

# Hitzebeständige 2K-Verbunde

## *Hochtemperaturthermoplaste erschließen mit LSR neue Anwendungsgebiete*

In Bereichen mit hoher Temperaturbelastung ist der Einsatz von Standardthermoplasten als Trägermaterial für weich-elastische Siliconkomponenten limitiert. Durch die Verwendung von Hochtemperaturthermoplasten als Träger für LSR könnten solche Hart-Weich-Verbunde auch für Anwendungen zum Einsatz kommen, die eine hohe Temperaturbeständigkeit erfordern.



Neue Hart-Weich-Verbunde, die auf Hochtemperaturthermoplasten und Flüssigsilicon basieren, sollen die direkte Anwendung im Motorraum erschließen – hier der BMW M135i (Bild: BMW)

Seit der Markteinführung von Flüssigsilicon (Liquid Silicone Rubber, LSR) in den 1970er-Jahren zeigt dieses Material aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften ein außergewöhnlich starkes Wachstum [1]. So hat Flüssigsilicon bisher 11% des weltweiten Markts für Siliconelastomere eingenommen. LSR zählt zu den Hochleistungselastomeren, die ca. 1% der Gesamtmenge an Elastomeren ausmachen [1, 2]. Das Material zeichnet sich durch eine schnelle Vernetzung sowie eine hohe reversible Dehnbarkeit aus und ist physiologisch unbedenklich. Da-

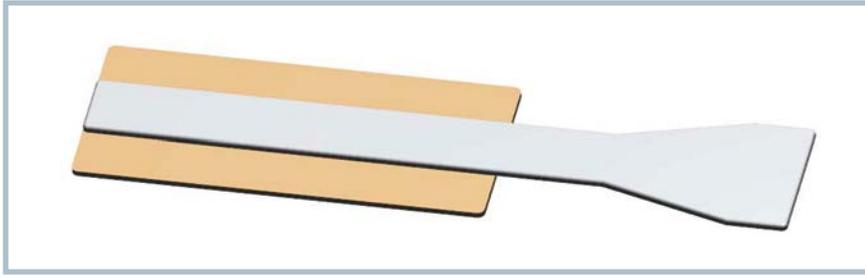
her wird Flüssigsilicon unter anderem für Babyschnuller, Backformen, medizinische Schläuche oder bei Dichtungen im Automobilbau verwendet.

### **Flüssigsilikon in Hart-Weich-Verbunden**

Hart-Weich-Verbunde, die aus einem thermoplastischen Träger (z.B. PA oder PBT) und einem thermoplastischen Elastomer (TPE) bestehen, sind bereits kommerziell erhältlich. Sie werden beispielsweise in der Automobilindustrie als Klappen für Klimaanlage und Faltpolster

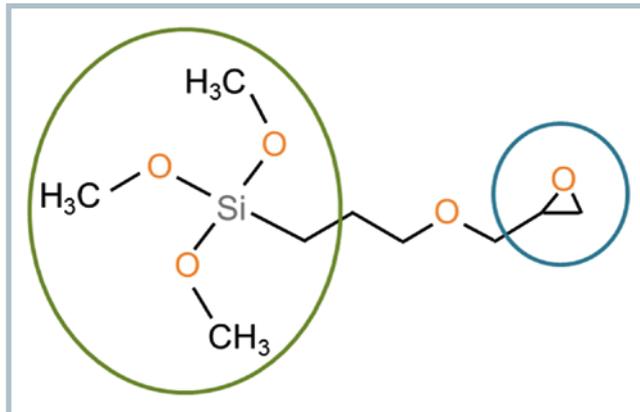
für Schiebedächer verwendet, aber auch als Katheterkupplung im Medizinbereich. TPE stoßen bei Anwendungen, bei denen eine höhere Temperatur- bzw. Medienbeständigkeit gefordert wird, jedoch an ihre Grenzen. Darüber hinaus weisen sie eine ausgeprägte Kriechneigung und einen ungünstigen Druckverformungsrest auf. Daher wird seit längerer Zeit Flüssigsilicon als Weichkomponente eingesetzt.

