

# **Untersuchung und Prävention der Alterung von Silikon-Gießwerkzeugen beim Polyurethan-Vakuumgießen**

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Maschinenbau

der Universität Paderborn

vorgelegte

DISSERTATION

von

Martin Wortmann, M.Sc.

aus Neuss

Tag des Kolloquiums: 18.06.2021

Referent: Prof. Dr.-Ing. Elmar Moritzer

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Bruno Hüsgen

## **Kurzfassung**

Das Vakuumgießen von Polyurethan (PUR) ist ein industriell weitverbreitetes Verfahren zur Herstellung von Prototypen und Kleinserien. Dabei wird zur Vervielfältigung eines Urmodells ein Gießwerkzeug aus Silikon hergestellt. In dieses wird dann ein reaktives PUR-Gießharz gefüllt, welches aus den zwei Komponenten Isocyanat und Polyol besteht. Aufgrund der Diffusion des Isocyanats in die Silikon-Oberfläche, kommt es zur Alterung des Silikons, was nach wenigen Gießzyklen zur Beschädigung der Werkzeugkavität führt. Obwohl das Verfahren seit Jahrzehnten industriell eingesetzt wird, gab es bisher kaum eine wissenschaftliche Auseinandersetzung mit der Thematik. Deshalb liefert diese Arbeit eine eingehende materialwissenschaftliche Analyse der Alterung von Silikon-Gießwerkzeugen beim Polyurethan-Vakuumgießen. Dabei werden die wichtigsten Einflussfaktoren sowie die chemischen Mechanismen auf molekularer Ebene erklärt und die makroskopischen Erscheinungsmerkmale der Alterung quantifiziert. Die Polymerisation des absorbierten Isocyanats innerhalb des Silikons mit eingelagertem Wasser zu Polyharnstoff führt zur sukzessiven Alterung und schließlich zur Beschädigung des Gießwerkzeugs unter Entformungsspannungen. Zur Beschreibung des nicht-Fick'schen Diffusionsprozesses werden verschiedene mathematische Modelle vorgestellt. Weiterhin werden verschiedene Methoden zur Prävention der Alterung vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eignung für das Vakuumgießen experimentell untersucht. Mit Hilfe von Beschichtungen und Füllstoffen konnten im Labormaßstab bereits vielversprechende Resultate erzielt werden, die den Grundstein für eine signifikante Erhöhung der Werkzeugstandzeit legen.

## **Abstract**

Vacuum casting of polyurethane (PUR) is an industrially well-established process for the production of prototypes and small batches. For the replication of the master pattern, a silicone casting mold is manufactured. A reactive PUR casting resin is then poured into the mold, which consists of the two components isocyanate and polyol. The diffusion of the isocyanate into the silicone surface causes aging of the silicone, which leads to damage of the mold's cavity after a few casting cycles. Although the process has been used industrially for decades now, there has so far been hardly any scientific examination of the subject. This thesis therefore provides an extensive materials science analysis of the aging of silicone molds in polyurethane vacuum casting. The most important influencing factors as well as the underlying chemical mechanisms are explained on a molecular level and the macroscopic manifestations of the aging are quantified. The polymerization of the absorbed isocyanate within the silicone with embedded water to form polyurea leads to successive deterioration of the mechanical properties and finally to material breakdown under demolding tension. Various mathematical models are presented to describe the non-Fickian diffusion process. Moreover, different methods for the prevention of the ageing process are introduced and examined experimentally regarding their suitability for vacuum casting. Using coatings and fillers, promising results have been obtained on a laboratory scale, which lay the foundation for a significant increase in the mold's service life.

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinen Doktorvätern Prof. Dr. Bruno Hüsgen seitens der FH Bielefeld und Prof. Dr. Elmar Moritzer seitens der Universität Paderborn, die mir die Chance gegeben haben, als erster Promovend des Fachbereichs Ingenieurwissenschaften und Mathematik der FH Bielefeld eine kooperative Promotion mit der Kunststofftechnik Paderborn (KTP) anzustreben. Prof. Hüsgen hat mir als Vorgesetzter und Mentor vieles beigebracht und mich jederzeit fachlich und persönlich unterstützt. Er hat mir viele Türen geöffnet und die Freiheiten gelassen meinen persönlichen Interessen im Rahmen meiner Forschungsarbeit nachzugehen.

In den letzten Jahren habe ich mit vielen hilfsbereiten Kolleg\*innen und ausgezeichneten Wissenschaftler\*innen an der FH und anderen Hochschulen zusammengearbeitet. Viele haben meine Forschung mit ihrer Zeit und Expertise sowie modernstem Equipment unterstützt, wofür ich sehr dankbar bin. Allen voran meine langjährige Freundin und werte Kollegin Dr. Natalie Frese die mich in allen Belangen, privat und beruflich, immer unterstützt hat. Wir haben unzählige Stunden gemeinsam am Helium Ionen Mikroskop und an der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie verbracht, kooperative Forschungsprojekte entwickelt und zahlreiche gemeinsame Publikationen geschrieben. Damit hat sie in vielerlei Hinsicht sowohl diese Dissertation als auch meinen beruflichen Werdegang nachhaltig geprägt. Dafür bin ich ihr sehr dankbar.

Besonderer Dank gilt auch meinen Laborkollegen Alexander Heide, Johannes Brikmann, Niklas Brandt und Philipp Krieger, deren wertgeschätzte Ratschläge und Unterstützung sich in vielen Aspekten dieser Arbeit widerspiegeln.

Weiterhin möchte ich meiner Freundin und Kollegin Prof. Dr. Dr. Andrea Ehrmann danken, die mir nie einen Gefallen ausgeschlagen hat. Ich schätze mich glücklich, so viel von ihr gelernt und an so vielen unterschiedlichen Themen gemeinsam mit ihr und ihrer Arbeitsgruppe gearbeitet zu haben.

Aber auch vielen anderen Kolleg\*innen bin ich dankbar für die Zeit und Mühe, die sie in gemeinsame Forschungsarbeiten gesteckt haben. Prof. Dr. Armin Gölhäuser von der Uni Bielefeld danke ich u.a. für die Bereitstellung des Helium Ionen Mikroskops und der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. Waldemar Keil und Prof. Dr. Claudia Schmidt von der Uni Paderborn danke ich u.a. für die Bereitstellung der Kernspinresonanzspektroskopie. Dr. Klaus Viertel danke ich für die produktive Zusammenarbeit im Bereich der mathematischen Modellierung. Herrn Michael Klein und der Fa. CNC Speedform AG danke ich für die Bereitstellung von Materialien und für die langjährige Zusammenarbeit in mehreren Forschungsprojekten. Dr. Oliver Strube von der Uni Paderborn danke ich für seine fachliche Unterstützung im Bereich organische Chemie und die geleisteten Vorarbeiten im Rahmen des Projekts Silimold. Stefan Schröder und Prof. Dr. Franz Faupel von der Uni Kiel danke ich für ihre Unterstützung mit dem iCVD-Verfahren. Jan Biedinger von der Uni Bielefeld danke ich für die Bereitstellung der Röntgendiffraktometrie. Dr. Wiebke Hachmann von der Uni Bielefeld danke ich für die Unterstützung mit der Transmissionselektronenmikroskopie und Dr. Karin Whitmore von der TU Wien danke ich für die Präparation der Proben mittels Cryo-Ultramikrotomie. Dr. Alexander Welle vom Karlsruhe Institute of Technology danke ich für seine Unterstützung mit der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie. Michaela Klöcker und Prof. Dr. Thomas Kordisch danke ich für die Bereitstellung der Geräte im Werkstoffkundelabor der FH Bielefeld. Natürlich bleiben hier vielen hilfsbereiten Kolleg\*innen und Koautor\*innen namentlich unerwähnt, denen ich jedoch nichtsdestoweniger zum Dank verpflichtet bin. Weiterhin gilt mein Dank den zahlreichen Student\*innen, die meine Forschung im Rahmen von Master-, Bachelor- und Projektarbeiten unterstützt haben. Auch dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt natürlich meiner Familie und meinen engsten Freunden, die mich immer unterstützt haben und ohne deren Rückhalt diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Vielen Dank!

# Liste der Veröffentlichungen

## Journalartikel

WORTMANN, M., VIERTTEL, K., WELLE, A., KEIL, W., FRESE, N., HACHMANN, W., KRIEGER, P., BRIKMANN, J., SCHMIDT, C., MORITZER, E., & HÜSGEN, B. (2021). Anomalous Bulk Diffusion of Methylene Diphenyl Diisocyanate in Silicone Elastomer, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 177, 121536. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121536

BROOKS, C., LEE, J., FRESE, N., OHTAKI, K., WORTMANN, M., & SATTLER, K. (2021). Process Time Variation and Critical Growth Onset Analysis for Nanofoam Formation in Sucrose-Based Hydrothermal Carbonization. *Journal of Materials Science*. DOI: 10.1007/s10853-021-06222-4

ASGHARI, E., KIEL, A., KALTSCHMIDT, B. P., WORTMANN, M., SCHMIDT, N., HÜSGEN, B., HÜTTEN, A., KNABBE, C., KALTSCHMIDT, & C., KALTSCHMIDT, B. (2021). Identification of microorganisms from several surfaces by MALDI-TOF MS: *P. aeruginosa* is leading in biofilm formation, *Microorganisms* 9(5), 992. DOI: 10.3390/microorganisms9050992

WORTMANN, M., FRESE, N., BRIKMANN, J., EHRMANN, A., MORITZER, E., & HÜSGEN, B. (2021). Silicone Mold Accuracy in Polyurethane Vacuum Casting, *Macromolecular Symposia* 395, 2000242. DOI: 10.1002/masy.202000242

WORTMANN, M., KRIEGER, P., FRESE, N., MORITZER, E., & HÜSGEN, B. (2021). Effect of Isocyanate Absorption on Mechanical Properties of Silicone Elastomers in Polyurethane Vacuum Casting, *ACS Omega* 6(7): 4687-4695. DOI: 10.1021/acsomega.0c05436

FRESE, N., SCHMERER, P., WORTMANN, M., SCHÜRMAN, M., KÖNIG, M., WESTPHAL, M., WEBER, F., SUDHOFF, H., & GÖLZHÄUSER, A. (2021). Imaging of SARS-CoV-2 infected VeroE6 Cells by Helium Ion Microscopy, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 12(1): 172-179. DOI: 10.3762/bjnano.12.13

RIEDEL, R., FRESE, N., YANG, F., WORTMANN, M., DALPKE, R., RHINOW, D., HAMPP, N., & GÖLZHÄUSER, A. (2021). Fusion of Purple Membranes triggered by Immobilization on Carbon Nanomembranes, *Beilstein Journal of Nanotechnology* 12(1): 93-101. DOI: 10.3762/bjnano.12.8

