

Header:

LSR-Schaum

Ü

LSR-Schaum hergestellt im Spritzgießverfahren

Abstract für Inhaltsverzeichnis (max 450 Zeichen)

In diesem Beitrag wird die Wirkung expandierbarer thermoplastischer Mikrosphären als Treibmittel in Flüssigsilicon veranschaulicht. Sie können die Dichte der Vulkanisate deutlich verringern und so in der Anwendung zu Materialeinsparungen führen und das Isolationsverhalten gegen Wärme und Kälte sowie die Schwimmfähigkeit positiv beeinflussen.

R.-U. Giesen, M. Hartung, S. Marl, H.-P. Heim

SAD:

Dr.-Ing. Ralf-Urs Giesen
giesen@uni-kassel.de

Michael Hartung, M. Sc.

Svenja Marl, M. Sc.

Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Heim

Institut für Werkstofftechnik-Fachgebiet Kunststofftechnik, Universität Kassel, Kassel
www.unipace.de

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

Abstract

Flüssigsilicon (Liquid Silicone Rubber, LSR) wird vorwiegend im Spritzguss verarbeitet, weil sich das Material aufgrund seiner geringen Viskosität bei der Verarbeitung besonders gut dafür eignet. Die Dichte des Vulkanisats beträgt etwa $1,1 \text{ g/cm}^3$. Mithilfe geschäumter Silicone können Dichtereduzierungen auf $0,5 \text{ g/cm}^3$ bis $1,0 \text{ g/cm}^3$ erzielt werden. Dadurch sinkt der Materialbedarf und folglich auch der Preis. Außerdem können das Isolationsverhalten gegen Wärme und Kälte sowie die Schwimmfähigkeit positiv beeinflusst werden. Die Schwimmfähigkeit ist entscheidend für Trennprozesse im Bereich des Recyclings von Materialien. In diesem Beitrag soll die positive Wirkung sogenannter expandierbarer thermoplastischer Mikrosphären als Treibmittel in LSR veranschaulicht werden.

1 Einleitung

In der Kunststoffverarbeitung gewinnt die Verarbeitung von Festsiliconen (High Consistency Rubber, HCR) und Flüssigsiliconen (Liquid Silicone Rubber, LSR) immer mehr Bedeutung. In der Medizintechnik wird dem LSR wegen seiner guten Verarbeitbarkeit und seiner physiologischen Unbedenklichkeit der Vorzug gegenüber anderen Elastomeren gegeben. Im Automobilbau werden Silicone gerne wegen ihren idealen elastischen Eigenschaften im Temperaturbereich zwischen -50 °C bis $+200\text{ °C}$ eingesetzt. Ein weiterer stark wachsender Markt für Silicone ist im Bereich der Consumerelektronik zu erwarten, da sie hervorragende Dämpfungs- und Haptikeigenschaften besitzen. Ebenfalls werden Silicone gerne in sanitären Anwendungen (z. B. Duschbrausen) eingesetzt, denn sie haben ideale Dichtungseigenschaften und sind leicht von Kalk zu befreien. Für all diese erwähnten Anwendungsfelder eignen sich auch, oder gerade besonders, geschäumte Siliconformteile, um Bauteile günstiger und leichter zu gestalten. Durch die Schaumstruktur wird zudem die Kompressibilität verbessert, was sich insbesondere hinsichtlich einer gleichmäßigeren Flächenpressung für Dichtungsanwendungen positiv auswirken kann.

Geschäumte Kunststoffe finden schon seit Jahrzehnten Anwendung in vielen Bereichen. Das wohl bekannteste Material ist geschäumtes Polystyrol, auch bekannt als Styropor. Dieses wird vor allem als Isolations- und Verpackungsmaterial eingesetzt. Auch technische Kunststoffe, wie z. B. Polyamid, werden zunehmend geschäumt und vor allem im Bereich des Fahrzeugbaus eingesetzt. Hier steht neben der Gewichtseinsparung der Bauteile ein positiver Effekt bei der Spritzgießverarbeitung hinsichtlich der Formfüllung und Vermeidung von Eigenspannungen im Vordergrund. Geschäumte Bauteile für technische Anwendungen werden vorwiegend im Spritzguss- sowie im Extrusionsverfahren hergestellt. Beispiele hierfür sind Instrumententafelträger, Lüftergehäuse, Kunststoffpalletten und Rohrisolierungen [1, 2].

