

Hart-Weich-Verbunde aus LSR und mit UV-Licht aktivierten Polycarbonaten

R.-U. Giesen, M. Hartung, A. Ruppel, H.-P. Heim

Das Mehrkomponentenspritzgießen von Flüssigsilikonkautschuken (LSR) in Verbindung mit Thermoplasten gewinnt in der Kunststoffverarbeitung zunehmend an Bedeutung. Dadurch steigt auch der Bedarf, bisher noch nicht kompatible Materialkombinationen ökonomisch zu verbinden. In diesem Beitrag wird gezeigt, wie man mit einer relativ einfach möglichen Vorbehandlungsmethode, der UV-Bestrahlung, auf dem Markt verfügbare Materialien schnell im Spritzgießprozess miteinander verbinden kann. Des Weiteren wird in diesem Beitrag darauf eingegangen, wie lange die Aktivität der Vorbehandlungsmethode anhält und welchen Einfluss das auf den Haftverbund hat. Zum Schluss wird aufgezeigt, wie partielle Haftung von LSR auf Polycarbonaten erzeugt werden kann.

Multi-component injection moulding of liquid silicone rubbers (LSR) in combination with thermoplastics is becoming increasingly important in plastics processing. This also increases the demand to economically combine previously incompatible material combinations. This article shows how to quickly combine materials available on the market in the injection moulding process using a relatively simple pretreatment method – UV irradiation. In addition, this article discusses how long the activity of the pretreatment method persists and what effect this has on the adhesive bond. Finally, it is shown how partial adhesion of LSR to polycarbonates can be achieved.

Dr. Ralf-Urs Giesen
giesen@uni-kassel.de
Geschäftsführer UNIpacc

Michael Hartung, M. Sc.
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Dipl.-Ing. Annette Ruppel
Wissenschaftliche Mitarbeiterin

Prof. Dr. Hans-Peter Heim
Fachgebietsleiter

Fachgebiet Kunststofftechnik,
Universität Kassel, Kassel
www.ifw-kassel.de
www.unipacc.de

Vortrag, Siliconelastomere – Technologien und Trends eines innovativen Werkstoffs,
22. – 23. März 2017, Würzburg

Veröffentlichung mit freundlicher Genehmigung der SKZ – ConSem GmbH, Würzburg

Alle Abbildungen und Tabellen, sofern nicht anders angegeben, wurden freundlicherweise von den Autoren zur Verfügung gestellt.

1 Einleitung

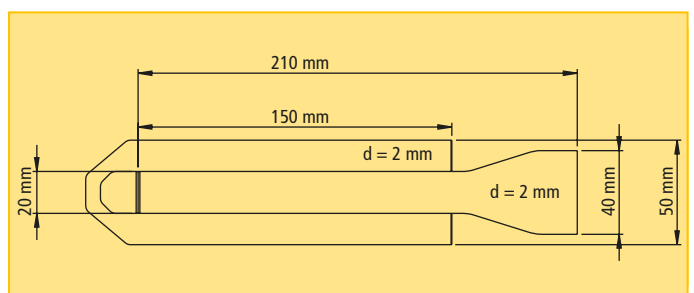
In der Kunststoffverarbeitung gewinnt die Verarbeitung von Flüssigsilikonkautschuken (LSR) immer mehr an Bedeutung. In der Medizintechnik wird LSR wegen seiner guten Verarbeitbarkeit und seiner physiologischen Unbedenklichkeit immer mehr Vorzug gegeben, im Automotive-Bereich werden Silicone gerne wegen ihren guten elastischen Eigenschaften über einen weiten Temperaturbereich von -50 °C bis 200 °C eingesetzt.

Ein weiterer stark wachsender Markt für LSR ist im Bereich der Consumer-Elektronik zu erwarten, da die Materialien hervorragende Dämpfungs- und Dichtungseigenschaften besitzen. Ebenfalls werden LSR-Typen gerne im Bereich sanitärer Anwendungen (z. B. Duschbrausen) eingesetzt. Dort haben sie ideale Dichtungseigenschaften und sind leicht von Kalk zu befreien [1, 2].