HELLERT, C., WORTMANN, M., FRESE, N., GRÖTSCH, G., CORNELIBEN, C., & EHRMANN, A. (2021). Adhesion of Electrospun Poly(acrylonitrile) Nanofibers on Conductive and Isolating Foil Substrates, *Coatings* 11(2): 249. DOI: 10.3390/coatings11020249

WORTMANN, M., FRESE, N., KEIL, W., BRIKMANN, J., BIEDINGER, J., BROCKHAGEN, B., REISS, G., SCHMIDT, C., GÖLZHÄUSER, A., MORITZER, E., & HÜSGEN, B. (2020). The Deterioration Mechanism of Silicone Molds in Polyurethane Vacuum Casting, *ACS Applied Polymer Materials* 2(11): 4719-4732. DOI: 10.1021/acsapm.0c00744

WORTMANN, M., LAYLAND, A., FRESE, N., KAHMANN, U., GROTHE, T., STORCK, J. L., BLACHOWICZ, T., HÜSGEN, B., & EHRMANN, A. (2020). On the reliability of highly magnified micrographs for structural analysis in materials science, *Scientific Reports* 10: 14708. DOI: 10.1038/s41598-020-71682-8

STORCK, J. L., GROTHE, T., TUVSHINBAYAR, K., DIESTELHORST, E., WEHLAGE, D., BROCKHAGEN, B., WORTMANN, M., FRESE, N., & EHRMANN, A. (2020). Stabilization and Incipient Carbonization of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers Fixated on Aluminum Substrates, *Fibers* 8(9): 55. DOI: 10.3390/fib8090055

WORTMANN, M., FRESE, N., MAMUN, A., TRABELSI, M., KEIL, W., BÜKER, B., JAVED, A., TIEMANN, M., MORITZER, E., EHRMANN, A., HÜTTEN, A., SCHMIDT, C., GÖLZHÄUSER, A., HÜSGEN, B., & SABANTINA, L. (2020). Chemical and Morphological Transition of Poly(acrylonitrile)/Poly(vinylidene Fluoride) Blend Nanofibers during Oxidative Stabilization and Incipient Carbonization, *Nanomaterials* 10(6): 1210. DOI: 10.3390/nano10061210

KOZIOR, T., MAMUN, A., TRABELSI, M., WORTMANN, M., SABANTINA, L., & EHRMANN, A. (2020). Electrospinning on 3D Printed Polymers for Mechanically Stabilized Filter Composites, *Polymers* 1(12): 2034. DOI: 10.3390/polym11122034

WORTMANN, M., FRESE, N., SABANTINA, L., PETKAU, R., KINZEL, F., GÖLZHÄUSER, A., MORITZER, E., HÜSGEN, B., & EHRMANN, A. (2019). New Polymers for Needleless Electrospinning from Low-Toxic Solvents, *Nanomaterials* 9(1): 52. DOI: 10.3390/nano9010052

WORTMANN, M., HOFFMANN, A., FRESE, N., HEIDE, A., BRIKMANN, J., BRANDT, N., MENZEL, M., GÖLZHÄUSER, A., MORITZER, E., & HÜSGEN, B. (2019). Advanced Output of Silicone Molds in Vacuum Casting Processes by Polyamide 12 Powder Supplementation, *Polymer-Plastics Technology and Materials* 58(7): 1937-1943. DOI: 10.1080/25740881.2019.1599944

SABANTINA, L., KLÖCKER, M., WORTMANN, M., MIRASOL, J. R., CORDERO, T., MORITZER, E., FINSTERBUSCH, K., & EHRMANN, A. (2019). Investigation of stabilization parameters for PAN nanofiber mats needleless-electrospun from DMSO, *Journal of Industrial Textiles* 50(2): 224-239. DOI: 10.1177/1528083718825315

UNGER, L., SCHEIDELER, M., MEYER, P., HARLAND, J., GÖRZEN, A., WORTMANN, M., DREYER, A., & EHRMANN, A. (2018). Increasing the adhesion of 3D printing on textile fabrics by polymer coating, *Tekstilec* 61(4): 265-271. DOI: 10.14502/Tekstilec2018.61.265-271

WORTMANN, M., FRESE, N., HES, L., GÖLZHÄUSER, A., MORITZER, E., & EHRMANN, A. (2018). Improved abrasion resistance of textile fabrics due to polymer coatings, *Journal of Industrial Textiles* 49(5): 572-583. DOI: 10.1177/1528083718792655

WORTMANN, M., FRESE, N., HEIDE, A., BRIKMANN, J., STRUBE, O., DALPKE, R., GÖLZHÄUSER, A., MORITZER, E., & HÜSGEN, B. (2018). Examination of Interpenetrating Polymer Networks of Polyurea in Silicone Molds Arising During Vacuum Casting Processes, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 57(15): 1524-1529. DOI: 10.1080/03602559.2017.1410838

FAFENROT, S., GRIMMELSMANN, N., WORTMANN, M., & EHRMANN, A. (2017). 3D printing of polymer-metal hybrid materials by fused deposition modeling, *Materials* 10(10): 1199. DOI: 10.3390/ma10101199

## Konferenzbeiträge

WORTMANN, M., VIERTTEL, K., KEIL, W., FRESE, N., BRIKMANN, J., HEIDE, A., SCHMIDT, C., MORITZER, E., SCHMIDT, C., GÖLZHÄUSER, A., & HÜSGEN, B. (22.08.2020). Anomalous Bulk Diffusion Mechanism of Methylen Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate in Cross-linked Poly(dimethylsiloxane), *MSE Congress*, virtuell, Poster.

WORTMANN, M., FRESE, N., KEIL, W., HEIDE, A., BRIKMANN, J., MORITZER, E., SCHMIDT, C., GÖLZHÄUSER, A., & HÜSGEN, B. (29.11.2019). Investigation and Prevention of the Aging Mechanism of Silicone Molds for Vacuum Casting, *DART Symposium*, Dortmund/Deutschland, Poster.

WORTMANN, M., PETKAU, R., FRESE, N., MORITZER, E., GÖLZHÄUSER, A., HÜSGEN, B. (23.10.2019). Polymeric Barrier Coatings for Silicone Elastomer against Diffusion of Isocyanate in Vacuum Casting Processes, *AVS International Symposium and Expedition*, Columbus (Ohio)/USA, Vortrag.

WORTMANN, M., FRESE, N., HEIDE, A., BROCKHAGEN, B., STRUBE, O., MORITZER, E., GÖLZHÄUSER, A., & HÜSGEN, B. (12.03.2019). Formation of an interpenetrating polymer network of polyurea and silicone rubber in the vacuum casting process, *Milan Polymer Days*, Mailand/Italien, Vortrag.

WORTMANN, M., FRESE, N., HEIDE, A., BROCKHAGEN, B., STRUBE, O., MORITZER, E., & GÖLZHÄUSER, A., & HÜSGEN, B. (15.02.2019), Entstehung und Untersuchung eines interpenetrierenden Polymernetzwerks aus Polyharnstoff und Silikonkautschuk beim Vakuumgießverfahren, *3. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik*, Clausthal/Deutschland, Vortrag & Tagungsband-Beitrag, pp. 525-535. DOI: 10.21268/20190320-3

WORTMANN, M., MORITZER, E., & HÜSGEN, B. (03.03.2017). Die Zukunft der Kleinserienfertigung - Printwerkzeuge, Vakuumgießen, ... ?, *KIS - Fachmesse für Kunststoffinnovationen*, Bad Salzuflen/Deutschland, Vortrag.

WORTMANN, M., MORITZER, E., & HÜSGEN, B. (26.04.2017). Silimold 2.0 - Untersuchung und Reduzierung der diffusionsbedingten Alterung von Silikonwerkzeugen, *Hannover Messe – Forum Industrial Supply*, Hannover/Deutschland, Vortrag.

## **Sonstige**

FRESE, N., GÖLZHÄUSER, A., & WORTMANN, M. (2021). Helium Ion Microscopy, Buchkapitel in: Walter, A., Mannheim, J. G., Caruana, C. J. (Eds.) *Imaging Modalities for Biological and Preclinical Research: A compendium*, Vol. 1, IOP Publishing Ltd. ISBN: 78-0-7503-3057-2 DOI: 10.1088/978-0-7503-3059-6

WORTMANN, M., FRESE, N., HEIDE, A., STRUBE, O., GÖLZHÄUSER, A., MORITZER, E., & HÜSGEN, B. (2017). Untersuchung der Alterungsmechanismen von Silikon-Gießwerkzeugen beim Vakuumgießen, *Ingenieur Spiegel - Maschinenbau 3*: 52-54.

# Inhalt

Abkürzungsverzeichnis .....	I
1 Einleitung .....	1
2 Grundlagen .....	4
2.1 Vakuumgießen.....	4
2.1.1 Prozessablauf.....	5
2.1.2 Teilautomatisierung.....	7
2.1.3 Gießwerkzeuge .....	7
2.1.4 Materialien.....	8
2.1.4.1 Silikone.....	9
2.1.4.2 Gießharze.....	12
2.1.5 Stand der Forschung .....	15
2.2 Diffusion in Polymeren .....	18
2.2.1 Grundlagen der Diffusion.....	18
2.2.2 Molekulare Mechanismen der Diffusion in Polymeren .....	23
2.2.3 Anomale Diffusion .....	28
3 Materialien und Methoden .....	30
3.1 Vakuumgießen.....	30
3.2 Absorptionsexperimente.....	30
3.3 Untersuchte Materialien .....	31
3.3.1 Untersuchte Silikone .....	31
3.3.2 Untersuchte Polyurethane.....	33
3.4 Eingesetzte Verfahren .....	34
3.4.1 Thermische Messverfahren .....	34
3.4.2 Spektroskopische Messverfahren .....	35
3.4.3 Mikroskopie-Verfahren .....	37
3.4.4 Mechanische Messverfahren .....	38
3.4.5 Sonstige Verfahren .....	39
3.5 Eingesetzte Software .....	40
4 Untersuchung der Alterungsmechanismen.....	42
4.1 Einflussfaktoren.....	42
4.2 Chemische und physikalische Mechanismen .....	47
4.2.1 Chemische Reaktionen und Zusammensetzung .....	47
4.2.2 Morphologische Ausprägung .....	53
4.3 Ortsaufgelöste Konzentrationsmessung .....	63
4.4 Modellierung der Diffusion.....	68
4.4.1 Diffusionsmodelle .....	69

4.4.2	Fitting der experimentellen Daten .....	72
4.5	Einfluss der Alterung auf die Materialeigenschaften .....	76
5	Prävention der Alterung .....	81
5.1	Beschichtungen .....	81
5.1.1	Sequentielle Beschichtungen.....	83
5.1.1.1	Präparation der Beschichtungen .....	84
5.1.1.2	Barriere-Eigenschaften der untersuchten Polymere .....	86
5.1.2	Dauerhafte Beschichtungen.....	90
5.2	Füllstoffe und Additive .....	94
6	Zusammenfassung .....	98
7	Ausblick.....	100
8	Literaturverzeichnis.....	101
9	Anhang .....	125

