger mit und ohne Folie dargestellt. Beim unmodifizierten Träger lässt sich ein sehr deutliches Profil mit Höhen und Tiefen erkennen, während die Oberfläche der aufgetragenen Folie ein eher

glattes Profil zeigt. Dieses Ergebnis lässt sich darauf zurückführen, dass die Kunststoffschmelze nicht direkt auf die kalte Werkzeugwand (Werkzeugtemperatur 30 °C) mit entsprechender Strukturierung trifft, sondern sich mit der Folie verbindet und deren Oberfläche repräsentiert. Dementsprechend gibt die Folie die Oberflächenstruktur vor. Ergänzend zu **Bild 2** sind die ermittelten Rauheitswerte in **Tabelle 2** zusammengefasst. Die Rauheitswerte wurden über ein 3D-Makroskop (Hersteller: Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg) bestimmt. Die dargestellten Werte geben zum einen die Rauigkeit des reinen Polypropylen wieder, die über die Kavität vorgegeben ist, und zum anderen die Rauigkeit der mit Folie hinterspritzten Platten. Dabei lässt sich erkennen, dass sich durch die aufgetragene Folie die Rauigkeit verringern lässt. Wie bereits in der Literatur belegt, begünstigt eine glattere Oberfläche eine bessere Haftung zwischen dem Thermoplast und dem Flüssigsilikon [5]. Die Unterschiede der horizontalen und vertikalen Werte beim reinen Polypropylen ergeben sich durch die Oberflächenstrukturierung im Werkzeug. Diese ist einheitlich in eine Richtung orientiert, sodass sich unterschiedliche Werte zeigen.

Zweikomponentenspritzgießen mit In-Mold Decoration

Die Herstellung der Hart-Weich-Verbunde aus Polypropylen und Flüssigsilikon erfolgt im Zweikomponentenspritzgießen (Maschinentyp: Multinject CX/V KM65-180, Hersteller: KraussMaffei Technologies GmbH, München). Im ersten Schritt wird die Folie im Werkzeug befestigt und mit Polypropylen als Trägermaterial hinterspritzt. Im Anschluss wird das modifizierte Polypropylen im Werkzeug um 180° gedreht und mit Flüssigsilikon überspritzt. Durch eine integrierte Rollvorrichtung kann die Folie direkt ins Werkzeug gezogen und hinterspritzt werden. Somit sind Zykluszeiten je nach Vernetzungstemperatur des Silikons zwischen 90 und 150 s erreichbar. Die Modifikation der Polypropylenoberfläche kann parallel zum Überspritzen des bereits behandelten Trägers stattfinden. Die Zykluszeit wird durch die Vernetzung des Silikons bestimmt. Würde man alternativ dazu eine Oberflächenbehandlung etwa mit Plasma oder Corona einsetzen, müsste der gespritzte Träger zunächst im Werkzeug behandelt werden. Dies bedeutet eine Zusatzzeit von mind. 10 bis 20 s. Daneben muss ein Roboterarm angeschafft werden, um die entsprechende Düse über den Träger führen zu können. Diesen Anschaffungskosten stehen die Folienkosten mit 1,32 EUR/m² gegenüber.

Für die Untersuchungen wurden als Vernetzungstemperatur 120 °C, 135 °C und 150 °C gewählt. Zwischen Herstellung und Bestimmung der Haftkraft wurden die Proben drei Tage eingeschweißt gelagert. In **Bild 3** sind die ermittelten Haftkräfte (nach VDI-Richtlinie 2019) gegenübergestellt. Daraus wird ersichtlich, dass eine geringere Vernetzungstemperatur eine höhere Haftkraft ermöglicht. Die Ursache liegt im Aufbau der Folie begründet. Bei geringen Vernetzungstemperaturen wird die TPU-Schicht leicht angeschmolzen und durch die Temperatureinwirkung „aktiviert“. Bei zu hohen Temperaturen schmilzt die Folie hingegen fast vollständig auf, sodass daraufhin die Haftung fast um 50% sinkt. Dies lässt sich anhand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen nachweisen (**Bild 4**).

Ein derartiger Polypropylen-Flüssigsilikon-Verbund könnte unter anderem z. B. im Automobilinterieur als Türinnenverkleidung eingesetzt werden, da direkt eine Dichtung auf dem ther-

Die Autoren

Christin Baumgart, M.Sc., ist seit 2012 als wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der Neuen Materialien Bayreuth GmbH tätig; Christin.Baumgart@nmbgmbh.de

Benedikt Höll war von April 2015 bis Oktober 2015 als Masterstudent bei der Neuen Materialien Bayreuth GmbH tätig.