Siliconkautschuke besitzen einen sehr breiten Temperaturbereich, der von -50°C bis 200°C, bei Spezialtypen bis zu 300°C reicht. Das Rückstellvermögen



**Bild 1.** Geometrie des Verbunds aus einem Flüssigsilicon (weiß) und einem Hochtemperaturthermoplast (gelb)

**Bild 2.** Beim Haftvermittler Glycidoxypropyltrimethoxysilan geht die Epoxidgruppe (rechts) eine Bindung mit den funktionellen Gruppen des Thermoplasts ein. Die Siloxangruppe (links) verbindet sich mit dem Silicon (Bilder: Neue Materialien Bayreuth)



liegt nach einer Lagerung von 22 h bei 125°C bzw. 175°C typischerweise zwischen 5 und 25%. Materialkombinationen aus LSR und Thermoplasten kommen z.B. in der Automobilbranche als Regen-Licht-Sensor, im Haushaltswarenssektor als Duschkopf oder auch als Vakuumsauger in der Medizintechnik zum Einsatz.

### Hochtemperaturthermoplaste als Trägermaterial

Derzeit werden fast nur technische Thermoplaste wie PA oder PBT als Trägermaterial für Flüssigsiliconverbunde genutzt. Einer der Gründe hierfür liegt in den verwendeten Haftvermittlersystemen im Flüssigsilicon. Diese sind speziell auf solche Thermoplaste abgestimmt. Jedoch halten technische Thermoplaste in der Regel hohen Belastungstemperaturen nicht stand. Daher werden Hochtemperaturthermoplaste (HT) wie Polyetherimid (PEI) oder Polyetheretherketon (PEEK) als alternative Trägermaterialien untersucht.

Neben der hohen Gebrauchstemperatur von bis zu 240°C bringen die Hochtemperaturthermoplaste weitere vorteilhafte Eigenschaften für einen Verbund mit Flüssigsilicon mit. So sind sie u.a. sehr chemikalien- und medienbeständig. Zudem sind einige Hochtemperaturthermoplaste auch

physiologisch unbedenklich und mit Dampf sterilisierbar. Aufgrund der höheren Materialkosten von HT-Thermoplasten wurde bisher jedoch kaum in diesem Themenbereich geforscht. Da vor allem im Motorraum von Kraftfahrzeugen eine immer höhere Temperaturstabilität erforderlich ist, werden sie jedoch immer mehr für die Anwendung in Betracht gezogen.

Eine Projektgruppe der Neue Materialien Bayreuth GmbH stellte die untersuchten Verbund-Bauteile (**Bild 1**) auf zwei unterschiedlichen Spritzgießmaschinen her. Zunächst wird die HT-Komponente mit einer Spritzgießmaschine (Typ: Allrounder 320 S, Hersteller: Arburg GmbH + Co KG, Loßburg), die speziell auf die Verarbeitung von Hochtemperaturthermoplasten ausgelegt ist, zu Trägerplatten verarbeitet. Im Anschluss wird die Trägerplatte in eine zweite Spritzgießmaschine (Typ: Multinject CXV 65 – 180/55, Hersteller: KraussMaffei Technologies GmbH, München) umgesetzt und mit dem Flüssigsilicon überspritzt. Die Vernetzungstemperatur des Flüssigsilicons beträgt 200°C.

### Adhäsion durch Haftvermittler

Die Adhäsion zwischen dem LSR und dem HT-Trägermaterial kommt u.a. durch die Verwendung eines geeigneten »

## Praxisnutzen

Die Auswahl geeigneter Haftvermittler in definierter Konzentration für das Flüssigsilicon und eine geeignete Oberflächenbehandlung der Trägerkomponente erlauben es, Hochtemperaturthermoplaste im 2K-Spritzgießverfahren zu verarbeiten. Dadurch reduziert sich die Zahl der Arbeitsschritte in der Produktionskette. Indem die Formteilkonzentration nach der Herstellung der Trägerkomponente ( $> 140^\circ\text{C}$ ) an die Vernetzungstemperatur des Flüssigsilicons ( $> 150^\circ\text{C}$ ) angenähert wird, kann die Zykluszeit im 2K-Spritzgießprozess deutlich verkürzt werden.