Verfahren, um Siliconkautschuke (hier vor allem HCR, aber auch LSR) zu schäumen [3], sind die auch aus dem Bereich der Thermoplaste bekannten Prozesse des physikalischen und chemischen Schäumens [4]. Für das chemische Schäumen braucht man u. a. organische oder anorganische Verbindungen, die dem Silicon zugegeben werden. Durch den Vulkanisationsprozess entstehen bei höheren Temperaturen daraus z. B. Stickstoff und Kohlenstoffoxide, die wiederum frei werden und expandieren und dabei Schaumstrukturen bilden [5]. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode ist, dass durch Degradierung bei der Schaumherstellung giftige Stoffe entstehen können, die dann freigesetzt werden. Eine Schwierigkeit beim chemischen Schäumen ist das Zusammenspiel der Vulkanisationsgeschwindigkeit mit dem Expansionsverhalten des Treibmittels. Beim physikalischen Schäumen werden der Thermoplastschmelze im Spritzgießaggregat unter hohem Druck Gase wie Stickstoff oder Kohlendioxid zugeführt. Es gibt aber auch ein Verfahren bei dem das Granulat vorab im Autoklaven mit Gas, auch hier meist Stickstoff und Kohlendioxid, beladen wird [6]. Wird die mit Gas beladene Schmelze in eine leere Kavität geleitet, kommt es zu einem Druckabfall. Das Gas expandiert und bildet so die Poren im Schaum. Anfang der 2000er Jahre wurden erste Versuche mit physikalischen Schäumverfahren auch beim Siliconspritzgießen durchgeführt [7]. Es zeigten sich negative Auswirkungen bei der Prozessführung. Eine reproduzierbare

Herstellung von Bauteilen ist bisher nicht möglich. Dies führte insgesamt dazu, dass sich der Prozess nicht am Markt etablieren konnte [8].

Die Idee mittels expandierbaren thermoplastischen Mikrosphären Siliconkautschuke im Spritzgießprozess zu schäumen kann hier Abhilfe leisten. Die verwendeten Mikrosphären bestehen aus einer thermoplastischen Hülle, die mit einem Treibgas (z. B. Isopentan) gefüllt sind. Die Mikrosphären werden dem Silicon vor der Verarbeitung mit Gewichtsanteilen von bis zu 5 % beigemischt. Bei der Verarbeitung im Spritzgießprozess expandieren die Mikrosphären in der Werkzeugkavität erst ab ca. 120°C Werkzeugtemperatur. Die thermoplastische Hülle erweicht und wird flexibel, während das Treibgas thermisch expandiert. Es entstehen somit Poren im Siliconelastomer (Siliconschaum).

2 Experimenteller Teil

2.1 Herstellung der Probekörper

Die Analyse der Siliconschäume erfolgt an spritzgegossenen Zugstäben der Form S2 nach DIN EN ISO 517-1. Zur Herstellung wird eine Babypalst-Spritzgießmaschine vom Typ 6/10P genutzt, die speziell auf die Verarbeitung von Flüssigsiliconkautschuken und kleine Schussgewichte angepasst ist. Die kompakte Spritzgießmaschine verfügt über ein wassertemperiertes Einspritzmodul mit Nadelverschlussdüse sowie elektrische Werkzeugheizungsregelkreise. Die Bereitstellung des Flüssigsiliconkautschuks erfolgt über eine in das Plastifiziermodul eingebrachte 0,5 l Einwegkartusche, welche die Basiskomponenten A und B des LSR sowie den Füllstoff, in diesem Fall die Mikrosphären als Gemisch beinhaltet. Die Bestandteile werden nach Einwaage mithilfe eines Handmixers vermischt, bis eine gleichmäßige Verteilung der Mikrosphären im Rohmaterial vorliegt.