Dr.-Ing. Thomas Neumeyer ist seit Juli 2015 Leiter des Geschäftsbereichs Kunststoffe der Neuen Materialien Bayreuth GmbH.

Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt ist seit Oktober 2000 Leiter des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth und seit Juli 2009 Geschäftsführer der Neuen Materialien Bayreuth GmbH.

Dank

Die coextrudierten Mehrschichtfolien wurden von der nolax AG kostenfrei zur Verfügung gestellt.

Service

Literatur & Digitalversion

➤ Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/1358159

English Version

➤ Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

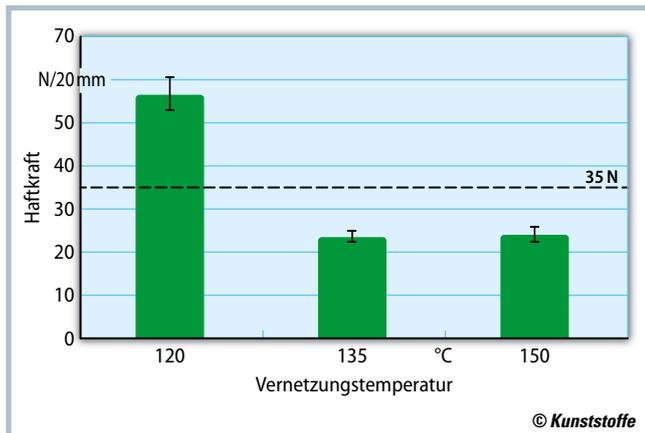


Bild 3. Ermittelte Haftkraft des Flüssigsilikons auf dem Polypropylen-Träger in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur und einer Vernetzungszeit von 100 s nach einer Lagerzeit von drei Tagen (Quelle:

Neue Materialien Bayreuth)

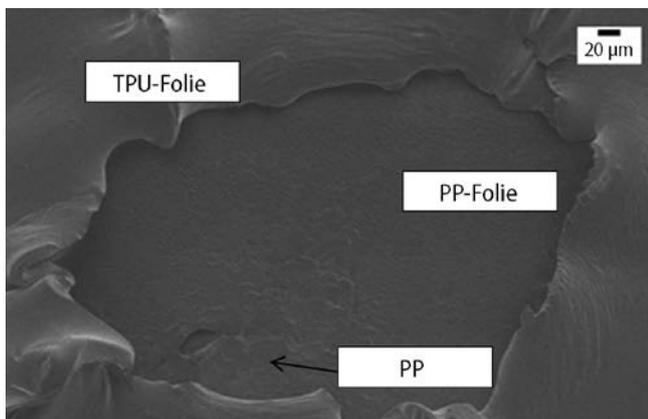


Bild 4. REM-Aufnahme nach der Haftungsprüfung

(© Neue Materialien

Bayreuth)

moplastischen Träger (z.B. Polypropylen) angebracht werden kann. Hierbei gilt als Richtwert eine Mindesthaftkraft von 35 N/50 mm zwischen den beiden Komponenten. **Bild 3** zeigt, dass diese Mindesthaftkraft um knapp 38 % übertroffen wird. Weiterhin besteht die Option, in die Folien bereits ein Muster zu integrieren, sodass das entsprechende Bauteil optisch an den nicht überspritzten Bereichen modifiziert ist und gegebenenfalls gleich eine Dichtung mit aufgebracht werden kann.

Fazit und Ausblick

Durch eine coextrudierte Mehrschichtfolie, die analog zum IMD-Verfahren mit einem Polypropylenträger verbunden wird, ist ein Thermoplast-Silikon-Verbund durch Zweikomponentenspritzgießen realisierbar. Den thermoplastischen Träger direkt im Spritzgießzyklus zu modifizieren, erspart kostenintensive Oberflächenbehandlungsmethoden bei niedriger Zykluszeit. Mit der Mehrschichtfolie als Haftvermittlerschicht zwischen dem Polypropylen und dem Flüssigsilikon können bei einer Vernetzungstemperatur von 120 °C Haftkräfte von bis zu 56 N/20 mm erzielt werden. Die Haftung zwischen dem modifizierten Träger und dem Flüssigsilikon ist zum einen auf die funktionellen Gruppen des thermoplastischen Polyurethans und zum anderen auf die Diffusion zwischen dem leicht angeschmolzenen TPU und dem Flüssigsilikon zurückzuführen.

In Zukunft sollen bei der Neuen Materialien Bayreuth GmbH die gewonnenen Ergebnisse auf weitere Polyolefine übertragen werden. ■