Für alle diese Bereiche wird es zunehmend interessant, LSR in Kombination mit Thermoplasten zu verarbeiten. Hier kommt das Mehrkomponentenspritzgießen in Betracht. Für einige Materialkombinationen, hier v. a. Polyamid (PA) und Polybutylen-terephthalat (PBT), gibt es schon zahlreiche Anwendungen die am Markt existieren [3].

Die meisten Siliconhersteller bieten hierfür spezielle, haftungsmodifizierte Typen an, die zusätzliche organofunktionelle Silane (amino-, epoxy-, glycidoxy-, methacryloxy-silanes oder andere) enthalten und als Haftvermittler zwischen den anorganischen Si-O-Ketten des Silicons und den funktionellen Gruppen des Thermoplasten fungieren. Sollte sich keine Haftung nach dem direkten Aufspritzen einstellen, da für einige Materialkombinationen die Verwendung von haftenden LSR-Typen nicht effektiv ist, muss eine geeignete Vorbehandlungsmethode für die thermoplastischen Substrate gewählt werden. Damit können

Abb. 1: Probekörper in Anlehnung an VDI-Richtlinie 2019



aktive Gruppen an der Oberfläche erzeugt werden. Hier bieten sich die Plasmabehandlung, der Auftrag eines Primers oder die Silikatisierung in Kombination mit einer Beflammung an [4]. Alle diese Methoden sind relativ aufwendig und nur schwer in einen Mehrkomponentenspritzgießprozess zu integrieren. Zudem bringen das Plasma und die Beflammung einen nicht unerheblichen Wärmeeinfluss auf den Thermoplasten mit sich. Hierbei kann der Thermoplast zum einen thermisch geschädigt werden und zum anderen kann sich das Thermoplastbauteil verziehen, was für Einlegeprozesse von starkem Nachteil ist. In Bezug auf Thermoplaste mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich der Vernetzungstemperatur von LSR (140–200 °C), z. B. Polycarbonat (PC), sind diese Vorbehandlungsmethoden nur unter bestimmten Verarbeitungsbedingungen anwendbar.

Der hier neu entwickelte und zum Patent angemeldete Prozess zur Vorbehandlung von Thermoplasten, im Speziellen PC, bringt gute Voraussetzungen mit sich, um Thermoplaste mit LSR im Spritzgießprozess zu verbinden. Bei diesem Verfahren wird hoch intensives UVC-Licht [5] genutzt, um den Thermoplasten vorzubehandeln. Das Licht wird z. B. durch eine Quecksilber-Niederdrucklampe erzeugt und bestrahlt den Thermoplasten. Hierbei reichen schon kurze Belichtungszeiten von weniger als 5 s aus, um die Oberfläche zu aktivieren. Das kalte UV-Licht bringt zudem keinen Wärmeintrag in den Thermoplasten und führt somit zu keinem Verzug. Erwähnt werden muss, dass in den meisten Fällen haftendes LSR nicht direkt auf PC haf-

Abb. 2: UVC-Vorbehandlungseinheit am Roboter integriert (links) und hergestellter Probekörper PC-LSR in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2019 (rechts)



tet. Es ist also eine Oberflächenvorbehandlung notwendig. Wird z. B. das UV-Licht verwendet, um die Oberfläche zu aktivieren, so haften auch diese haftenden LSR-Typen auf dem PC. Die einfache Bestrahlungstechnik sowie die kurze Belichtungszeit eignen sich ideal für den Mehrkomponentenspritzguss, da hierdurch die Zykluszeit nicht beeinträchtigt wird und ein vorhandenes Handlingsystem an der Spritzgießmaschine genutzt werden kann [6, 7].

Eingesetzt werden könnte dieses Verfahren z. B. zur Herstellung von angespritzten Dichtungen, Schutzgehäusen und medizintechnischen Bauteilen. Durch die Erzeugung von partieller Haftung auf einem Thermoplastteil könnten z. B. auch Griffe oder bestimmte Dichtfunktionen realisiert werden.

2 Experimentelles

2.1 Materialien

Als Thermoplast wurde das Polycarbonat Makrolon 2405 der Fa. Covestro verwendet. Laut dem Hersteller ist es universell einsetzbar, niedrigviskos und leicht entformbar und findet somit Anwendung bei Consumer-Produkten und Lichtapplikationen. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 144 °C und die Vicat-Erweichungstemperatur bei 146 °C. Diese Werte zeigen, dass dieses Polycarbonat noch mit heißtemperaturvernetzenden Siliconen verarbeitet werden kann.