Die Funktionsweise der Dosierung und des Einspritzvorgangs der verwendeten Spritzgießmaschine unterscheidet sich von denen einer klassischen Schnecken-Spritzgießmaschine. Bei der Dosierung baut ein Hydraulikzylinder einen Materialdruck in der Kartusche auf. Über ein federbetätigtes Rückschlagventil fließt das Rohmaterial in Richtung des Spritzkolbens und schiebt diesen bis zum eingestellten Dosierweg zurück. Beim Einspritzvorgang wird das LSR mit definierter Geschwindigkeit und definiertem Einspritzdruck über den Spritzkolben in eine vakuumierte und beheizte Werkzeugkavität eingespritzt, wobei das Rückschlagventil der Dosierung schließt und somit das Zurückfließen in die Kartusche verhindert. Die Kavität des Formteils ist dabei im verwendeten Spritzgießwerkzeug über einen Filmanguss und einen Angusskanal an die Maschinendüse angebunden.

Die Herstellung der S2-Zugstäbe erfolgt bei einer Werkzeugtemperatur von 160 °C und einer Heizzeit von 25 s. Für die Festlegung des benötigten Dosiervolumens des Kompaktbauteiles ohne Treibmittel wurde zuerst eine Füllstudie durchgeführt.

Dieser Wert stellt die Referenz für die Schäumversuche dar. Anschließend werden für steigende Anteile an Mikrosphären ebenfalls Füllstudien durchgeführt, um die minimalen Dosiervolumina respektive die maximale Gewichtsreduktion der Schäume zu erzielen. Zur Einstellung einer definierten Schaumdichte wird das LSR-Dosiervolumen für das geschäumte Bauteil in Abhängigkeit vom Mikrosphärenanteil

bestimmt, indem das Referenzvolumen um den Anteil der expandierten Mikrosphären im geschäumten Bauteil (in Prozent) verringert wird. Dieser Volumenanteil der Poren (expandierte Mikrosphären) stellt gleichzeitig die Gewichtsreduzierung des geschäumten LSR-Bauteils dar (Tab. 1). Ein Vorteil ist hier, dass eine definierte Einstellung des Aufschäumgrades (Verhältnis der Dosiervolumina für die geschäumte Probe zur nicht geschäumten Probe) über das Dosiervolumen möglich ist.

Voraussetzung hierfür ist ein ausreichender Anteil an Treibmittel, damit die Expansion im Werkzeug zu einer vollständigen Füllung der Formteilkavität führt, denn die Expansionsfähigkeit der Mikrosphären ist ab einem bestimmten Punkt beschränkt. Die Herstellung der Schaumbauteile erfolgte mit unterschiedlichen Anteilen an Mikrosphären in Gewichtsprozent und unterschiedlichen Aufschäumgraden bzw. Dosiervolumina, die der **Tabelle 1** zu entnehmen sind.

2.2 Bestimmung der Eigenschaften der Probekörper

Zur Bestimmung der Dichte wird das Dichtebestimmungsset YDK03 der Firma Sartorius verwendet, wobei als Prüfmedium entmineralisiertes Wasser zum Einsatz kommt. Bei Proben mit einer Dichte $> 1 \text{ g/cm}^3$ wird der Tauchkorb und bei Proben mit einer Dichte $< 1 \text{ g/cm}^3$ das Tauchsieb verwendet.

Die Bestimmung der Reißfestigkeit erfolgt nach DIN 53504 an einer Universal-Zugprüfmaschine mit der Bezeichnung Inspekt Table blue des Herstellers Hegewald & Peschke, Meß- und Prüftechnik GmbH. Die Maschinenkonfiguration umfasst einen Kraftmessaufnehmer zur Bestimmung der Spannungen mit einer maximalen Kraft von 500N sowie einen berührenden Langweg-Messaufnehmer mit der Bezeichnung MFE 910-SA zur Bestimmung der Dehnungen.