# Abkürzungsverzeichnis

2K	zwei Komponenten bzw. zwei-komponentig	PA	Polyamid
a.u.	engl. <i>arbitrary unit</i> *	PAN	Polyacrylnitril
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol	PC	Polycarbonat
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. <i>atomic force microscope</i> )	PCHD	Poly- $\epsilon$ -Caprolactam-Hexamethylenadipindiamid-Diamindicyclohexylmethan
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. <i>atomic layer deposition</i> )	PDMS	Polydimethylsiloxan
AP	Atmosphärendruck-Plasmabehandlung	PET	Polyethylenterephthalat
ASA	Acrylnitril-Styrol-Acrylat	PH	Polyharnstoff
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i> )	pH <sub>12</sub> MDI	polymeres H <sub>12</sub> MDI
AV	additionsvernetzend	pMDI	polymeres MDI
BEP	Gewinnschwelle (engl. <i>break even point</i> )	PMMA	Polymethylmethacrylat
CHN-EA	Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Elementaranalyse	PS	Polystyrol
CLSM	konfokales Laserscanning-Mikroskop (engl. <i>confocal laser scanning microscope</i> )	PTFE	Polytetrafluorethylen
CNM	Carbon Nanomembran	PUR	Polyurethan
DBTL	Dibutylzinndilaurat	PVC	Polyvinylchlorid
DEA	Dielektrische Analyse	PVOH	Polyvinylalkohol
DMSO	Dimethylsulfoxid	PVP	Polyvinylpyrrolidon
DOSY	engl. <i>diffusion ordered spectroscopy</i> *	REM	Rasterelektronenmikroskop
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i> )	RIM	Niederdruck-Spritzgussverfahren (engl. <i>Reaction Injection Molding</i> )
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )	RM	engl. <i>Rapid Manufacturing</i>
EVOH	Ethylen-Vinyl-Alkohol	RP	engl. <i>Rapid Prototyping</i>
FDM	Schmelzschichtung (engl. <i>Fused Deposition Modeling</i> )	RT	Raumtemperatur
FFV	engl. <i>fractional free volume</i> *	RTV	Raumtemperaturvernetzend (bzw. – vulkanisierend)
FIB	Ionenfeinstrahl (engl. <i>focused ion beam</i> )	SAN	Styrol-Acrylnitril
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	SE	Silikonelastomer
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie	SLA	Stereolithographie
H <sub>12</sub> MDI	Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat	SLM	Selektives Laserschmelzen (engl. <i>selective laser melting</i> )
H <sub>12</sub> MDI-Iso	H <sub>12</sub> MDI-basierte Isocyanat-Komponente	SLS	Selektives Lasersintern
HDT	Wärmeformbeständigkeitstemperatur (engl. <i>heat deflection temperature</i> )	SP	Silanprimer
HIM	Helium-Ionen-Mikroskop	TDI	Toluoldiisocyanat
iCVD	initiierte chemische Gasphasenabscheidung	TEM	Transmissionselektronenmikroskop
IL	ionisierte Luft	TEOS	Tetraethylorthosilikat
IPN	Interpenetrierendes Polymernetzwerk	TGA	Thermogravimetrische Analyse
KV	kondensationsvernetzend	ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. <i>time of flight - secondary ion mass spectrometry</i> )
MAS	engl. <i>Magic-Angle-Spinning</i> *	UV	ultraviolett bzw. ultraviolette Strahlung
MDI	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat	VdW	Van-der-Waals
MDI-Iso	MDI-basierte Isocyanat-Komponente	VD	Verdunstungszahl
Me	Methylgruppe	VG	Vakuumgießen
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )	XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
		XRD	Röntgendiffraktometrie bzw. Röntgenbeugung (engl. <i>X-ray diffraction</i> )

\* keine geläufige deutschsprachige Übersetzung

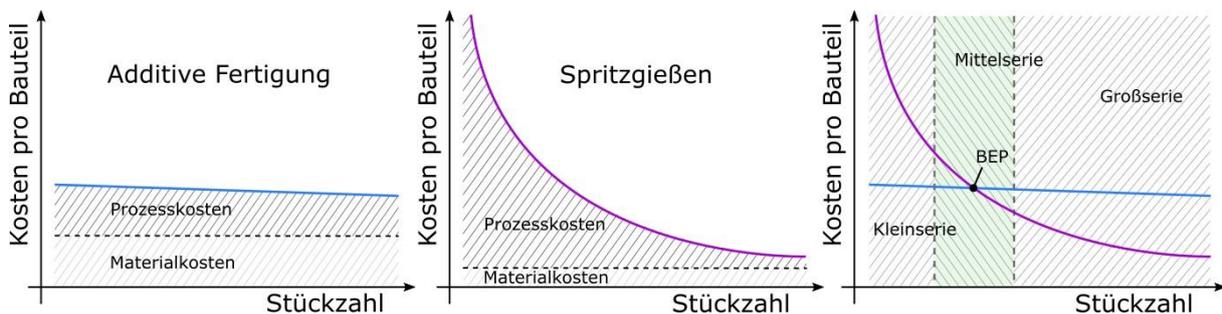


# 1 Einleitung

Mit Beginn des digitalen Zeitalters entwickelte sich gerade in der westlichen Hemisphäre ein stark ausgeprägter Drang zur Individualisierung, der sich mit steigenden Lebensstandards und gesellschaftlicher Liberalisierung insbesondere im Konsumverhalten manifestierte. Ein stetiger Trend hin zur größeren Produktvielfalt bis hin zur Produktindividualisierung ist die Folge dieser gesellschaftlichen Umbrüche. Nicht erst seit Aufkommen des Internets bildet die optimale Produktvielfalt eine zentrale Fragestellung der strategischen Produktionsplanung [KH03]. Die stetig steigende Nachfrage nach größerer Angebotsvielfalt sorgt bei der Produktion von Konsumgütern für eine zunehmende Segmentierung der Märkte. Der Automobilmarkt ist hierfür ein treffendes Beispiel: Die Angebotsvielfalt, die heute gleichmäßiger denn je über den gesamten Absatzmarkt verteilt ist, umfasst nicht nur Klein- und Mittelklassewagen, Geländefahrzeuge oder Roadster. Der Durchschnittskunde erwartet darüber hinaus eine breite Auswahlmöglichkeit hinsichtlich Ausstattung und Motorisierung. In praktisch allen Bereichen der Produktion und des Vertriebs von Konsumgütern wird eine große Produktvielfalt heute als essenzielles Marketinginstrument angesehen und eingesetzt [Rie06]. Dieser Trend zur hohen Produktvielfalt führt über die gesamte Wertschöpfungskette zur Reduzierung von Losgrößen identischer Produkte [Hof18]. Damit verbunden sind traditionell auch eine Verkürzung von Produktlebenszyklen und der Produkteinführungszeit (engl. *Time-to-Market*) – der Zeitspanne von der Produktentwicklung zur Markteinführung [BEMM+10; KW17]. Unter anderem haben diese Entwicklungen zur rasanten Verbreitung der additiven Fertigung, auch *Additive Manufacturing* (AM), mittels generativer, werkzeugloser Verfahren geführt, die nach wie vor von vielen als *die* zukunftsweisende Produktionstechnologie wahrgenommen wird [Cor05]. Seit der Erfindung der ersten 3D-Druckverfahren in den 70er Jahren hat der Markt mit einer durchschnittlichen jährlichen Wachstumsrate von 26 % über die vergangenen 27 Jahre (bzw. 76 % über die letzten 14 Jahre [CWC16]) einen stetigen Zuwachs erfahren und es haben sich verschiedene Verfahren inzwischen auch industriell etabliert [CKTP+17; CLL08; PD12, S.4]. Jedoch ist auch bei anhaltendem Optimismus inzwischen eines klargeworden: Weder heute noch in absehbarer Zukunft werden die additiven Fertigungsverfahren zur flächendeckenden Serienproduktion von Konsumgütern eingesetzt werden. Vielmehr werden die sog. *Rapid Prototyping* (RP) und *Rapid Manufacturing* (RM) Technologien heute als Ergänzung zu den klassischen Produktionsverfahren gesehen [BSCT+11; CKTP+17; MP13].

In der kunststoffverarbeitenden Industrie ist das marktbeherrschende Verfahren seit jeher das Spritzgießen [MJ04, S. 10 ff.]. Weltweit werden so jährlich etwa 55 Mio. Tonnen Kunststoffe zu annähernd beliebigen Formteilen verarbeitet. Form, Größe und Komplexität sind dank stetiger Weiterentwicklung der Werkzeugtechnologie kaum noch Grenzen gesetzt, wodurch die Möglichkeiten des Kunststoff-Designs und die Anwendungsgebiete enorm erweitert wurden [Cer16]. Das Spritzgießen hat durch die Möglichkeit zur kostengünstigen Massenproduktion die weltweite Verbreitung von Kunststoffen und damit unzählige moderne Technologien ermöglicht. Da jedoch die Kosten für ein Spritzgieß-Werkzeug – das formgebende Element einer Spritzgieß-Maschine – einen signifikanten Teil der Investitionskosten ausmachen, ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens selbst mit simplen Werkzeugen i. d. R. erst nach einigen tausend Produktionszyklen gegeben. Es herrscht deshalb ein anhaltender Diskurs über Möglichkeiten, das Spritzgießverfahren mit Hilfe additiver Fertigungsverfahren für geringe Stückzahlen zu ergänzen oder sogar zu ersetzen. Die stückzahlabhängige Gewinnschwelle (engl. *Break Even Point*, BEP) liegt häufig in einem wirtschaftlichen Übergangsbereich, der von einer Vielzahl von Faktoren bestimmt wird [AS12; FK17; Kuo13; Scu15]. Doch mit fallenden Maschinen- und Materialkosten für additive Fertigungsverfahren verschiebt sich die Grenze der Wirtschaftlichkeit stetig in Richtung höherer Stückzahlen [FK17; Tho16]. Der BEP wurde bereits in zahlreiche Fallstudien kalkuliert für den Umstieg vom Spritzgießen auf RM. Je nach Berechnungsgrundlagen liegt das Produktionsvolumen, bei dem der BEP erreicht wird, zwischen mehreren hundert und mehreren zehntausend Bauteilen [AIMS10; HD03; RTH06; Scu15]. Obwohl die meisten Modelle zur Berechnung des BEP selbstverständlich wichtige Faktoren wie Materialeigenschaften, Produktionsgeschwindigkeit und erzielbare Bauteilkomplexität vernachlässigen,

ist auch in der Praxis die Losgröße das entscheidende Auswahlkriterium für die Produktionsmethode. In der Regel tragen die Werkzeugkosten bei den herkömmlichen Fertigungsverfahren, bzw. die Material- und Prozesskosten bei den additiven Fertigungsverfahren, den größten Anteil an den bauteilspezifischen Kosten [FK17]. Wie in Abbildung 1 dargestellt, ist, bezogen auf die Stückzahl, der Bereich um den BEP herum sowohl für additive als auch für herkömmliche Verfahren tendenziell am wenigsten profitabel [Tho16]. In dieser Grauzone zwischen Additiver Fertigung und Spritzgießen bewegt sich das noch junge Technologiefeld des *Rapid Tooling*, zu dem auch das Vakuumgieß-Verfahren gezählt wird [RRS03]. Zum Rapid Tooling zählen alle Prozessketten, die additive Fertigungsverfahren nutzen, um direkt oder indirekt Gießwerkzeuge oder Werkzeugeinsätze, beispielsweise für das Spritzgießen, zu produzieren. Der Vorteil besteht darin, dass wie beim RM die Entwicklungszeit deutlich reduziert, die produzierbare Losgröße jedoch im Gegensatz zum RM deutlich erhöht werden kann [GKT16, S.14 ff.; LSK03; VSC11].



