

Entstehung und Untersuchung eines interpenetrierenden Polymernetzwerks aus Polyharnstoff und Silikonkautschuk beim Vakuumgießverfahren

M. Wortmann, A. Heide, B. Brockhagen, B. Hüsgen

Fachhochschule Bielefeld, Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik

martin.wortmann@fh-bielefeld.de

N. Frese, A. Götzhäuser

Universität Bielefeld, Fakultät für Physik

O. Strube, E. Moritzer

Universität Paderborn, Fakultät für Maschinenbau und Department Chemie

Abstract

Der Einsatz von Silikon-Gießwerkzeugen im Vakuumgießverfahren zur Replikation von dreidimensionalen Prototypen-Bauteilen aus Polyurethan ist Stand der Technik. Mit diesem Verfahren soll zukünftig in der Kunststoffverarbeitung die Lücke zwischen sehr geringen Stückzahlen (Rapid Prototyping) und sehr großen Stückzahlen (Spritzgießen) geschlossen werden. Die Entwicklung eines vielseitigen, wirtschaftlichen Kleinserienverfahrens birgt für die Zukunft der Kunststoffverarbeitung und den alltäglichen Umgang mit Kunststoffprodukten enorme Vorteile.

Beim Vakuumgießen wird mit Hilfe eines Urmodells eine Gießform aus Silikon aufgebaut. Diese wird dann mit einem Polyurethanharz gefüllt, welches anschließend durch Polyaddition reagiert und erstarrt. Zur Entformung des Bauteils wird das Werkzeug geöffnet und das Bauteil entnommen. Für den potentiellen Einsatz des Verfahrens in der Kleinserienproduktion entscheidet die maximal erzielbare Ausbringungsmenge der Werkzeuge über die Wirtschaftlichkeit. Nach aktuellem Stand der Technik versagen die Werkzeuge jedoch durch Alterung des Silikons schon nach wenigen Gießvorgängen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Alterung der Werkzeuge durch die Diffusion einer Polyurethanharz-Komponente bedingt ist. Beim Gießprozess migriert Isocyanat in die Silikonoberfläche und reagiert dort mit Restfeuchtigkeit zu Harnstoffderivaten, was schnell zu einer Verhärtung der Silikonmatrix und zum Versagen des Werkzeugs führt.

Der Vortrag beschreibt die chemischen und physikalischen Mechanismen des Diffusions- und Alterungsprozesses. Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) sowie spektroskopischen Verfahren wie Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) und Infrarot-Spektroskopie (FTIR) konnte die Harnstoffbildung innerhalb der Silikonmatrix nachgewiesen werden. Der Einsatz eines Helium-Ionen-Mikroskops (HIM) ermöglichte die Visualisierung eines bei der Alterung entstehenden interpenetrierenden Polymernetzwerks (IPN) aus Polyurethan und Silikon.

1 Einleitung

Die Verwendung von Silikon-Gießwerkzeugen für das Vakuumgießverfahren von Polyurethan (PUR) ist ein weit verbreitetes, industrielles Verfahren zur Replikation von Prototypen-Bauteilen. Basierend auf einem sogenannten Urmodell, welches üblicherweise durch einen Rapid-Prototyping-Prozess wie Stereolithographie (SLA) oder Selektives Lasersintern (SLS) erzeugt wird, wird eine Negativform aus einem zwei-komponentigen Silikon-Elastomer erzeugt. Das Gießwerkzeug wird dann verwendet, um das Urmodell mit PUR-Harzen in einer Vakuumkammer zu replizieren [1]. Der allgemeine Produktionszyklus ist in Abbildung 1 dargestellt.