Außerdem lassen sich so neue Anwendungsgebiete erschließen, speziell in Bereichen mit einer dauerhaften, hohen Temperaturbelastung (bis  $200^\circ\text{C}$ ). Die Verwendung eines solchen Materialverbunds ist in der Automobilindustrie im Motorraum oder bei Scheinwerfern denkbar. Ein ähnlicher Verbund wird bereits als Steckersystem im Auto angewendet (Bild 5). Das Flüssigsilicon kann dabei als Dichtungskomponente auf den Thermoplast aufgespritzt werden. Neben der hohen Dauergebrauchstemperatur ist hierbei auch Medienbeständigkeit gegenüber Ölen oder Kühlwasser gewährleistet.

## Die Autoren

**M.Sc. Christin Baumgart** ist seit 2012 als wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der Neue Materialien Bayreuth GmbH tätig.

**B.Sc. Katharina Krug** war 2013/14 als Masterandin bei der Neue Materialien Bayreuth GmbH.

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

## Service

### Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter [www.kunststoffe.de/897978](http://www.kunststoffe.de/897978)

Materialkombination	Haftungskraft [N]	Bruchbild
PEEK/LSR	$30,5 \pm 5,2$	Silikonreste auf Träger
PEI/LSR	keine Haftung	keine Silikonreste vorhanden
PBT/LSR	$26,4 \pm 1,2$	keine Silikonreste vorhanden

**Tabelle 1.** Ermittelte Haftkraft und Beurteilung des Bruchbilds nach der VDI-Richtlinie 2019

(Quelle: Neue Materialien Bayreuth)

Material	Behandlungsmethode	Oberflächenenergie [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]
PEEK	unbehandelt	$48,7 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,3$	$43,9 \pm 0,5$
	Beflammung	$57,8 \pm 1,6$	$25,4 \pm 1,6$	$32,5 \pm 0,8$
	Corona	$67,6 \pm 0,8$	$34,5 \pm 0,7$	$33,1 \pm 0,5$
	Plasma	$69,3 \pm 1,3$	$28,6 \pm 0,6$	$40,7 \pm 1,3$
PEI	unbehandelt	$47,0 \pm 1,1$	$11,4 \pm 3,3$	$45,6 \pm 3,4$
	Beflammung	$60,5 \pm 1,3$	$26,9 \pm 1,2$	$30,9 \pm 0,5$
	Corona	$65,1 \pm 1,3$	$32,5 \pm 1,3$	$32,6 \pm 0,6$

**Tabelle 2.** Zusammenfassung der ermittelten Oberflächenenergie, sowie des polaren und dispersen Anteils von PEEK bzw. PEI mittels Kontaktwinkelmessungen (Quelle: Neue Materialien Bayreuth)

Haftvermittlers zustande. Dieser ist dem Flüssigsilicon bereits beigemischt. Die Haftung wird durch die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen dem HT-Träger und dem Flüssigsilicon erreicht. Hierbei besitzt der Haftvermittler zum einen chemische Endgruppen für das Silicon und zum anderen funktionelle Gruppen für den Thermoplast. Ein Beispiel für einen Haftvermittler in Flüssigsilicon stellt Glycidoxypropyltrimethoxysilan dar (Bild 2). Die Epoxidgruppe geht eine Bindung mit den funktionellen Gruppen des Thermoplasts ein und die methoxyfunktionalisierte Silangruppe verbindet sich mit dem Silicon.

Ausschlaggebend bei einem solchen Hart-Weich-Verbund ist die Haftkraft. Diese kann in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2019 bestimmt werden [1]. Zunächst wird der Verbundprobekörper auf einem horizontal beweglichen Prüfschlitten befestigt und die Siliconlasche in einem  $90^\circ$ -Winkel über eine frei drehbare Umlenkrolle fixiert. Im Anschluss wird das Silicon mit einer konstanten Geschwindigkeit von  $100\text{ mm/s}$  auf Zug belastet, sodass es zu einem Schälvorgang an der Grenzfläche (Adhäsionsversagen) oder zu einem Versagen im Material (Kohäsionsbruch) kommt.