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Produktionskosten pro Bauteil über der Losgröße für additive Fertigung und Spritzguss sowie grobe Einordnung der Klein-, Mittel- und Großserienfertigung.

Generell wird unterschieden nach Einzel- und Serienfertigung, wobei letztere sich je nach monatlich produzierter Stückzahl  $N$  grob in die Bereiche Klein- ( $N < 20$ ), Mittel- ( $20 < N < 1000$ ) und Großserienfertigung ( $N > 1000$ ) unterteilen lässt [Sch01].<sup>1</sup> Obwohl die Großserien- bzw. Massenfertigung in vielen Märkten den größten Teil des Produktionsvolumens ausmacht, produziert die große Mehrheit der Unternehmen in Deutschland in Klein- und Mittelserien [Pie04; Sch01]. Insbesondere vor dem Hintergrund eines anhaltenden Trends zur Erhöhung der Produktvielfalt von Konsumgütern kommen Klein- und Mittelserien heute und zukünftig eine enorme wirtschaftliche Bedeutung zu, der weder additive noch klassische Fertigungsverfahren vollends gerecht werden. Für die Produktion beliebiger, dreidimensionaler, nicht-achsensymmetrischer Kunststoff-Bauteile – also einem beträchtlichen Anteil des gesamten weltweiten Kunststoff-Produktionsvolumen – existiert kein flexibel einsetzbares Verfahren zur wirtschaftlichen Mittelserienproduktion zwischen additiver Fertigung und Spritzgießen, das dem Marktbedarf gewachsen ist.

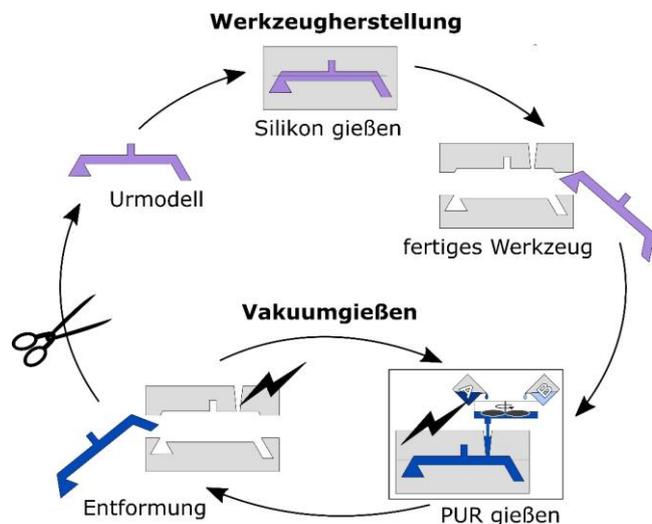
Diese Arbeit unternimmt den Versuch, durch die Weiterentwicklung des im Prototypenbau und in der Kleinserienproduktion bereits etablierten Vakuumgieß-Verfahrens einen Lösungsansatz für diese Problematik aufzuzeigen. Beim Vakuumgießen wird, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, ein reaktives, mehrkomponentiges Gießharz in ein Silikon-Gießwerkzeug gegossen, um beliebige dreidimensionale Kunststoff-Formteile zu erzeugen. Das Verfahren zeichnet sich u. a. durch eine sehr gute Maßhaltigkeit, geringe Werkzeugkosten, flexible Materialeigenschaften und eine kurze Produkteinführungszeit aus. Obwohl verschiedene Gießharze verarbeitet werden können, kommt Polyurethan (PUR) in der industriellen Anwendung des Verfahrens die größte Bedeutung zu. PUR entsteht durch die Polyadditionsreaktion eines Polyols mit einem Polyisocyanat. Je nach Zusammensetzung dieser Ausgangsstoffe lässt sich eine breite Vielfalt an Materialeigenschaften erzielen. Die Bauteilqualität ist dabei vergleichbar mit der des Spritzgießens. Der wesentliche Grund, weshalb das Verfahren bisher zwar in vielen Unternehmen angewendet wird, jedoch gleichsam keinen nennenswerten Anteil am gesamten Produktionsvolumen hat, ist die geringe Werkzeugstandzeit bzw.

<sup>1</sup> Für diese Unterscheidung existieren keine strengen Definitionen. Die genaue Einteilung nach Stückzahlen kann sich von Branche zu Branche unterscheiden.

Ausbringungsmenge der Silikon-Gießwerkzeuge. Die unerwünschte Wechselwirkung zwischen Silikon und Polyurethan-Gießharz, die auf die Diffusion der Isocyanat-Komponente in die Werkzeugoberfläche zurückzuführen ist, bewirkt eine fortschreitende Alterung, die schließlich das Werkzeug unbrauchbar macht. Eine deutliche Erhöhung der Werkzeugstandzeit könnte die wirtschaftliche Anwendung des Verfahrens in der Mittelserienproduktion als Alternative zum Spritzgießen etablieren.

In dieser Arbeit wird die Alterungsproblematik aus einer materialwissenschaftlichen Perspektive betrachtet. Die chemischen und physikalischen Mechanismen der Alterung sowie deren Erscheinungsmerkmale und Einflussfaktoren werden dazu umfassend erforscht. Durch den Einsatz einer breiten Vielfalt modernster Messverfahren zur Materialcharakterisierung werden die makroskopischen Erscheinungsmerkmale der Alterung anhand molekularer Prozesse erklärt. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden schließlich verschiedene Methoden der Alterungsprävention vorgestellt, deren Umsetzbarkeit im Labormaßstab nachgewiesen wurde.

Das Thema Vakuumgießen im Allgemeinen und die Alterungsproblematik beim Einsatz von PUR-Gießharzen im Speziellen haben in der wissenschaftlichen Fachliteratur bisher nur sehr wenig Beachtung gefunden. Deshalb wird diese Arbeit relevante Erkenntnisse aus vielen Bereichen der Materialwissenschaften zusammentragen und damit, einen Grundstein legen für eine angemessene wissenschaftliche Auseinandersetzung mit der Thematik.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des generellen Prozessablaufs beim Vakuumgießen. Abbildung in Anlehnung an [SBBH15].

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis der Thematik relevanten Grundkenntnisse erläutert. Hierzu werden zunächst die wesentlichen Aspekte des Vakuumgießens beleuchtet. Da das Verfahren in der Fachliteratur meist nur sehr kurz und oberflächlich beschrieben wird, soll dieser Überblick auch eine Grundlage für die zukünftige wissenschaftliche Auseinandersetzung mit dem Verfahren bieten. Der zweite Teil dieses Kapitels befasst sich mit den Grundlagen der Diffusion in Polymeren. Darin werden insbesondere Teilaspekte der umfangreichen Fachliteratur hervorgehoben, die im Kontext der Alterung von Silikon-Gießwerkzeugen relevant sind.

### 2.1 Vakuumgießen

Der Einsatz von Silikonwerkzeugen zur Herstellung von Prototypenteilen und Kleinserien aus Polyurethan oder anderen Vergussmassen ist Stand der Technik und in der Industrie inzwischen weit verbreitet [RRS03]. Dabei wird ausgehend von einem Urmodell, das z. B. mit einem generativen Verfahren wie Stereolithographie (SLA) gefertigt werden kann, eine Gießform aus Silikon hergestellt. Diese wird anschließend mit einem Gießharz gefüllt. Dabei sind der Bauteilgeometrie aufgrund der hohen Elastizität des Silikons kaum Grenzen gesetzt. So lassen sich feinste Konturen auch mit Hinterschnitten ohne Schieber und mit hoher Oberflächengüte produzieren [PD12, S. 115].

Das Vakuumgießen gehört zum sog. *Indirect Soft Tooling*, einer Subkategorie des Rapid Tooling, bei der mittels additiver Fertigung ein Urmodell erzeugt wird, das wiederum zur Herstellung eines Gießwerkzeugs genutzt wird. Die Bezeichnung *Soft* bezieht sich dabei nicht auf die Härte des verwendeten Materials, sondern auf die begrenzte Werkzeugstandzeit [CHH99; PD12, S. 111].

Wie in den folgenden Kapiteln näher erläutert wird, gibt es unzählige Abwandlungen des Verfahrens, die auch aufgrund mangelnder wissenschaftlicher Auseinandersetzung mit der Thematik, keinen einheitlichen Bezeichnungen folgen.<sup>1</sup> Sowohl für die Gießwerkzeuge als auch für die Vergussmassen stehen zahlreiche unterschiedliche Materialien zur Verfügung, die für teils sehr unterschiedliche Einsatzbereiche mehr oder weniger gut geeignet sind. Einige Materialkombinationen beispielsweise erlauben das Gießen auch ohne den Einsatz einer Vakuumkammer. Für die industrielle Anwendung hat sich das Vakuumgießen von PUR mit Silikon-Gießwerkzeugen jedoch bereits gut etabliert [PD12, S. 112]. Es eignet sich für kleine und große Werkzeuge, für Abgüsse mit hoher Formtreue und Abformgenauigkeit<sup>2</sup>, für moderate Zykluszeiten und verursacht verhältnismäßig geringe Materialkosten. Grundsätzlich sind die Möglichkeiten des Verfahrens hinsichtlich der Bauteilgeometrie vergleichbar mit denen des Spritzgießens.