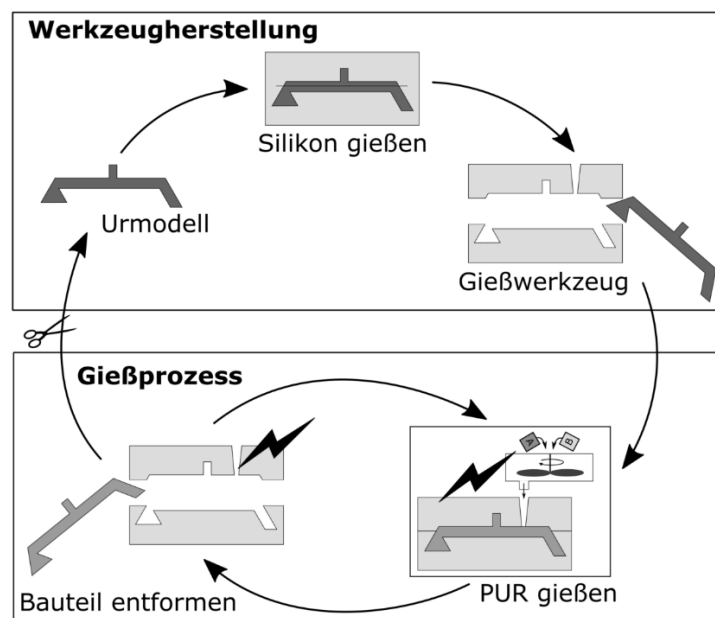


Abb. 1: Schematische Darstellung des Prozessablaufs beim Vakuumgießen.

Aufgrund der hohen Elastizität des Silikons sind der Geometrie des zu replizierenden Produkts kaum Grenzen gesetzt. Es ist möglich, eine hohe Oberflächenqualität und filigrane Strukturen mit außerordentlicher Genauigkeit, auch mit Hinterschneidungen

herzustellen. Die Vielfalt an Isocyanat- und Polyolverbindungen ermöglicht eine Vielzahl möglicher Materialeigenschaften, wobei diese mit vielen thermoplastischen Kunststoffen vergleichbar oder ihnen sogar überlegen sind [2]. Daher sind die resultierenden Prototypen häufig bereits für den Einsatz in der Serienproduktion geeignet. Obwohl das Verfahren weitgehend für die Replikation von Prototypen verwendet wird, wird es selten für eine umfangreiche Verwendung in der Kleinserienproduktion in Betracht gezogen. Damit könnte in der Kunststoffverarbeitung die Lücke zwischen sehr kleinen (Rapid Prototyping) und sehr großen Stückzahlen (Spritzguss) eines Tages geschlossen werden. Die Entwicklung eines vielseitigen, wirtschaftlichen Kleinserienverfahrens bietet aufgrund steigender Produktvielfalt und Erschwinglichkeit enorme Vorteile für die Zukunft der Kunststoffverarbeitung und den alltäglichen Umgang mit Kunststoffprodukten. Für eine mögliche Anwendung des Vakuumgießverfahrens in der Kleinserienfertigung ist die Leistung der Formen entscheidend für die Wirtschaftlichkeit.

Aufgrund der Alterung des Silikons ist die Anzahl der Produktionszyklen pro Form abhängig von den verwendeten Materialien und unterschiedlichen Prozessparametern auf 5 bis 30 begrenzt [3]. Die Alterung wird durch eine Farbänderung, eine Oberflächenhärtung und eine erhöhte Haftung zwischen der Kavitätsoberfläche und dem Gießling deutlich. Diese Alterungseffekte werden von Zyklus zu Zyklus intensiviert, bis irgendwann beim Entformen des Gießlings Teile der Kavitätsoberfläche herausgerissen werden.

In früheren Veröffentlichungen wurde die Ablagerung der Isocyanatkomponente im Silikonnetzwerk als Ursache für das Alterungsproblem identifiziert [4–5]. Während des Gießprozesses diffundiert das Isocyanat in die Kavitätsoberfläche und reagiert mit Restfeuchte im Silikon zu Harnstoffderivaten, was schnell zur Aushärtung der Silikonmatrix und schließlich zum Versagen des Werkzeugs führt. Die Reaktion zu Polyharnstoff wurde mittels Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) nachgewiesen, und die quantitative Verteilung des Polyharnstoffs wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) bestimmt [5]. Weiterhin wurden oberflächenbedingte Alterungseffekte, die zur Adhäsion des Gießlings an der Kavitätsoberfläche führten, mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht [4]. Die Bildung eines Interpenetrierenden Polymernetzwerks (IPN) aus Polyharnstoff und Polydimethylsiloxan (PDMS) wurde schließlich mittels Heliumionenmikroskopie (HIM) sichtbar gemacht.