Als haftende Flüssigsilicone wurden zum einen Elastosil 3070/40 (im folgenden LSR A genannt) der Fa. Wacker und Silopren 2740 (im folgenden LSR B genannt) der Fa. Momentive verarbeitet. Beide Materialien haben eine Härte von ca. 40 Shore A und eignen sich für die Haftung an technischen Thermoplasten (z. B. PA). Beide Materialien zeigen hohe Temperaturstabilität und auch bei niedrigen Temperaturen gute Flexibilität.

Eine Haftung zu PC ist nur möglich, wenn das PC vorbehandelt wird. Neben der hier im Beitrag beschriebenen Methode kämen z. B. auch eine Beschichtung mit Primer, eine Silikatisierung und eine Plasmabehandlung in Frage.

2.2 Probekörper

Der in **Abbildung 1** dargestellte Probekörper wurde für die Versuche verwendet. Die Hartkomponente besaß die Abmessungen 150 mm x 50 mm x 2 mm und die LSR-Komponente 210 mm x 20 mm x 2 mm. Der Probekörper lehnt sich somit an die VDI-Richtlinie 2019 an.

2.3 Maschinentechologie

Für die Untersuchungen wurde eine Arburg-Spritzgießmaschine 370-600 70/70 verwendet. Die Maschine hat auf der Hauptachse ein Liquid Injection Molding (LIM)-Aggregat mit einem Schneckendurchmesser von 18 mm. In L-Stellung ist ein Thermoplastaggregat mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm vorhanden. Zudem ist die Maschine mit einem Arburg Multilift Select-Dreihachsroboter ausgestattet. Das LSR der Fa. Wacker wurde bei den Versuchen mit einer Dosieranlage der Fa. Reinhardt Technik GmbH in das LIM-Aggregat gefördert, für das Momentive-Material wurde eine Dosieranlage der Fa. EMT Dosiertechnik verwendet. Als Spritzgießwerkzeug diente ein Zweikomponentenwerkzeug der Fa. Edegs Formenbau GmbH, mit der ein Probekörper in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2019 hergestellt werden kann.

Am Robotersystem ist eine UV-Vorbehandlungseinheit integriert. Diese ist in **Abbildung 2** (links) dargestellt. In dem Aluminiumgehäuse befindet sich ein UVC-Niederdruckstrahler mit 15 W elektrischer Leistung. Ebenfalls sind in der Handlingeinheit Saugnapfe integriert, die das zuvor behandelte Substrat aufnehmen.

2.4 Herstellung und Nachbehandlung der Probekörper

Das Polycarbonat Makrolon 2405 wurde mit einer Masstemperatur von 300 °C in die Thermoplastkavität eingespritzt. Das flüssigtemperierte Werkzeug hatte eine Temperatur von 100 °C. Nach 15 s Restkühlzeit wurde das Thermoplastteil mittels des Roboters entnommen und für 5–10 s während des Umsetzvorgangs mit UV-Strahlung vorbehandelt. Der Vorspritzling wurde anschließend in die LSR-Kavität eingelegt und

mit LSR überspritzt. Bei einer Werkzeugtemperatur von 140 °C vulkanisierte das Silicon innerhalb von 60 s aus. Danach wurde der fertige Probekörper durch den Roboter entnommen und auf einem Förderband abgelegt. Somit betrug die Gesamtzykluszeit, maßgeblich begrenzt durch die Vulkanisationszeit des LSR, in Summe etwa 70 s. Werden wärmeformbeständigere PC-Typen mit BPTMC-Anteil (1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan) eingesetzt und die LSR-Kavität auf 180 °C aufgeheizt, so kann die Zykluszeit auf etwa 30 s minimiert werden.

Zudem wurden die Bestrahlung und die Lagerung der Polycarbonatplatten variiert. Die Bestrahlungszeit lag zwischen 5 s und 10 min. Außerdem wurden bestrahlte Platten zum einen direkt nach der Vorbehandlung überspritzt und zum anderen bis zu zwölf Monate nach Bestrahlung im Normklima gelagert und anschließend überspritzt.