Die Polyurethanchemie ermöglicht es darüber hinaus, die Eigenschaften unterschiedlichster Standardkunststoffe nachzustellen und diese bezüglich thermischer und chemischer Eigenschaften teils sogar zu übertreffen. Somit ist es möglich, in einem relativ frühen Stadium des Entwicklungsprozesses bezahlbare seriennahe Teile herzustellen. Die Ergebnisse sind dabei teilweise so gut, dass man diese Prototypen auch für den Serieneinsatz nutzen kann. Bei der Produktion von Klein- und Mittelserien im Vakuumgießen ist die Standzeit der Gießwerkzeuge maßgeblich für die Wirtschaftlichkeit. Nach aktuellem Stand der Technik versagen die Werkzeuge jedoch, je nach Material und Bauteilgeometrie, durch die Alterung des Silikons schon nach wenigen Gießzyklen. Die Alterung des Silikons führt zu einer Abnahme der Elastizität an der Kavitätsoberfläche, die unter mechanischer Beanspruchung bei der Bauteilentformung zur Rissbildung führt. Weitere Begleiterscheinungen sind eine zunehmende Haftung zwischen Bauteil und Werkzeug sowie eine fortschreitende Weißverfärbung des Silikons [WFHB+18].

---

<sup>1</sup> Es sind u. a. auch die Bezeichnungen Vakuumguss, Silikonguss, Softmolding, RTV Tooling/Molding, Liquid Resin Casting, Silikonformenbau oder Modellguss gebräuchlich. Das Gießen eines Wachslings für den Metallfeinguss mittels Vakuumgießen wird auch als *Investment Casting* bezeichnet [RAB07].

<sup>2</sup> Formtreue = Replikation der Urmodell-Dimensionen; Abformgenauigkeit = Replikation der Urmodell-Topologie

Obwohl das Verfahren in der einen oder anderen Variation von vielen produzierenden Unternehmen genutzt wird, wurde es bisher aufgrund der Alterungsproblematik selten eingesetzt für Stückzahlen, die über die Herstellung von Prototypen und Kleinserien hinausgehen [PD12, S. 112]. Es existiert in der Fachliteratur praktisch keine wissenschaftliche Auseinandersetzung mit dem Verfahren oder gar mit der Alterung der Gießwerkzeuge.

Hinsichtlich der maximal erzielbaren Gießzyklen pro Silikon-Gießwerkzeug herrscht in der Literatur aus gutem Grund Uneinigkeit. Da, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, die Anzahl erzielbarer Gießzyklen von vielen unterschiedlichen Einflussfaktoren bestimmt wird, können ausschließlich Schätzwerte angegeben werden. I. d. R. werden in wissenschaftlichen Publikationen und Anbieter-Websites Zahlen zwischen 15 und 45 genannt. Erfahrene Anwender des Verfahrens berichten hingegen auch von deutlich größeren Spannweiten – etwa zwischen 7 und 80 Gießzyklen. Die wesentlichen Gründe für die unterschiedlichen Alterungsgeschwindigkeiten von Gießwerkzeugen sind u. a. die Vielzahl unterschiedlicher Gießharze und Silikone, die signifikante Geometrieabhängigkeit der Alterung und Unterschiede im Handling der Gießwerkzeuge.<sup>1</sup> Diese Aspekte werden ab Kapitel 4 detailliert thematisiert.

Der weltweite Umsatz mit PUR betrug im Jahr 2014 über 50 Mrd. US\$. Bis zum Jahr 2022 wird ein durchschnittliches Umsatzwachstum von 4,8 % pro Jahr auf 74 Mrd. US\$ erwartet [Cer14]. Die weltweite Isocyanat-Kapazität betrug im Jahr 2000 etwa 4 Mio. t [Tho02, S. 63 ff.], im Jahr 2014 etwa 8,8 Mio. t und beträgt im Jahr 2020 über 13 Mio. t [Cer14]. Allein in Europa sind in 9 Werken, in denen Isocyanate hergestellt werden, etwa 1.000 Mitarbeiter beschäftigt und in 6.000 Werken, in denen PUR hergestellt wird, etwa 72.000 Mitarbeiter beschäftigt [AGO03]. Die materialwissenschaftlichen Erkenntnisse, die aus dieser Arbeit hervorgehen und auch grundlegende Aspekte des Materialverhaltens von PUR beleuchten, sind somit auch im breiteren Kontext der PUR-Verarbeitung relevant. Insbesondere das Diffusionsverhalten und die Materialanalytik der Ausgangsstoffe berühren unterschiedliche Bereiche der PUR-Industrie.

## **2.1.1 Prozessablauf**

Abbildung 3 zeigt beispielhaft die wesentlichen Prozessschritte des Vakuumgießens von PUR. Die genaue Dauer eines Gießzyklus hängt von vielen Faktoren ab. Die größten Anteile an der Gesamtzykluszeit haben i. d. R. die Aushärtung des Gießharzes im Ofen und das Geschick der Mitarbeiterin bzw. des Mitarbeiters. Da es sich beim Vakuumgießen meistens bzw. größtenteils um einen manuellen Prozess handelt, unterliegen die meisten Prozessschritte individuellen Schwankungen. Nachfolgend werden die in Abbildung 3 gezeigten Prozessschritte im Detail erläutert.

### **1.) Vorbereitung**

Zunächst wird die Werkzeugkavität von Rückständen vorheriger Gießzyklen gereinigt. Anschließend wird das Werkzeug für den nächsten Abguss verschlossen. Hierfür eignen sich beispielsweise Gurte, Klebeband oder Klammern. Für weichere Werkzeuge empfiehlt es sich, die nötige Schließkraft flächig aufzubringen, um die Kavität nicht zu deformieren. Dann wird das Werkzeug häufig auf 70 °C vorgeheizt und in der Vakuumkammer unter dem Trichter so platziert, dass die Kavität von unten nach oben befüllt wird.

### **2.) Dosierung**

Die gravimetrische Dosierung erfolgt i. d. R. manuell in Messbechern, die anschließend in entsprechende Halterungen in der Prozesskammer eingespannt werden. Das stöchiometrische Verhältnis ist bei kommerziellen Gießharzen dem Datenblatt zu entnehmen und kann je nach Funktionalität der

---

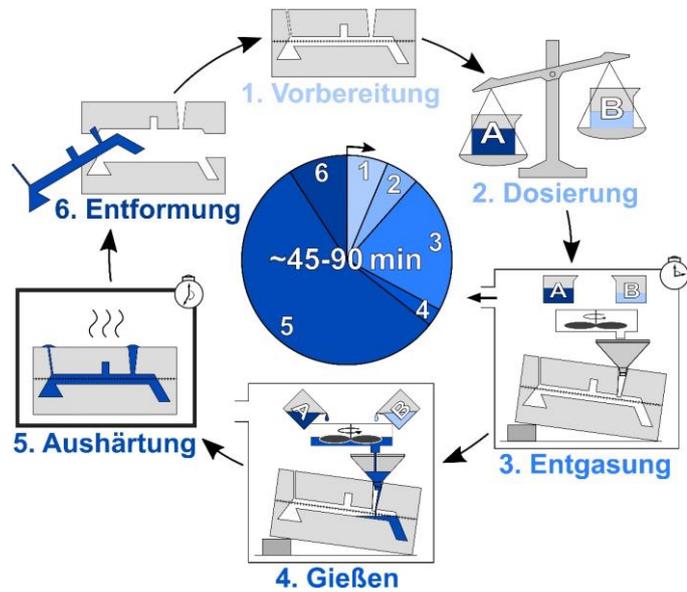
<sup>1</sup> Schließlich handelt es sich beim Vakuumgießen um einen weitgehend manuellen Prozess, der nicht zuletzt von der Sorgfalt des Anwenders bestimmt wird. Insbesondere die eingesetzten Werkzeuge und die erforderliche Kraft zum Entformen des Produkts haben einen maßgeblichen Einfluss auf die erzielbare Ausbringungsmenge.

Komponenten variieren. Es lassen sich bei Bedarf verschiedene Additive, Farb- oder Füllstoffe beimischen, die ggf. auch die Vernetzungsreaktion beeinträchtigen können.

### 3.) Entgasung

Die Evakuierung der Prozesskammer dauert zwischen 2 und 5 Minuten bis zu einem Druck von etwa 25 mbar und markiert den Beginn des Prozesses [MKT20]. Die Prozesskammer wird erst nach dem Befüllen des Gießwerkzeugs wieder geflutet.

Beide Komponenten des Gießharzes kommen im Laufe der Lagerung (bei häufigem Öffnen des Behälters) mit Gasen und Luftfeuchtigkeit in Berührung und können diese lösen. Ohne eine vorherige Entgasung würde dies zur Blasenbildung oder gar zum Schäumen des Gießharzes führen. Grund hierfür ist u. a. die Reaktion des Isocyanats mit Wasser, bei der  $\text{CO}_2$  entsteht (siehe Gleichung 2, S. 12). Aus diesem Grund verweilen die Komponenten zunächst getrennt in der Vakuumkammer. Unmittelbar nach der Evakuierung der Kammer beginnt eine starke Blasenbildung aufgrund der Expansion der gelösten Stoffe [Cle15, S. 120]. In der Regel dauert dieser Vorgang je nach Zustand der Komponenten zwischen 10 und 20 min. In der Praxis wird die Entgasung, nachdem die Komponenten zu schäumen aufgehört haben, noch für einige Minuten fortgesetzt, um das Risiko der Blasenbildung im Bauteil zu minimieren.



**Abbildung 3.** Schema der Prozessschritte beim Vakuumgießen und geschätzter Anteil an der Zykluszeit [WFKB+20].

### 4.) Gießen

Die Vermischung und das Vergießen der Gießharz-Komponenten erfolgen in der evakuierten Prozesskammer. Das Zusammenschütten der Komponenten aus den Messbechern wird manuell durch Hebel realisiert. Die anschließende Vermischung erfolgt durch einen in der Prozesskammer installierten Rührer. Die exotherme Reaktion beginnt unmittelbar nach dem ersten Kontakt der Komponenten. Dies führt durch die entstehende Reaktionswärme zunächst zu einer Reduzierung der Viskosität. Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt der Monomerumsatz und damit die Wärmeentwicklung ab. Das Molekulargewicht der entstehenden Polymere und damit die Viskosität nimmt daraufhin zu, bis das Gießharzgemisch schließlich geliert und nicht mehr fließfähig ist. Die Zeit, die zum Vermischen und Vergießen zur Verfügung steht, wird als Topfzeit bezeichnet und kann, je nach eingesetzten Komponenten, zwischen 30 s und 5 min betragen [Cle15, S. 122]. Das Gemisch wird über einen Trichter in den Anguss geleitet. Die vollständige Füllung der Kavität lässt sich am Austreten des Gießharzes durch die Steiger erkennen. Die Steiger dienen auch der Entgasung expandierender Blasen im Werkzeug. Nach vollständiger Füllung folgt eine weitere kurze Entgasung. Der exakte zeitliche Druckverlauf während dieses Prozessschrittes lässt sich manuell regeln und hängt vom Material und der Geometrie des Werkzeugs ab.