2 Experimentelles

Für alle Experimente wurde das PUR PX226 von Axson Technologies verwendet. Bei dem verwendeten Isocyanat handelt es sich um ein Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI). Für die Herstellung der Silikonproben wurde ALPA SIL TRANS ÖLEND von CHT/BEZEMA verwendet. Hierbei handelt es sich um ein vernetztes Polydimethylsiloxan (PDMS). Für Belastungstests wurden 2 g reines Isocyanat für 5 h bei 70 °C ausschließlich auf der oberen Seite einer an Luft vernetzten, runden Silikonprobe aufgebracht. Um die Massekonzentration des MDI bzw. Polyharnstoff im Silikon zu ermitteln, wurden mit Hilfe der TGA die Masseabnahmen von kontaminiertem Silikon mit den Masseabnahmen von Referenz-Silikonproben verglichen (bis 800 °C in Stickstoff mit 20 °C/min; bis 900 °C in synthetischer Luft mit gleicher Rampe). TGA-Messungen an herausgelösten Polyharnstoffproben wurden mit gleichen Einstellungen durchgeführt. Die Extraktion des Polyharnstoffs aus dem kontaminierten Silikon erfolgt mit Aceton über 24 h im Ultraschallbad; anschließend wurde die Proben aus dem Aceton herausgefiltert, getrocknet und komprimiert. FTIR-Messungen wurden 32x im Transmissionsmodus an Kaliumbromidpresslingen von 400 mg mit 3 mg des herausgelösten Extrakts durchgeführt. Das XPS-Spektrum wurde bei 10^{-9} mbar mit monochromatischer Al-K α -Strahlung und einem Emissionswinkel von 20 °C ermittelt. Für die Visualisierung des IPN kamen das HIM Orion Plus von Carl Zeiss mit einer Beschleunigungsspannung von 35 kV und einem Strom von 0.4 pA sowie eine Elektronen-Floodgun zum Einsatz. Des Weiteren wurde hierzu ein Rasterkraftmikroskop FlexAFM von Nanosurf im Phase-Contrast-Modus eingesetzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Ausgangskomponenten des Polyurethans – Isocyanat und Polyol – liegen im Gießwerkzeug bis zur vollständigen Vernetzung in reaktiver, noch fließfähiger Form vor. Durch Kontamination des Silikons mit den einzelnen Komponenten konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass das Silikon ausschließlich Isocyanat aufnimmt. Der Alterung des Silikons beim Vakuumgießen liegt somit ein Diffusionsprozess der unvernnetzten Isocyanat-Komponente zugrunde. TGA-Messungen des kontaminierten Silikons ermöglichten, wie in Abbildung 2 zu sehen ist, die orts aufgelösten Massekonzentrationen des eindiffundierten MDI [5].

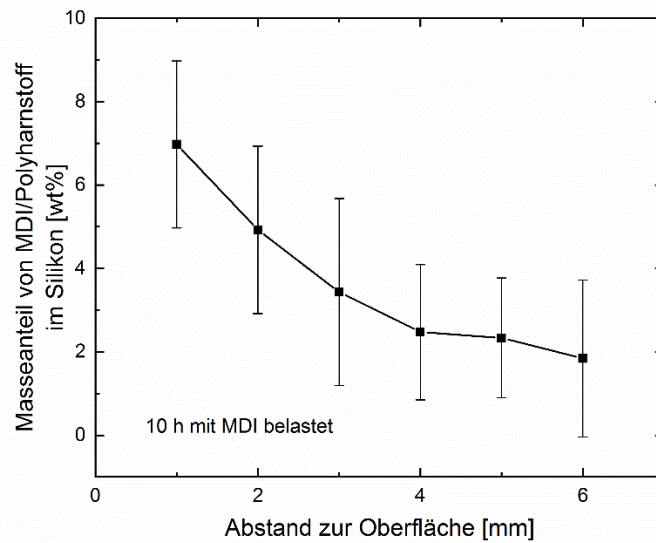


Abb. 2: Verlauf der Isocyanatkonzentration im Silikon über dem Abstand zur Oberfläche nach 10 Stunden im direkten Kontakt zu reinem MDI bei 70 °C, aus [5].