Um die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, wird das LFA 467 HyperFlash der Firma Netzsch verwendet. Hierfür werden runde Proben aus den Schultern des Zugprüfstabs ausgestanzt und dünn mit Graphit beschichtet. Gemessen wird die thermische Leitfähigkeit indem die Probenunterseite durch einen Lichtstrahl erhitzt wird und ein IR-Detektor den Temperaturanstieg an der Probenoberseite misst. Die Wärmeleitfähigkeit wird anschließend über die thermische Leitfähigkeit, die Dichte und die Wärmekapazität direkt in der Software berechnet.

2.3 Verwendete Materialien

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Flüssigsiliconkautschuk handelt es sich um das Dow Corning QP1-30 Liquid Silicone Rubber. Dies ist ein platinkatalysierter, zweikomponentiger, heißtemperaturvernetzender Siliconkautschuk, der für die Medizinbranche zugelassen ist. Er zeichnet sich durch eine hohe Reißdehnung und eine niedrige Shore-Härte aus.

Als Treibmittel wurden die expandierbaren, thermoplastischen Mikrosphären Unicell MS 140 DS der Tramaco GmbH verwendet. Diese besitzen eine niedrige Expansionstemperatur (ca. $90 \text{ }^\circ\text{C}$) und eine Korngröße von ca. $20 \text{ }\mu\text{m}$ (nicht expandiert). Mikrosphären sind Hohlkugeln, deren Hüllen aus einem Copolymer aus

Acrylnitril und Methylmethacrylat besteht und mit Isopentan gefüllt sind. Bei diesen Untersuchungen werden Anteile zwischen 0,5 Gew.-% und 3,0 Gew.-% an Mikrosphären im unvernetzten LSR eingesetzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Studie zeigen die Zusammenhänge zwischen der eingestellten Dichtereduktion und den mechanischen Eigenschaften sowie der Wärmeleitfähigkeit. Die Dichte des ungeschäumten QP1-30 beträgt $1,115 \text{ g/cm}^3$ und wird hier durch den Einsatz von 3 Gew.-% Mikrosphären um 29 % auf $0,796 \text{ g/cm}^3$ reduziert (**Abb. 1**). Dies entspricht auch dem Aufschäumgrad.

Durch die Expansion der Mikrosphären nimmt die effektive Querschnittsfläche ab, wodurch auch die Reißfestigkeit reduziert wird (**Abb. 2**). Dabei sinkt bei einer Dichtereduktion von 29 % (3 Gew.-% Mikrosphären) die Reißfestigkeit von 8,5 MPa auf 3,4 MPa. Dies entspricht einer Abnahme von 60%. Wird dazu die spezifische Reißfestigkeit (**Abb. 3**), die aus dem Quotienten der Reißfestigkeit und der Dichte berechnet wird, näher betrachtet, kann ebenfalls eine Abnahme beobachtet werden. Für den Aufschäumgrad mit 3 Gew.-% ($4,2 \text{ N}\cdot\text{m/g}$) liegt die Reduzierung bei 45 % im Vergleich zum kompakten LSR ($7,6 \text{ N}\cdot\text{m/g}$).

Ebenfalls nimmt die Bruchdehnung mit steigendem Anteil an Mikrosphären ab (**Abb. 4**). Diese sinkt von 742 % beim ungeschäumten QP1-30 auf 634 % bei 3 Gew.-% Mikrosphären. Dies entspricht einer Abnahme von 15 % und kann wiederum mit der Abnahme der effektiven Grenzflächen bei steigendem Füllstoffanteil und der fehlenden Adhäsion zwischen LSR-Matrix und Mikrosphären erklärt werden.

Durch den Zugversuch wird die Spannung bei 100 % Dehnung ermittelt. Diese nimmt mit steigendem Füllstoffanteil zu (**Abb. 5**). Da das Hüllenmaterial der Mikrosphären eine höhere Härte besitzt, wird mehr Kraft benötigt um die Mikrosphären zu deformieren und die gleiche Dehnung zu erreichen.