Um auch den Einfluss von Nachbehandlungsprozessen aufzuzeigen, wurden Proben getempert, sterilisiert und gealtert. Die getemperten Proben befanden sich für 4 h bei 100 °C im Umluftofen und wurden dann geprüft. Weitere Proben wurden mit Gammastrahlung oder Ethylenoxid (EO) sterilisiert und ebenfalls geprüft. Die künstliche Alterung erfolgte bei 80 % Luftfeuchte und 50 °C Temperatur für eine Dauer von zehn Tagen.

Der Einsatz von Siliconbauteilen bei höheren Temperaturen ist in vielen Einsatzgebieten gewünscht. Deswegen wurden Untersuchungen bezüglich der Haftfestigkeit bei Temperaturen von 100 °C sowie 140 °C durchgeführt. Die 140 °C wurden deshalb

gewählt, da sie knapp unter der Glasübergangstemperatur von Polycarbonat liegen. Zudem wurde bei den Untersuchungen die Zeit variiert. Die Proben wurden bei den genannten Temperaturen für 24 h und sieben Tage eingelagert.

2.5 Schälversuch in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2019

Die hergestellten Probekörper wurden auf einer Universalprüfmaschine Inspekt 5 table der Fa. Hegewald & Peschke Meß- und Prüftechnik GmbH im Schälversuch mit einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min geprüft. Pro Charge wurden fünf Prüfkörper getestet. Die VDI-Richtlinie 2019 bewertet das optische Ergebnis mit den Fällen A – D. „A“ bedeutet, dass auf dem Thermoplast keine Rückstände zu erkennen sind, es handelt sich um ein adhäsives Verhalten. Bei „B“ beträgt der Rückstand vom LSR auf dem Thermoplast 1 – 50 %. „C“ steht für einen Rückstand von 51 – 99 %. Bei „D“ findet kaum ein Abschälen statt – ein Kohäsionsriss liegt vor.

3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Schälversuche dargestellt. Hierbei wird auf

die Bestrahlungszeit, die Lagerung sowie auf die Nachbehandlung der Proben eingegangen.

3.1 Einfluss der Bestrahlungszeit und Lagerung der bestrahlten Proben

Die nachfolgenden Untersuchungsergebnisse zeigen die Haftung eines repräsentativen selbsthaftenden Standard-LSRs (LSR A) zu Makrolon 2405 mit und ohne Lagerung der Vorspritzlinge im Normklima. Die Dauer der Bestrahlung der PC-Platten spielte für Bestrahlungszeiten (bis zu 30 s) eine untergeordnete Rolle. Wie in **Abbildung 3** zu sehen ist, fällt die Haftfestigkeit bei zunehmender Bestrahlungszeit eher ab. Bei direkter Herstellung im 2K-Verfahren von 2,25 N/mm bei 3 s Bestrahlung auf etwa 2,0 N/mm bei 30 s Bestrahlung. Somit ist für den Anwender ein großes Prozessfenster gegeben.

Bei direkt und gelagert überspritzten PC-Platten mit LSR konnten ebenfalls nur geringe Abweichungen bezüglich der Haftfestigkeit festgestellt werden. In **Abbildung 3** ist sowohl der Einfluss der Lagerungszeit vom direkten Überspritzen bis zu einer Lagerung von zwölf Monaten nach Bestrahlung mit UV-Licht aufgezeigt. Des Weiteren wird noch der Einfluss der Bestrahlungs-

Abb. 3: Einfluss der Lagerdauer von bestrahlten Proben auf den Haftverbund (PC-LSR A)

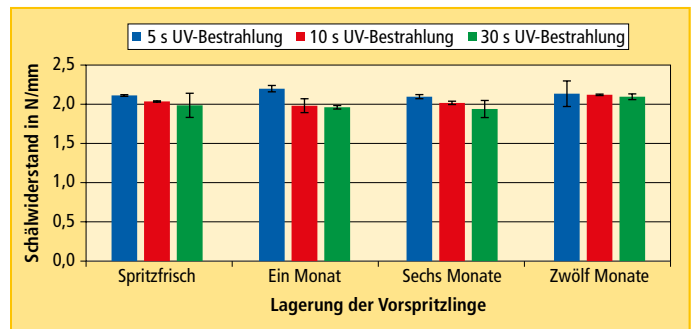


Abb. 4: Einfluss von verschiedenen Nachbehandlungsmethoden auf den Haftverbund (PC-LSR B)