Da die Anreicherung des Silikons mit MDI zu einer Erhöhung der gemessenen Shore-A-Härte führt, wurde bereits vermutet, dass es im oder mit dem Silikon zu einer chemischen Reaktion kommt. Obwohl Silikon für seinen hydrophoben Charakter bekannt ist, haben gravimetrische Messungen gezeigt, dass das Silikon bis zu 0,07 % Wasser aufnehmen und durch Trocknung bis zu 0,2 % Wasser abgeben kann (siehe Abbildung 3). Hieran lässt sich erkennen, dass im Silikon bereits im Ausgangszustand Feuchtigkeit enthalten ist. Somit liegt die Vermutung nahe, dass das MDI in der Silikonmatrix mit eingelagerter Feuchtigkeit zu Harnstoffderivaten reagiert.

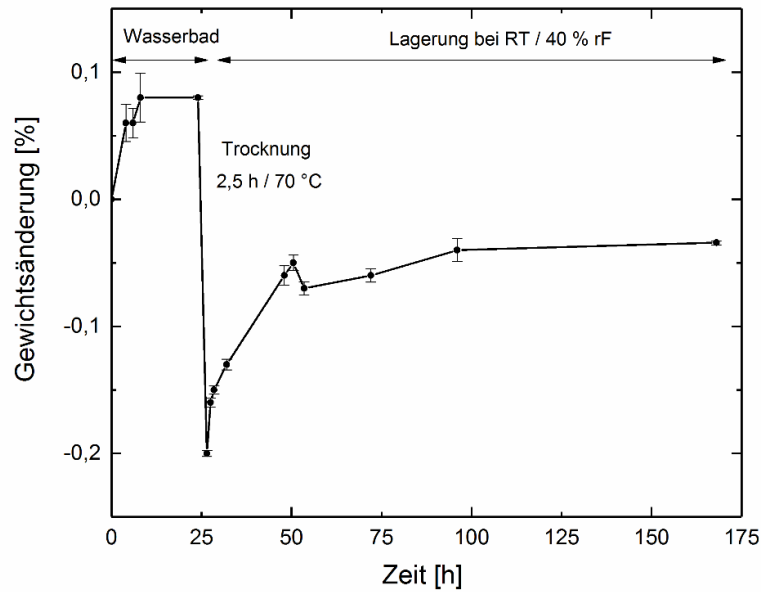


Abb. 3: Verlauf der Wasserabsorption und -desorption durch Wasserbadlagerung (24 h, 50°C), Trocknung (2,5 h, 70°C) und Lagerung in Normalatmosphäre (140 h), aus [6].

In [7] konnte bereits gezeigt werden, dass sich mit Hilfe von Lösungsmitteln – in diesem Fall Aceton – niedermolekulare Bestandteile des eindiffundierten MDI aus der Oberfläche herauslösen lassen. Dass es sich bei dem herausgelösten Extrakt tatsächlich um Harnstoffderivate handelt, wurde durch einen Vergleich mit einer Polyharnstoffprobe aus Wasser und MDI nachgewiesen. Hierzu wurden, wie in Abbildung 4 zu sehen ist, TGA, XPS- und FTIR-Messungen eingesetzt [5].