Wie in **Abbildung 6** dargestellt, nimmt die Wärmeleitfähigkeit beim geschäumten LSR mit steigendem Anteil an Mikrosphären ab. Das kompakte Material besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von $0,209 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Mit 3 Gew.-% Mikrosphären wurde eine Wärmeleitfähigkeit von $0,126 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ermittelt. Dies entspricht einer Reduktion von 40 %.

Im Spritzgießprozess lassen sich funktionale Bauteile, wie Stopfen kontinuierlich herstellen. Bei dem in **Abbildung 7** gezeigten Stopfen handelt es sich um ein spritzgegossenes Bauteil aus LSR mit 2 Gew.-% Anteil an Mikrosphären. Im Prozess wird das LSR mit einer niedrigen Temperatur ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) vulkanisiert, wodurch die Mikrosphären eine längere Zeit zum Expandieren haben. Die Dichte der produzierten Bauteile liegt unter 1 g/cm^3 wodurch sie schwimmfähig sind. **Abbildung 7** zeigt sowohl die Stopfen, wie auch die Porenstruktur im Bauteil.

4 Fazit und Ausblick

Die Untersuchungen zeigen, dass leichte geschäumte Spritzgießteile aus LSR mit dem Spritzgussverfahren hergestellt werden können. Mit der hier gezeigten Materialkombination sind Dichtereduktionen von bis zu 30 % möglich. Die mechanischen Kennwerte wie Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Wärmeleitfähigkeit sinken wie erwartet. Betrachtet man die Kennwerte dichtebezogen, so zeigt sich ebenfalls eine Abnahme. Für die Anwendung ist entscheidend, welche Dichtereduktion wirklich benötigt wird. Will man z. B. ein schwimmendes Bauteil produzieren, so reicht eine Reduktion von ca. 10 % und die mechanischen Kennwerte bleiben in einem akzeptablen Bereich. Da der Preis pro kg Mikrosphären ähnlich ist, wie der Preis pro kg LSR können somit Materialkosten bis zu 30% eingespart werden.

Des Weiteren wird gezeigt, dass funktionale Bauteile, wie Stopfen kontinuierlich im Spritzgießprozess hergestellt werden können. Hier wird in Zukunft die Dosierfähigkeit über die Farblinie von Dosieranlagen getestet. Erste Versuche zeigen eine grundsätzliche Machbarkeit. Des Weiteren sollen weitere Produkte abgemustert werden, auch für mehrkavitätige Werkzeuge. Das hier vorgestellte Schäumverfahren wird in Zusammenarbeit mit CHT Germany GmbH auf dem Messestand der Christmann Kunststofftechnik GmbH (Babyplast) auf der K 2019, in Halle 13 am Stand A44 zu sehen sein.

5 Literatur

- [1] Schwachulla, T.: Schäume sind keine Träume, K-Magazin 04 2018.
- [2] Stöcker, M.: Leichte Leere, Scope 07 2012, <https://www.scope-online.de/zulieferer/mucell-spritzgussteile/leichte-leere.htm>, zuletzt aufgerufen am 4.7.2019
- [3] Häuser, T.: Herstellung von physikalisch geschäumten Flüssigsiliconbauteilen im Spritzgießprozess, Verlagsgruppe Mainz GmbH, Aachen, 2011.
- [4] Gruber, M.: Alt bekannt und doch innovativ, Plastverarbeiter 01 2005.
- [5] Harper, J.R.; Baumann, T.M.; Klempner, D.: Silicone Foams. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology, Hanser-Verlag, München, 1991.
- [6] Gaub, H.: Schäumen mit geringem Faserbruch, Kunststoffe, 02 2016.
- [7] Habibi-Haini, S.; Schlummer, C.; Schmid, R.; Virlogeux, F.: Geschäumtes Flüssigsilicon eröffnet neue Wege, Kunststoffe, 04 2006.
- [8] Sitz, S.: Extrusion physikalisch geschäumter Profile aus Siliconkautschuk, Verlagsgruppe Mainz GmbH, Aachen, 2015.