### 5.) Aushärtung

Je nach Temperatur und Zusammensetzung des PUR beträgt die Aushärte- bzw. Entformungszeit grob zwischen 10 und 60 min. Da die Vernetzungsreaktion des PUR exotherm verläuft, entsteht bei großen, dickwandigen Bauteilen mehr Wärme, die nur langsam vom Werkzeug abgeführt wird. Die Reaktionswärme führt wiederum dazu, dass die Reaktion schneller verläuft. Wie üblich bei Stufenwachstumsreaktionen, steigt das Molekulargewicht des PUR gegen Ende der Reaktionszeit am schnellsten.

## 6.) Entformung

Um die Entformung des Produkts zu erleichtern, können optional auch Trennmittel eingesetzt werden. Diese müssen teils vor jedem Abguss (*One-Shot Mold Release*) und teils nach mehreren Abgüssen (*Semipermanent*) neu aufgetragen werden. Hierbei handelt es sich i. d. R. um wasserbasierte Fluorpolymer-Dispersionen. Nachdem das Wasser vollständig verdampft ist, hinterlassen diese eine größtenteils geschlossene Schicht, die weder mit der Silikonoberfläche noch mit dem Gießharz intermolekulare Bindungen eingeht [Cle15, S. 109/251]. Trennmittel verringern die erforderliche Kraft zur Entformung des Bauteils, was insbesondere bei dünnwandigen Strukturen wichtig ist und zur Erhöhung der erzielbaren Standzeit des Werkzeugs beiträgt. Problematisch ist jedoch, dass sich i. d. R. durch den Einsatz eines Trennmittels an der Oberfläche transparenter Bauteile Schlieren bilden. Um die Entformung zu erleichtern, wird auch häufig Druckluft verwendet. Im Anschluss an die Entformung werden Anguss, Steiger und etwaige Kerne entfernt und das Bauteil wird entgratet. Das PUR lässt sich bei Bedarf schleifen, polieren, lackieren oder metallisieren.

### 2.1.2 Teilautomatisierung

Durch eine Teilautomatisierung des Prozesses lässt sich die Zykluszeit stark reduzieren. Abbildung 4 zeigt einen sog. *Rapid-Injektor*. Solche Anlagen sorgen für eine dauerhaft evakuierte und beheizte Lagerung der Gießharz-Komponenten, wodurch die Entgasungsphase entfällt. Überdies werden die Komponenten automatisch dosiert und über einen statischen Mischer mit einem einstellbaren Druck in das Werkzeug gegossen. Hierdurch wird der Gießvorgang beschleunigt und die manuelle Dosierung entfällt [Hag20]. Wenn die Aushärtezeit im Ofen mit dem Befüllen weiterer Gießwerkzeuge überbrückt wird, kann die Zykluszeit pro Bauteil drastisch reduziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Laborversuch mit 6 Gießwerkzeugen (mit je einer Kavität) bereits Zykluszeiten von unter 10 min realisiert. Die Zykluszeit lässt sich z. B. auch durch einen geringen Druckgradienten beim Befüllen des Werkzeugs verringern [KQLC19].



**Abbildung 4:** Foto einer Rapid-Injektor-Anlage bestehend aus Prozesskammer (links) und Dosieranlage (rechts).

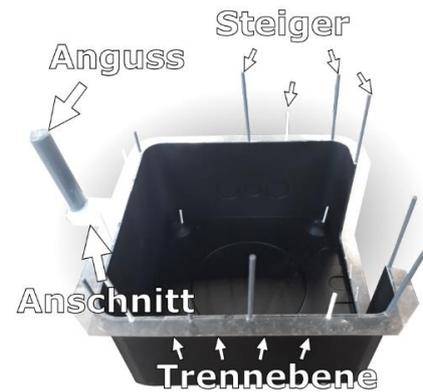
Trotz der enormen Zykluszeitersparnis ist der Einsatz von Anlagen zur Teilautomatisierung eher die Ausnahme. Grund hierfür ist, dass das Verfahren aufgrund der geringen Werkzeugstandzeit kaum zur Produktion von Mittelserien eingesetzt wird und sich die Investition zur Produktion von Unikaten und Kleinserien selten lohnt. Ständige Materialwechsel und Prozessumstellungen sind letztlich zu unflexibel für den Prototypenbau. Hieran zeigt sich jedoch, wie groß das derzeit ungenutzte Potential des Verfahrens für die Mittelserienproduktion ist.

### 2.1.3 Gießwerkzeuge

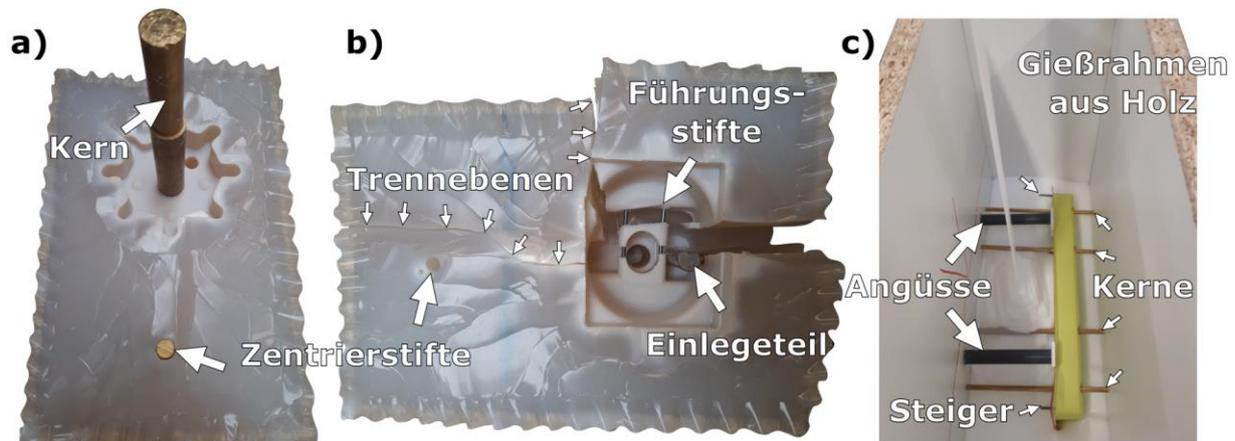
Zur Herstellung eines Gießwerkzeugs wird ein zu replizierendes Urmodell zusammen mit Anguss, Steigern und weiteren werkzeugspezifischen Features (siehe Abbildung 5) in einem Gießrahmen in unvernnetztes, fließfähiges Silikon eingebettet.<sup>1</sup> Nach der Aushärtung des Silikons werden diese wieder entfernt und das Werkzeug ist nach kurzer Nachbearbeitung direkt einsatzbereit. Jede Werkzeugherstellung ist abhängig vom individuellen Urmodell. Für ein qualitativ hochwertiges Ergebnis sind sehr viele Einflussfaktoren zu beachten.

<sup>1</sup> Sog. *Brush-on-Formen*, wo das Silikon schichtweise auf das Urmodell aufgespritzt wird, sind industriell nicht von nennenswerter Bedeutung und werden deshalb hier nicht weiter erläutert.

Grundsätzlich lassen sich die Werkzeuge anhand der Anzahl der Trennebenen grob unterteilen. Offene Werkzeuge besitzen keine Trennebene und keinen separaten Anguss. Sie werden durch die gleiche Öffnung befüllt und entformt. Halboffene Werkzeuge besitzen eine nicht-durchgängige Trennebene, die die Entformung von Hinterschnitten erleichtert. Diese Werkzeugarten erfordern sehr dehnbares bzw. reißfestes Silikon. Die meisten Werkzeuge sind zweiteilig – haben somit genau eine Trennebene (siehe Abbildung 6a). Hier besteht die Möglichkeit, die Werkzeughälften entweder sequenziell herzustellen oder das Urmodell vollständig in Silikon einzugießen und die Trennebene anschließend freizuschneiden. Eingefärbtes Silikon zu verwenden ist empfehlenswert, wenn die Komponenten z. B. für kleine Gießwerkzeuge manuell vermischt werden, damit eine unzureichende Vermischung anhand von Farbschlieren sichtbar wird. Für größere Gießwerkzeuge werden im industriellen Maßstab auch Dosier- und Mischanlagen verwendet. Hierbei werden i. d. R. transparente Silikone verwendet, die das präzise Freischneiden der Trennebene erleichtern. Insbesondere bei großen Werkzeugen, für die aus Gründen der Formstabilität eher härtere Silikone verwendet werden, werden Hinterschnitte häufig mit zusätzlichen Trennebenen realisiert. Es bietet sich an, die äußeren Bereiche der Trennebene uneben freizuschneiden (Wellenschnitt), um die ausgerichtete Positionierung der Werkzeughälften zu gewährleisten (siehe Abbildung 6a/b).



**Abbildung 5:** Präpariertes Urmodell für die Werkzeugherstellung.



**Abbildung 6:** (a/b) Fotos von je einer Werkzeughälfte zweier Gießwerkzeuge für technische Bauteile mit entfernbareren Kernen, metallischen Einlegeteilen, Zentrier- und Führungsstiften und (b) mehreren Trennebenen. Die Werkzeuge zeigen Alterungserscheinungen an der Kavitätsoberfläche. (c) Foto eines Gießrahmens während der Befüllung mit Silikon.

Kerne ermöglichen positionsgenaue Durchbrüche und starke Hinterschnitte. Je nach Material werden diese vor dem Abguss mit einem Trennmittel beschichtet. Für Werkzeuge mit mehreren Kavitäten können auch additiv gefertigte Anguss-Verteilersysteme verwendet werden.

Hinsichtlich der Materialauswahl ist beispielsweise zu beachten, dass eine geringere Viskosität die Abformung komplexer Geometrie oder Topologie verbessert. Möglichst selbsttrennendes, additionsvernetzendes Silikon ist teuer, eignet sich jedoch besser für höhere Stückzahlen. Weicheres Silikon erleichtert die Entformung von Hinterschnitten, wohingegen härteres Silikon eine bessere Formstabilität für große Kavitäten bietet (siehe Kapitel 2.1.4.1).

## 2.1.4 Materialien

Im Folgenden werden zunächst die Materialien, die beim Vakuumgießen eingesetzt werden, allgemein vorgestellt. Die in dieser Arbeit eingesetzten kommerziellen Produkte werden in Kapitel 3.3 erläutert.