In Tabelle 1 sind die ermittelten Haftkräfte zwischen PEEK/LSR bzw. PEI/LSR zusammengefasst. Zwischen PEI und LSR tritt keine Haftung auf. Dies kann auf unterschiedliche Faktoren zurückgeführt werden. Zum einen können fehlende funktionelle Gruppen auf der

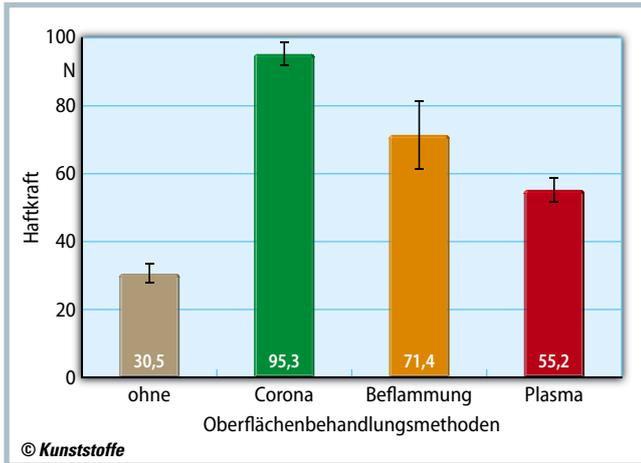
PEI-Oberfläche der Grund für die mangelnde Haftung sein. Andererseits enthält der Haftvermittler im LSR möglicherweise keine passenden funktionellen Gruppen, um kovalente Bindung auszubilden [2].

Zwischen PEEK und LSR hingegen entsteht eine stoffschlüssige Verbindung mit einer Haftkraft von  $30,5\text{ N}$ . Bei dieser Kombination stehen folglich bei beiden Komponenten funktionelle Gruppen für die Ausbildung einer kovalenten Bindung zur Verfügung. In einem direkten Vergleich der Haftkraft zwischen PEEK und LSR bzw. PBT und LSR können ähnliche Haftkräfte erzielt werden.

### Stärkere Haftung nach Oberflächenmodifikation

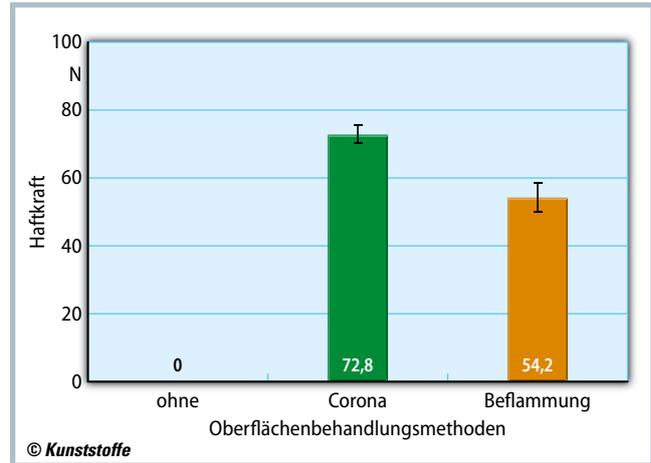
Um die Adhäsion zwischen PEEK und LSR zu verbessern bzw. um überhaupt eine Haftung zwischen PEI und LSR zu erreichen, besteht die Möglichkeit, die Oberfläche der Trägermaterialien zu modifizieren. Dabei können verschiedene Methoden, wie z. B. Beflammung, Corona- oder Plasmabehandlung, zum Einsatz kommen. Alle drei Behandlungsmethoden gehören zu den physikalisch-chemischen Verfahren.