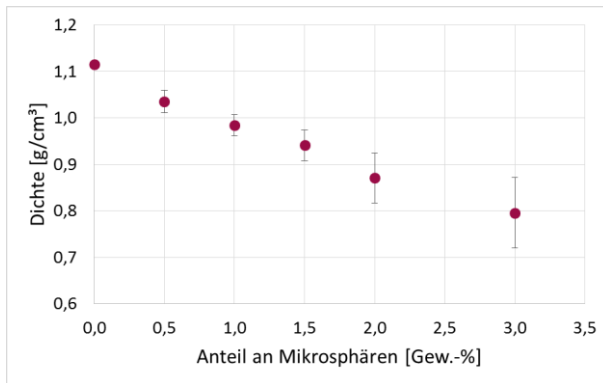
Tabellen:

Tab. 1: Untersuchter Aufschäumgrad in Abhängigkeit des Anteils an Mikrosphären

Anteil an Mikrosphären in Gew.-%	Dosiervolumen von LSR in cm ³	Porenvolumen in % (Aufschäumgrad)
0	1,67 (100%)	0
0,5	1,45 (87%)	13
1,0	1,38 (83%)	17
1,5	1,32 (79%)	21
2,0	1,27	24
3,0	1,19	29

Abbildungen:

Abb. 1: Dichte in Abhängigkeit vom Anteil an Mikrosphären
 Aus Datei: Dichte Zugsatb_GAK.xls

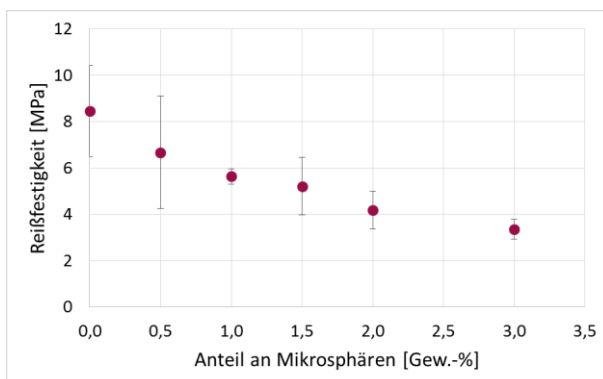


Beschriftung

[g/cm³]: in g/cm³

[Gew.-%]: in Gew.-%

Abb. 2: Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom Anteil an Mikrosphären
 Aus Datei: mechanische Eigenschaften_GAK.xls

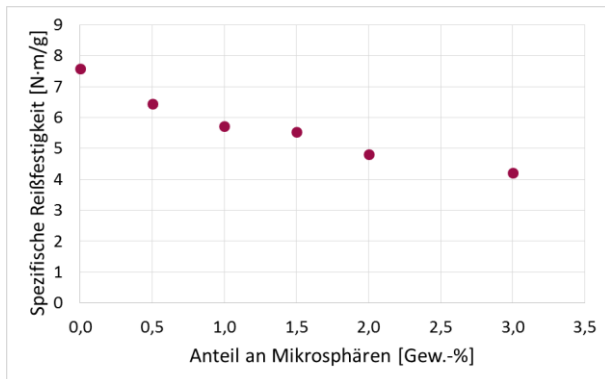


Beschriftung:

[MPa]: in MPa

[Gew.-%]: in Gew.-%

Abb. 3: Spezifische Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom Anteil an Mikrosphären
Aus Datei: [mechanische Eigenschaften_GAK.xls](#)

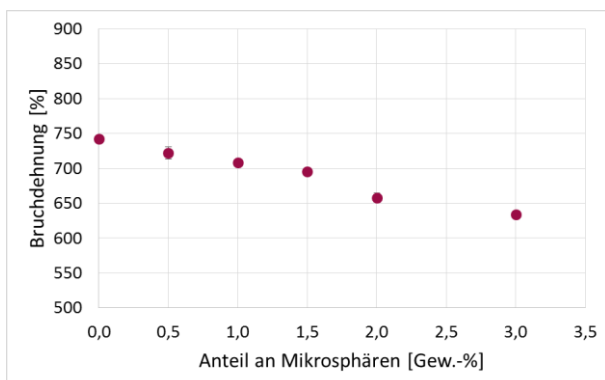


Beschriftung:

[N·m/g]: in N·m/g

[Gew.-%]: in Gew.-%

Abb. 4: Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Anteil an Mikrosphären
Aus Datei: [mechanische Eigenschaften_GAK.xls](#)

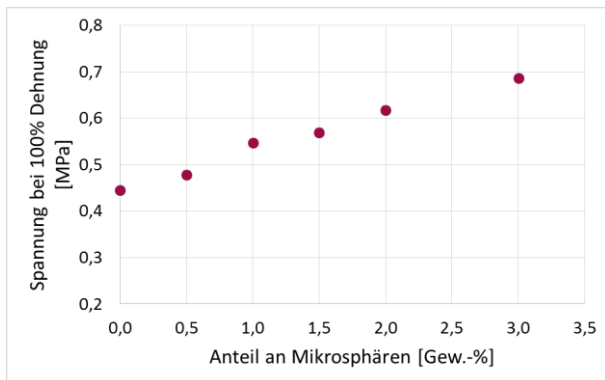


Beschriftung:

[%]: in %

[Gew.-%]: in Gew.-%

Abb. 5: Spannung bei 100 % Dehnung in Abhängigkeit vom Anteil an Mikrosphären
Aus Datei: [mechanische Eigenschaften_GAK.xls](#)



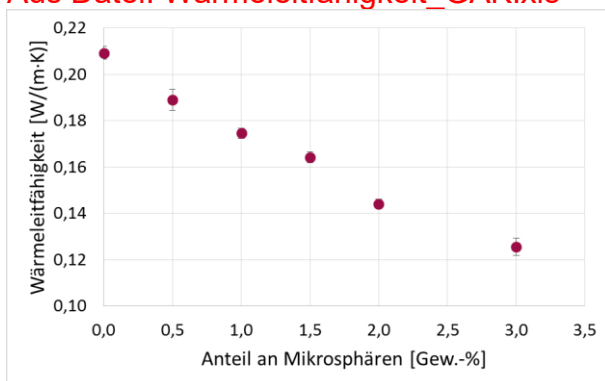
Beschriftung:

100%: 100 %

[MPa]: in MPa

[Gew.-%]: in Gew.-%

Abb. 6: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Anteil an Mikrosphären
Aus Datei: [Wärmeleitfähigkeit_GAK.xls](#)

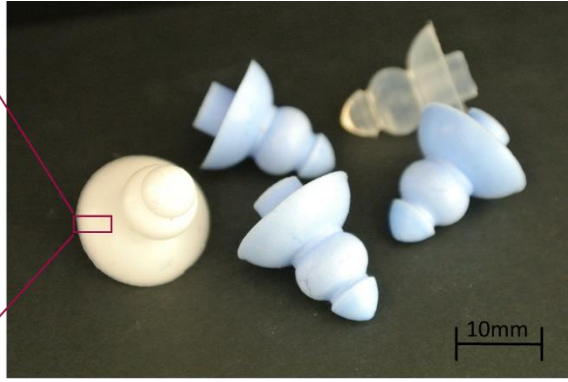
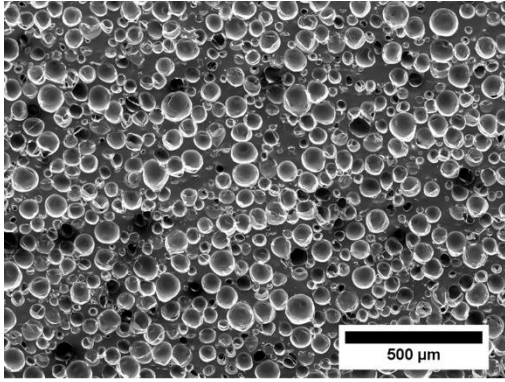


Beschriftung:

[W/m·K]: in W/m·K

[Gew.-%]: in Gew.-%

Abb. 7: Porenstruktur LSR-Schaum (links), Stopfen (rechts)
Datei: [Abbildung7.jpg](#)



Anmerkungen zu AK

Sprachlich überarbeitet, Literaturverzeichnis überarbeitet und korrigiert