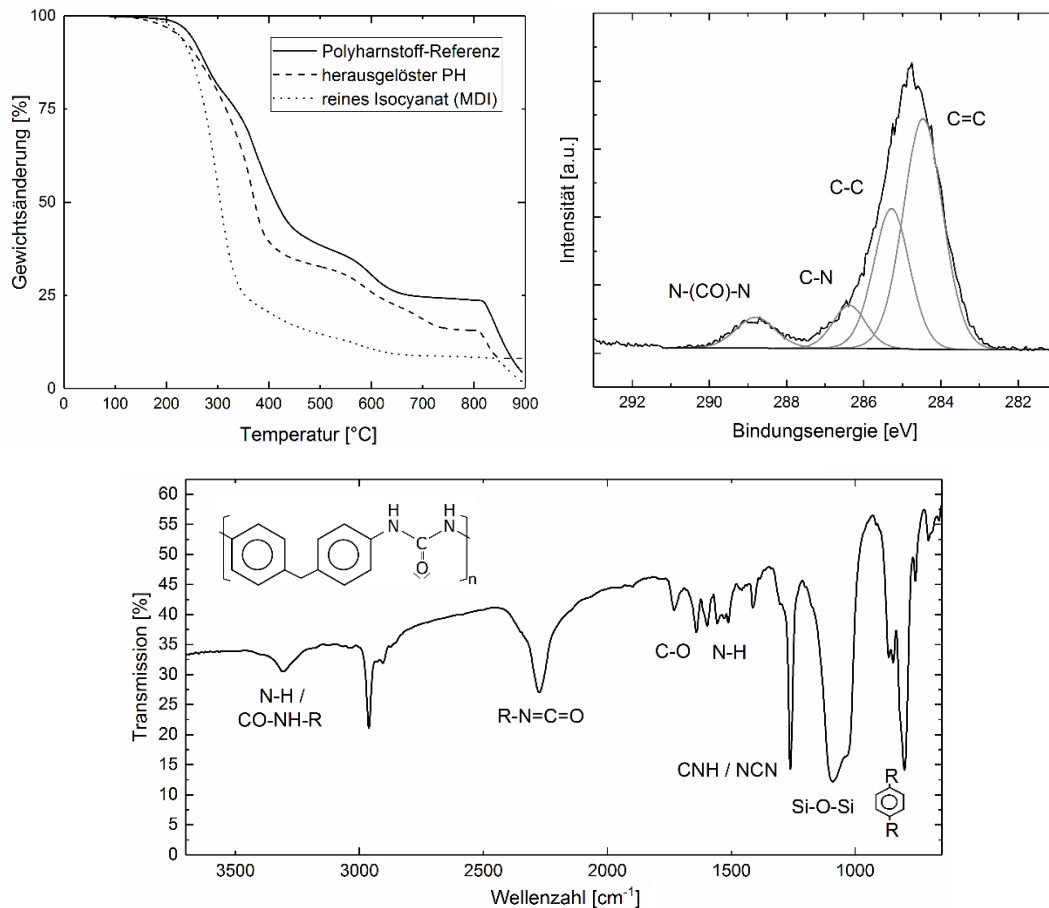


Abb. 4: TGA- (links), XPS- (rechts) und FTIR-Messung (unten) von aus PDMS herausgelöstem Polyharnstoff, aus [5,6].

Die Unterschiede in den TGA-Messkurven sowie der Si-O-Si-Peak im FTIR-Spektrum lassen sich dadurch erklären, dass mit Hilfe des Acetons nicht nur Polyharnstoff, sondern auch freies Silikonöl aus den Silikonproben herausgelöst wurde. Anhand des R- N=C=O-Peaks lässt sich erkennen, dass ein Teil des herausgelösten Extrakts noch nicht reagierte Isocyanatgruppen aufweist.

Da sich mit Hilfe des Lösungsmittels das Silikon nicht vollständig auswaschen lässt, ist davon auszugehen, dass nur niedermolekulare Bestandteile herausgelöst wurden, wobei vollständige Harnstoff-Polymere in der Silikonmatrix verbleiben. Da während der Migration des MDI durch das Silikon das Molekulargewicht durch die Polymerisationsreaktion zunimmt, erhöht sich im gleichen Maße der Teilchenstromwiderstand gegen das wachsende Harnstoffpolymer. Kommt die Migration vollständig zum Erliegen, bildet der entstandene Polyharnstoff mit der PDMS-Matrix ein sog. interpenetrierendes Polymernetzwerk. Dass der Diffusionsprozess hierdurch beendet und gewissermaßen irre-

versibel ist, wurde u.a. dadurch bestätigt, dass eine nachträgliche Erwärmung des Silikons auch über längere Zeiträume nicht zur Homogenisierung der Harnstoffkonzentration über dem Probenquerschnitt geführt hat. Mit Hilfe eines Helium-Ionen-Mikroskops und eines Rasterkraftmikroskops wurde der äußere Rand des IPN sichtbar gemacht. Abbildung 5 und 6 zeigen hierzu den Vergleich einer unbelasteten mit einer MDI-kontaminierten Silikonprobe.