Bei der Beflammung [3, 4] wird die Oberfläche der direkten Einwirkung einer Gasflamme ausgesetzt. Die physikalische Modifikation ist hierbei eine Art Wärmebehandlung, da kurzzeitig  $300$  bis  $400^\circ\text{C}$  auf die Oberfläche wirken. Durch die dabei auftretende Oxidation wird eine che-



**Bild 3.** Mit der Modifizierung der Oberfläche durch Coronabehandlung, Beflammung und Plasma kann bei PEEK eine deutliche Verbesserung der Haftung zum Flüssigsilicon erreicht werden

(Bild: Neue Materialien Bayreuth)



**Bild 4.** Zwischen der unbehandelten PEI-Oberfläche und LSR tritt keine Haftung auf. Die Oberflächenbehandlung erhöht die Anzahl der funktionellen Gruppen signifikant. Diese können dann mit dem Haftvermittler im LSR in Wechselwirkung treten (Bild: Neue Materialien Bayreuth)

mische Modifikation der Oberfläche erreicht, es werden Radikale und weitere reaktive Gruppen gebildet, sodass polare Gruppen entstehen.

Die Coronabehandlung [4, 5] führt ebenfalls dazu, dass sich Radikale auf der Oberfläche des Thermoplasten entwickeln. Die freien Radikale reagieren wiederum sehr schnell mit dem Coronagas bzw. mit dem atmosphärischen Sauerstoff. Durch diese Oxidationsreaktion können funktionelle Gruppen (z.B. Hydroxyl- oder Carboxylgruppen) auf die Oberfläche eingebracht werden.

Bei der Oberflächenaktivierung mittels Atmosphärendruckplasma [6] wird ein Prozessgas, beispielsweise Stickstoff oder Druckluft, ionisiert und mit sehr hoher Geschwindigkeit durch eine Düse auf die Substratoberfläche aufgebracht.

Durch diese gezielte Oberflächenoxidation können ebenfalls funktionelle Gruppen (z.B. Hydroxyl- oder Aminogruppen) entstehen.

Alle drei Behandlungsmethoden steigern die Oberflächenenergie durch die Einbringung von polaren Gruppen und die Erhöhung der Anzahl funktioneller Gruppen. Die Oberflächenenergie setzt sich dabei aus einem polaren und einem dispersen Anteil zusammen. In **Tabelle 2** sind diese Werte, die auf der Grundlage von Kontaktwinkelmessungen berechnet wurden, für PEEK und PEI zusammengefasst.

Auf der PEEK-Oberfläche entstehen mehr funktionelle, polare Gruppen, diese Erkenntnis spiegelt sich im Abzugstest nach VDI-Richtlinie 2019 wider. Bei PEEK verbessert sich die Haftung zum Flüssig-

silicon um ca. 300% (**Bild 3**). Die Modifikation der PEI-Oberfläche führt dazu, dass die Haftung zum LSR immerhin 76% des Werts von PEEK erreicht (**Bild 4**). Die Oberflächenbehandlung erhöht bei beiden Hochtemperaturthermoplasten die Anzahl der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche signifikant. Diese können dann mit dem Haftvermittler im LSR in Wechselwirkung treten [2].

### Fazit und Ausblick

Hart-Weich-Verbunde aus einem Hochtemperaturthermoplast und Flüssigsilicon lassen sich im 2K-Spritzgießverfahren herstellen. PEEK und LSR zeigen bereits ohne eine entsprechende Behandlungsmethode eine Adhäsion. Bei dieser Kombination wird eine Haftkraft von 30,5 N erreicht. Die Haftung kann über eine Modifikation der Oberfläche von PEEK bzw. PEI so weit verbessert werden, dass es zu einem kohäsiven Versagen kommt. Dabei treten Haftungskräfte von bis zu 95 N auf. Durch diese stoffschlüssige Verbindung ist es nun möglich, neue Anwendungsgebiete – insbesondere bei Bereichen mit hoher Temperaturbelastung – zu erschließen.

In Zukunft sollen bei der Neue Materialien Bayreuth GmbH weitere Hart-Weich-Werkstoffkombinationen und das Langzeit- sowie Ermüdungsverhalten der Haftung in Verbindung mit maßgeschneiderten Haftvermittlern untersucht werden. ■



**Bild 5.** Steckersystem mit aufgespritzter Dichtung aus einem selbsthaftenden Flüssigsilicon der Wacker Chemie

AG (Bild: Wacker)