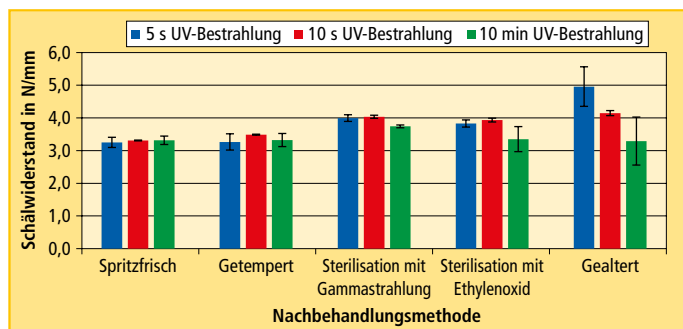
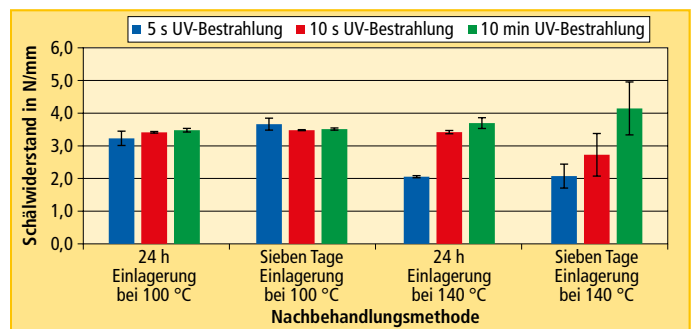


Abb. 5: Einfluss der Wärmebehandlung auf den Haftverbund PC-LSR B



dauer mit der Lagerzeit verglichen. Hier ist tendenziell zu erkennen, dass ebenfalls bei einer längeren Bestrahlungsdauer (10 s und 30 s) bei längeren Lagerzeiten (ein bis zwölf Monate) ebenfalls eine leicht schlechtere Haftfestigkeit aufweist als kürzere Bestrahlungszeiten (5 s).

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Verfahren sowohl für den direkten Mehrkomponentenspritzguss, als auch für Einlegeprozesse geeignet ist.

3.2 Einfluss von Nachbehandlungsmethoden auf den Haftverbund

3.2.1 Temperung, Sterilisation und Alterung

Die für diese Untersuchungen hergestellten Proben wurden mit einem alternativen selbsthaftenden Standard-LSR (LSR B) im Umsetzverfahren hergestellt, d. h. es gab keinen Lagerungseinfluss der bestrahlten Probekörper. In **Abbildung 4** sind die Ergebnisse für die Haftfestigkeit dargestellt. Betrachtet man frisch hergestellte, ungetemperte, sowie getemperte Proben, so ist festzustellen, dass die Werte für Haftfestigkeit dicht beieinander liegen, unabhängig von der Bestrahlungszeit.

Die Proben, die sterilisiert wurden, zeigen für eine kurze Bestrahlungszeit (5 s und 10 s) eine Steigerung der Haftfestigkeit um ca. 0,5 N/mm. Für Proben, die 10 min mit UV-Strahlung behandelt wurden, ist nur bei der Gamma-Sterilisation eine Haftsteigerung erkennbar. Eine deutliche Steigerung der Haftfestigkeit ist bei gealterten Proben erkennbar, die für 5 s mit UV-Licht bestrahlt wurden. Die Haftfestigkeitswerte für 10 s bestrahlte Proben liegen auf dem Niveau für sterilisierte Proben. Die Werte für 10 min bestrahlte Proben auf dem der ungetemperten Probekörper. Auffällig bei den gealterten Proben ist die große Streuung der Einzelwerte.

Abb. 6: Partielle Haftung von LSR auf Polycarbonat



3.2.2 Warmlagerung

Die Ergebnisse der Warmlagerung (**Abb. 5**) zeigen für 24 h und sieben Tage bei 100 °C kaum Änderungen der Haftfestigkeit zum frisch gespritzten Bauteil. Bei Temperaturen von 140 °C sind Unterschiede zum Ausgangszustand zu erkennen. Hier kann gesagt werden, dass für die Belichtungszeit von 5 s ein Abfall der Haftfestigkeit für Proben, die 24 h und sieben Tage gelagert wurden, stattfindet. Bei 10 s Bestrahlungszeit bleibt der Wert für 24 h gelagerte Proben auf dem Niveau von ca. 3,3 N/mm, für sieben Tage gelagerte Proben fällt der Wert auf ca. 2,8 N/mm ab.