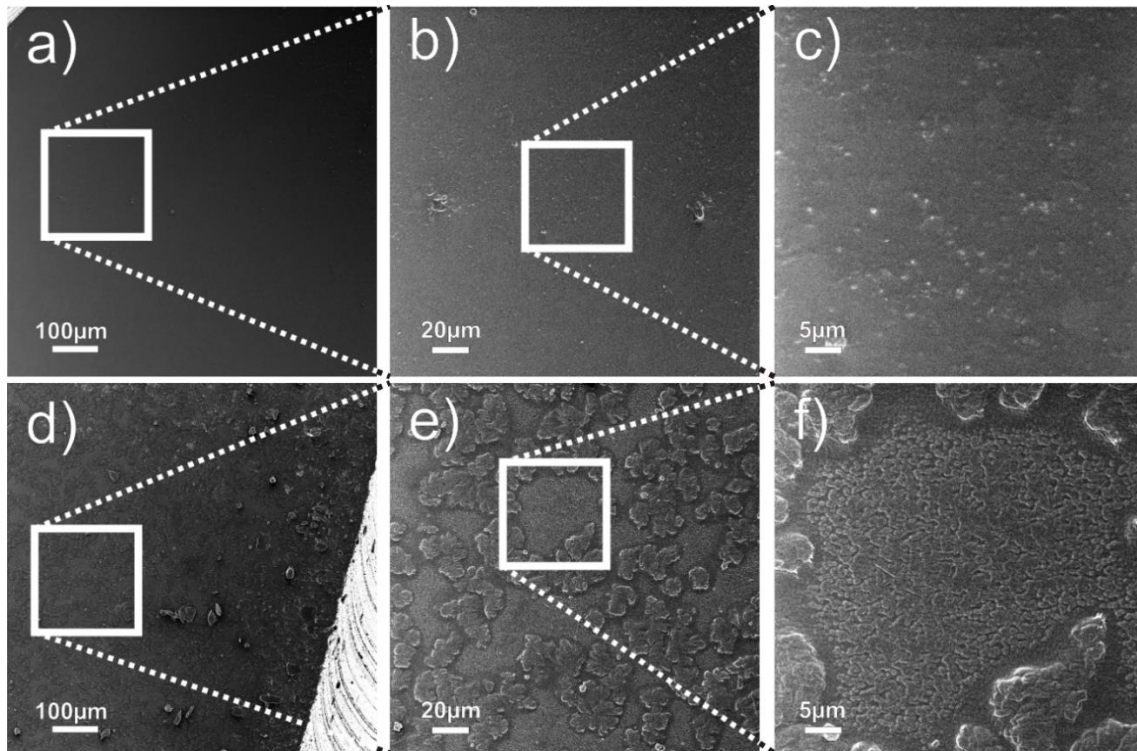


Abb. 5: Abbildung einer frischen (a-c) und einer 12 h bei 70°C mit MDI kontaminierten Silikonoberfläche (d-f) mit Hilfe eines Helium-Ionen-Mikroskops.

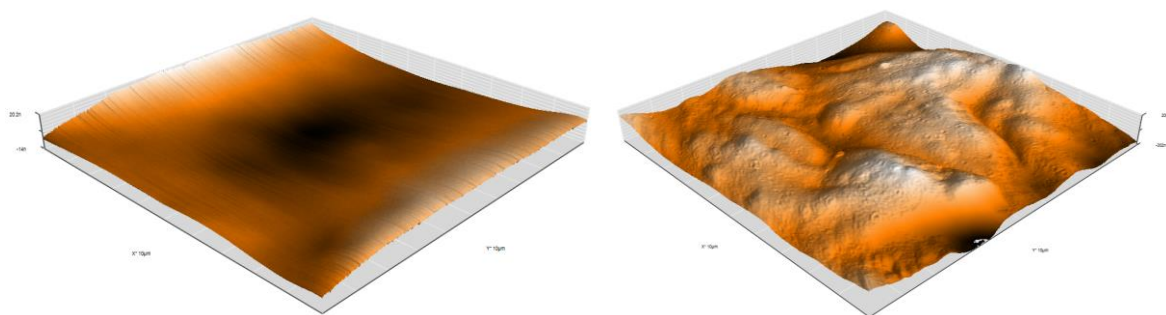


Abb. 6: Abbildung einer frischen (links) und einer 12 h bei 70°C mit MDI kontaminierten Silikonoberfläche (rechts) mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (10x10x0,5 µm).