### 2.1.4.1 Silikone

Grundsätzlich ist Silikon eine generische Bezeichnung für alle synthetischen Polymere, deren Hauptkette aus alternierenden Silizium- und Sauerstoffatomen, sog. Polysiloxanen, aufgebaut ist. Die Polysiloxane werden unterschieden anhand der an das Silizium gebundenen Seitengruppen. Das meistverbreitete Silikon ist das *Polydimethylsiloxan* (PDMS), dessen Strukturformel in Abbildung 7 dargestellt ist [RAA96; S. 492]. Andere Polysiloxane enthalten statt der beidseitigen Methylgruppen des PDMS u. a. auch Fluoroalkyl- (z. B.  $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), Amin- ( $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ), Vinyl- ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) oder Phenylgruppen ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) und weisen teils sehr unterschiedliche Eigenschaften auf [OD12, S. 17 ff.; Wac12]. Polysiloxane wie PDMS werden je nach Vernetzungsgrad grob in lineares, unvernetztes (bei RT flüssiges) *Silikonöl*, leichtvernetztes *Silikonelastomer* und starkvernetztes *Silikonharz* unterteilt. In der Regel zeichnen sich Silikone – und PDMS im speziellen – durch eine sehr geringe Oberflächenenergie ( $\sim 21 \text{ mN/m}$ ) aus, die auf die zumeist unpolaren Seitengruppen zurückzuführen ist. Dies ist häufig einer der Hauptgründe für den Einsatz von Silikon und spielt auch beim Vakuumgießen eine wesentliche Rolle, da hierdurch das Anhaften des ausgehärteten Gießharzes verhindert wird. Des Weiteren weist Silikon aufgrund der hohen Bindungsenergie der Siloxanverbindung ( $445 \text{ kJ/mol}$ ) eine hohe Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit ( $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , kurzzeitig bis zu  $\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) auf. Es hat wegen seiner unpolaren Seitengruppen und flexiblen Molekülstruktur eine sehr geringe Glasübergangstemperatur ( $\sim -120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und eine extrem hohe Permeabilität [BGPS14; Hal02, S. 308; Lee75; MVS19; OD12, S. 1 ff.; RAA96; S. 492]. Im unvernetzten Zustand ist es in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Hexan oder Heptan, löslich. Nach der Vernetzung ist es unlöslich, jedoch in zahlreichen Lösungsmitteln unterschiedlich stark quellbar [LPW03; Col12, S. 224].

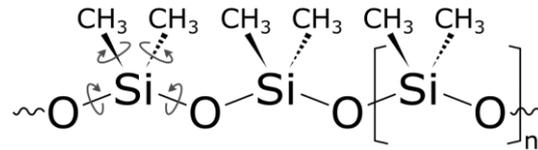
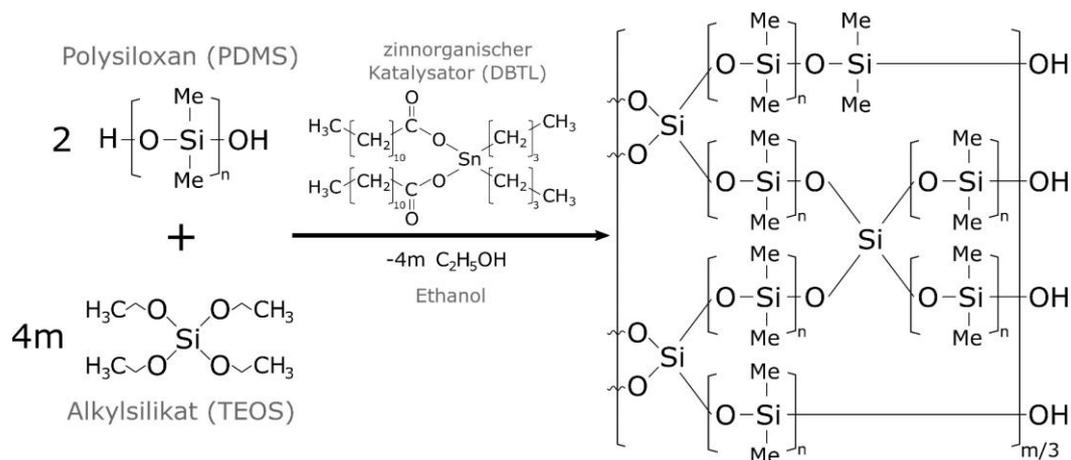


Abbildung 7: Struktur von Polydimethylsiloxan.

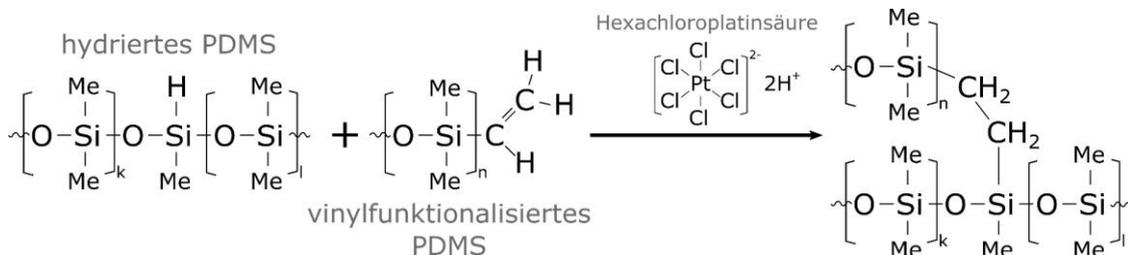
Derzeit wird für die industrielle Anwendung des Vakuumgießens praktisch ausschließlich raumtemperaturvernetzendes (RTV) PDMS zur Herstellung der Gießwerkzeuge eingesetzt (radikalische, hochtemperaturvernetzende (HTV) Silikone werden i. d. R. nicht als Abformmasse verwendet). Alternative Werkzeug-Materialien, die hier nicht weiter thematisiert werden, sind u. a. vernetzte Epoxide, Polyurethane oder Latex, harte Thermoplaste, Stahl und Aluminium [Cle15, S. 108], wobei letztere häufig unter der Bezeichnung *Reaction-Injection-Molding* (RIM) geführt werden. Generell werden die RTV Silikone in ein- und zweikomponentige – RTV-1 und RTV-2 – Systeme unterschieden. RTV-1 Silikone sind insbesondere als Dichtstoffe im Sanitärbereich bekannt. Hier führt Luftfeuchtigkeit zur Vernetzung der Präpolymere unter Abspaltung von Essigsäure. Da diese zwar unkompliziert in der Anwendung sind, jedoch eine große Oberfläche benötigen, um zu vernetzen, werden sie in der industriellen Anwendung nicht zur Herstellung von Gießwerkzeugen verwendet. Im privaten Gebrauch (z. B. Modellbau oder Maskenbildung) oder auch zur Abformung biologischer Proben für wissenschaftliche Untersuchungen oder Archivierung werden diese wegen der unkomplizierten Anwendung für offene, konturlose Gießformen verwendet. Gleiches gilt auch für additionsvernetzende RTV-2 Knetsilikone, die für die industrielle Anwendung weitestgehend irrelevant sind und im Folgenden nicht näher erläutert werden. Für die industrielle Anwendung des Vakuumgießens sind praktisch ausschließlich RTV-2 Systeme relevant, bei denen das Präpolymer mit Hilfe eines Katalysators vernetzt wird. Diese werden im Wesentlichen unterteilt in platinkatalysierte/additionsvernetzende bzw. zinnkatalysierte/kondensationsvernetzende Silikone.

Die Kondensationsvernetzung eines Polysiloxan-Präpolymers mit einem Alkylsilikat (wie z. B. Tetraethylorthosilikat (TEOS)) erfolgt in Anwesenheit eines zinnorganischen Katalysators (wie z. B. Dibutylzinnildilaurat (DBTL)). Diese Vernetzungsreaktion ist beispielhaft in Abbildung 8 dargestellt [CZS12; Czu86, S. 6 ff.]. Die Reaktion erfordert geringste Mengen Feuchtigkeit und ist in Anwesenheit eines Alkohols oder bei erhöhter Temperatur reversibel [KSW89, S. 55].



**Abbildung 8:** Kondensationsreaktion eines zinnkatalysierten PDMS (Me = Methylgruppe).

Die Additionsvernetzung von Silan- bzw. Hydridgruppen ( $-\text{Si}-\text{H}$ ) mit endständig vinylfunktionalisierten ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) Polysiloxanen durch Hydrosilylierung, wie in Abbildung 9 dargestellt, erfolgt i. d. R. in Anwesenheit eines Platin-Katalysators (z. B. Hexachloroplatinsäure; im ppm Bereich) [BKMS95; Col12, S. 224; Hal02, S. 308; KSW89, S. 56].



**Abbildung 9:** Additionsreaktion eines platinkatalysierten PDMS.

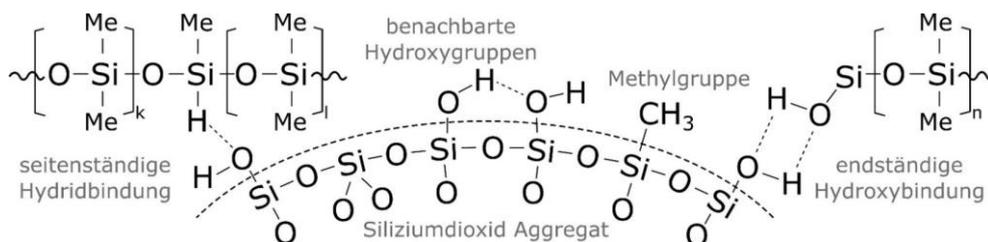
Da bei keiner dieser Reaktionen Wärme frei wird, können auch größere Mengen Silikon zu großen Gießwerkzeugen verarbeitet werden. Eine Erhöhung der Temperatur führt zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, wobei der Temperatureinfluss bei der Additionsvernetzung größer ist. Häufig wird bei den Ausgangskomponenten unterschieden zwischen Basis- bzw. Präpolymer und Vernetzer bzw. Härter, wobei die molekulargewichtsabhängige Viskosität des Präpolymers höher ist als die des Vernetzers. Das Präpolymer enthält i. d. R. einen Katalysator und manchmal einen Inhibitor, der die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert und ein homogeneres Netzwerk ermöglicht. Der Vernetzer ist meist eine chemisch stabile Mischung des eigentlichen Vernetzers mit inertem, unvernetztem PDMS, das der besseren Homogenisierung beim Mischen der Komponenten dient. Bei additionsvernetzenden Silikonen dient das zweifach vinylfunktionalisierte PDMS als Präpolymer und das mehrfach funktionelle, hydrierte PDMS dient als Vernetzer. Für die Bedingung gleich vieler funktioneller Gruppen lässt sich je nach Formulierung das stöchiometrische Mischungsverhältnis berechnen. Die begriffliche Unterscheidung der Komponenten ist jedoch aufgrund der großen Vielfalt an möglichen Materialformulierungen arbiträr [MVS19]. Eine hohe Mischungsviskosität des Silikons führt bei der Mischung der Komponenten zum Lufteinschlag, weshalb bereits bei der Werkzeugherstellung eine Vakuumentgasung und/oder eine evakuierte Mischanlage mit statischem Mischer erforderlich ist. Niedrigviskose Silikone sind häufig selbstentgasend (geringerer Luft-Einschlag beim Mischen) [RG20]. Kondensationsvernetztes PDMS ist im Vergleich zu additionsvernetzendem PDMS deutlich günstiger, weist jedoch aufgrund des volatilen Alkohol-Kondensats eine größere Schwindung auf (KV~0,3 %, AV~0,05) [Czu86, S. 6 ff.; RG20].<sup>1</sup> Insbesondere in der industriellen Anwendung des Vakuumgießens werden i. d. R. additionsvernetzende Silikone eingesetzt, da die Abführung des Kondensats und die daraus resultierende Volumenschwindung umso problematischer werden, je größer das Gießwerkzeug ist. Darüber hinaus sind kondensationsvernetzende Silikone deutlich alterungsanfälliger. Da die

<sup>1</sup> Die Schwindung ist auch abhängig von der Temperatur während der Vernetzung.