Betrachtet man nun Proben, die 10 min bestrahlt wurden, so sieht man eine tendenzielle Steigerung der Haftfestigkeit, dies gilt sowohl für 24 h, als auch für sieben Tage gelagerte Proben.

4 Partielle Haftung

Ein weiterer Vorteil der Vorbehandlungsmethode mit UV-Licht ist, dass teilweise Haftung von LSR auf einem Thermoplastbauteil erzeugt werden kann. Im Speziellen geht dies bei Thermoplasten (z. B. PC), bei denen ohne Vorbehandlung keine Haftung möglich ist. Als Beispiel ist in **Abbildung 6** der UNIpace-Schriftzug auf einer PC-Platte dargestellt.

In dem Bereich wo die Schrift erkennbar ist, strahlte das UV-Licht durch eine Blende auf das Bauteil und die Oberfläche wurde aktiviert. Nach dem Überspritzen haftete das Silicon genau an diesen Stellen und riss beim Abziehen kohäsiv ab. Hierdurch kann gezielt und v. a. scharfkantig auf einem Thermoplast haftendes Silicon aufgebracht werden.

5 Fazit und Ausblick

In diesem Beitrag wurde mit der UV-Bestrahlung eine Vorbehandlungsmethode vorgestellt, die v. a. für das Herstellen von mehrkomponentigen Bauteilen aus LSR und PC besonders gut geeignet ist. Mit diesem Verfahren können bekannte haftende LSR-Typen (auch medizintechnisch und für Trinkwasser zugelassene Typen) mit PC verbunden werden. Bei den Untersuchungen

wurde festgestellt, dass nach Sterilisation, künstlicher Alterung sowie Warmlagerung der Haftverbund immer noch dem Schälversuch standhält, bzw. die Haftkraft sogar gesteigert werden konnte. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Bestrahlungsdauer im Bereich von 5 s bis 60 s keinen entscheidenden Einfluss auf die Haftung hat und somit keine starke Prozessabhängigkeit, bezogen auf die Bestrahlung, vorhanden ist. Ein weiterer Vorteil der UV-Bestrahlung ist die lang anhaltende Aktivität der behandelten Oberfläche, selbst sechs Monate nach der Bestrahlung zeigten hergestellte Probekörper kaum einen Verlust in der Haftfestigkeit.

Die Möglichkeit mit dem Verfahren gezielt partielle Haftung auf den Bauteilen herzustellen zeigt welches Potenzial sich hiermit bietet. Als Beispiele könnten Tragegriffe, Dichtungen aber auch Behälter realisiert werden. Zukünftig wird es Aufgabe sein, weitere Thermoplaste und haftende Silicone hinsichtlich ihrer Eignung für das Verfahren zu untersuchen. Erste gute Ergebnisse wurden für PC/ABS sowie für Polypropylen erzielt.

6 Literatur

- [1] O. Franssen, H. Bayer, Die Erfolgsgeschichte der Siliconelastomere, GAK Gummi Fasern Kunststoffe 65/7 (2012) 462
- [2] B. Keck, Transparente Vielfalt – LSR-Spritzgießen erschließt breites Anwendungsspektrum, KGK 67/10 (2014) 14
- [3] C. Baumgart, B. Höll, T. Neumeyer, V. Altstädt, Ein ungleiches Paar hält zusammen, Kunststoffe 107/8 (2016) 104
- [4] M. Lake, Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung, Hanser, München, 2009
- [5] C. Dölle, Licht als Werkzeug – Einsatz von Vakuum-UV-Excimerstrahlung zur Aktivierung von Polymeren, AiF-Schlussbericht IFAM Bremen, 2012
- [6] M. Hartung, R.-U. Giesen, UV light – the ideal pretreatment method for LSR-thermoplastic composites, Silicone Elastomers World Summit, Köln, 2016
- [7] R.-U. Giesen, M. Hartung, A. Ruppel, H.-P. Heim, Hart-Weich-Verbunde aus LSR und UV-Licht-aktivierten Polycarbonaten, SKZ-Fachtagung Siliconelastomere, Würzburg, 2017