4 Zusammenfassung

Es hat sich gezeigt, dass die Alterung der Gießwerkzeuge das Ergebnis eines Diffusionsprozesses der Isocyanat-Komponente des PUR-Gießharzes ist. Durch Messung des Feuchtigkeitsgehalts im PDMS wurde gezeigt, dass das Isocyanat in der PDMS-Matrix selbst in Abwesenheit der Polyol-Komponente mit eingelagertem Wasser polymerisieren kann. Die Bildung von Polyharnstoff aus Wasser und Isocyanat konnte bestätigt werden, indem niedermolekulare Polyharnstoffbestandteile aus kontaminiertem PDMS mit Aceton extrahiert und anschließend mit Hilfe von TGA, XPS- und FTIR-Messungen analysiert wurden. Das resultierende interpenetrierende Polymernetzwerk von PDMS und Polyharnstoff wurde schließlich erstmals durch Helium-Ionen-Mikroskopie sichtbar gemacht. Diese Befunde liefern eine Erklärung für alle auftretenden Alterungseffekte und damit eine vollständige Beschreibung der zugrundeliegenden chemischen und physikalischen Mechanismen. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse werden derzeit Methoden entwickelt, um die Diffusion von Isocyanat zu reduzieren bzw. vollständig zu unterbinden.

Ein Lösungsansatz, der aktuell verfolgt wird, ist die Beschichtung des Silikons mit Carbon-Nanomembranen (CNM) und Atomlagenabscheidung (ALD), wobei CNM, wie bereits nachgewiesen werden konnte, eine effiziente Diffusionsbarriere für viele molekulare Substanzen darstellen [8].

Literatur

- [1] Designing Products. In: Rosato, Dominick V.; Schott, Nick R.; Rosato, Marlene G., eds.: *Plastics Institute of America Plastics Engineering, Manufacturing & Data Handbook*, Vol. 2, Springer Science & Business Media, 2001, Kapitel 4, S. 1426.
- [2] Synthene. *Rapid prototyping resins*, Corporate pamphlet; Synthene: Pont-Sainte-Maxence, France, 2012.
- [3] Manufacturing Engineering. In: Grote, K.-H.; Antonsson, E. K., eds.: *Springer handbook of mechanical engineering*, Vol. 10, Springer Science & Business Media, 2009, Kapitel 7.7.1, S. 762.
- [4] Strube, O. I.; Briesenick, D.; Brikmann, J.; Hüsgen, B.: Examination of the Aging Effects of Silicone Molds During Vacuum Casting Processes via Scanning Electron Microscopy, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, 54 (2015), S. 494-498, doi: 10.1080/03602559.2017.1410838.

- [5] Wortmann, M.; Frese, N.; Heide, A.; Brikmann, J.; Strube, O.; Dalpke, R.; Gölzhäuser, A.; Moritzer, E.; Hüsgen, B.: Examination of Interpenetrating Polymer Networks of Polyurea in Silicone Molds Arising During Vacuum Casting Processes, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 57 (2017) 15, S. 1524-1529, doi: 10.1080/03602559.2017.1410838.
- [6] Wortmann, M.; Frese, N.; Heide, A.; Strube, O.; Gölzhäuser, A.; Moritzer, E.; Hüsgen, B.: Untersuchung der Alterungsmechanismen von Silikon-Gießwerkzeugen beim Vakuumgießen, *Ingenieur Spiegel - Maschinenbau*, 2017, Ausgabe 3, 52-54.
- [7] Strube, O. I.; Brikmann, J.; Hüsgen, B. Enhancement of the Long Life Cycle of Silicone Molds for Vacuum Casting Processes, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, 53 (2014), S. 1327-1332, doi: 10.1080/03602559.2014.886123
- [8] Yang, Y.; Dementyev, P.; Biere, N.; Emmrich, D.; Stohmann, P.; Korzetz, R.; Zhang, X.; Beyer, A.; Koch, S.; Anselmetti, D.; Gölzhäuser, A. Rapid Water Permeation Through Carbon Nanomembranes with Sub-Nanometer Channels, *ACS Nano* 12 (2018) 5, S. 4695-4701, doi: 10.1021/acsnano.8b01266.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert [Förderkennzeichen: ZF4036101RU5].

Autorenanschriften

Martin Wortmann, M.Sc.

Fachhochschule Bielefeld

Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik

Interaktion 1

33619 Bielefeld

Telefon: +49.521.106-7234

E-Mail: martin.wortmann@fh-bielefeld.de