Vernetzungsreaktion ab ca. 70 °C reversibel ist, ist es generell nur bedingt geeignet für das Vakuumgießen mit Polyurethan.

Den Silikonen können weiterhin auch Füllstoffe zur Erhöhung der Härte (z. B. pyrogenes Siliziumdioxid) oder Additive wie Thixotropiermittel (z. B. für *Brush-on*-Formen), Reaktionshemmer (zur Erhöhung der Topfzeit) oder Pigmente (für leichtere manuelle Vermischung). Manche Silikone enthalten unvernetzte, lineare PDMS Moleküle, sog. freies Silikonöl und niedermolekulare, volatile, lineare und/oder zyklische Siloxanoligomere, die bei der Synthese überbleiben [RSTT00]. Diese diffundieren an die Kavitätsoberfläche und erzeugen einen Selbsttrennungseffekt, der die Entformung erleichtert und die Standzeit geringfügig erhöhen kann. Dies führt im Allgemeinen zu unerwünschten Schlieren bei glasklaren Abgüssen, beispielsweise aus H<sub>12</sub>MDI-basiertem PUR oder Epoxidharzen. Der Masseverlust durch das Verflüchtigen geringer Anteile an volatilen Siloxanen ist zeit- und temperaturabhängig und kann auch einen Einfluss auf die mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften des Silikons haben [RSTT00; ZMS17]. Zu den wichtigsten volatilen Siloxanen gehören die zyklischen Siloxane Hexamethylcyclotrisiloxan (D3), Octamethylcyclotetrasiloxan (D4), Decamethylcyclopentasiloxan (D5) und Dodecamethylcyclohexasiloxan (D6) und die linearen Siloxane Hexamethyldisiloxan (L2), Octamethyltrisiloxan (L3) und Decamethyltetrasiloxan (L4) [BBCD+17].

Da die intermolekularen Wechselwirkungen der PDMS Polymere sehr schwach sind und die Vernetzung dem Elastomer nur eine geringe Festigkeit verleiht, wird die Festigkeit häufig durch die Zugabe von feindispersierten Mikro- und Nanopartikeln aus pyrogenem Siliziumdioxid (SiO<sub>4/2</sub>, auch *pyrogene Kieselsäure*) erhöht. Diese Füllstoffe sind in technischen Silikonen weit verbreitet und werden teils mit hohen Gewichtsanteilen bis zu 50 % beigemischt. Dies dient im Wesentlichen der Erhöhung der Reißfestigkeit, Reißdehnung, Härte sowie thermischer Stabilität [ESJ06; LZHZ+15; MVS19; SHGK13]. Die Größe einzelner Primärpartikel liegt etwa zwischen 5 und 30 nm. Diese sind thermisch zu Sekundärpartikeln – sog. Aggregaten – von ca. 0,1 bis 1 µm verschmolzen, die wiederum amorphe Tertiärstrukturen von 1 bis 250 µm bilden können. Die massespezifische Oberfläche beträgt i. d. R. zwischen 150 und 300 m<sup>2</sup>/g [BCD75; GZ98; KSW89, S. 54]. Deren peripheren Hydroxy- bzw. Silanolgruppen (–Si–OH) adsorbieren, wie in Abbildung 10 gezeigt, über reversible Van-der-Waals-Wechselwirkungen an Silan- und endständige Hydroxygruppen des PDMS. Hierbei wird nach Polarität der Partikeloberfläche unterschieden zwischen hydrophilen (Hydroxygruppen) und hydrophoben (Methylgruppen) Partikeln [BCD75; ESJ06; MVS19; Wac10].



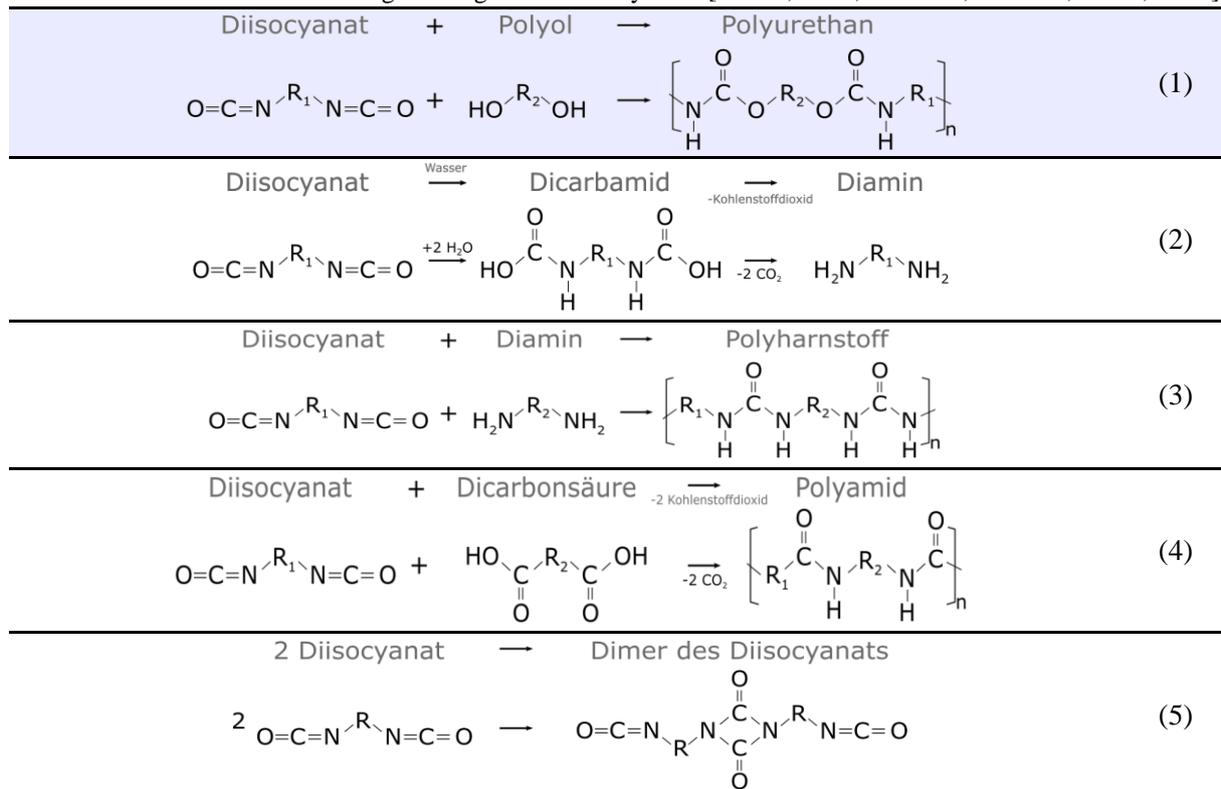
**Abbildung 10:** Mögliche Bindungen an der Oberfläche von Aggregaten pyrogener Kieselsäure in PDMS.

Das wesentlichste Merkmal, an dem sich unterschiedliche PDMS-Sorten nach der Vernetzungsreaktion unterscheiden lassen, ist die Vernetzungsdichte, die die mechanischen Eigenschaften beeinflusst [GYB09]. Sie resultiert aus der Molekulargewichtsverteilung der Präpolymere (i. d. R. 200 - 2000 Wiederholeinheiten) bzw. der Konzentration funktioneller Endgruppen [KSW89, S. 53]. Die Vernetzungsdichte ist definiert über die Anzahl an Vernetzungsstellen pro Volumen und lässt sich, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, nach der Flory-Rehner-Gleichung in einem Schwellungsexperiment bestimmen [FR43; ROAA11]. Die Vernetzungsdichte sowie der Ablauf der Reaktion sind abhängig von der Anzahl funktioneller Gruppen im Präpolymer. Die Komponenten sind stets vom Hersteller aufeinander abgestimmt, weshalb eine Abweichung von der im Datenblatt spezifizierten Mischung zur unvollständigen Vernetzung führen kann. Härteres Silikon ist besser für große und weiches besser für kleine Gießwerkzeuge geeignet, da weiche Gießwerkzeuge bei der Fixierung der Werkzeughälften oder bereits unter Eigengewicht deformiert werden können.

### 2.1.4.2 Gießharze

Beim klassischen Vakuumgießen kommen zweikomponentige PUR-Gießharze als Vergussmassen zum Einsatz. Neben Wachslingen für den Metallfeinguss lassen sich aber auch Epoxidharze, Polyesterharze, thermoplastische Polyamide, Silikone<sup>1</sup>, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Beton, Keramik oder niedrigschmelzende Metalle als Vergussmassen einsetzen [CPLJ+05; KBGR02; KW17; OCC02; RAB07; VSC11].<sup>2</sup> Diese unterscheiden sich u. a. hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften, Werkzeugverschleiß, Abformgenauigkeit, Topfzeit, Maßhaltigkeit und Alterungsbeständigkeit.<sup>3</sup> Ein Verschleiß der Gießwerkzeuge tritt jedoch bei allen zur Produktion technischer Bauteile verwendeten Vergussmassen auf.

**Tabelle 1:** Chemische Reaktionsgleichungen der Diisocyanate [Mei07, S. 29; HMW13, S. 33/53; Ion05, S. 13].



Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschließlich mit PUR-basiertem Vakuumgießen, welches aufgrund der vielfältigen Materialeigenschaften, verhältnismäßig schnellen Aushärtung und hohen Abformgenauigkeit am weitesten verbreitet ist und von der großen Mehrheit der namenhaften Branchenvertreter angeboten wird.

PUR ist eine Stofffamilie, die thermoplastische, elastomere und duroplastische Polymere mit unterschiedlichsten molekularen Charakteristika umfasst. Allen Polyurethanen ist die charakteristische Urethangruppe (–NH–CO–O–) gemein, die aus der chemischen Reaktion der Hydroxygruppe (–OH) eines Alkohols mit der Isocyanat-Gruppe (–N=C=O) eines Isocyanats entsteht. Mehrfunktionelle *Polyole*, die mehrere Hydroxygruppen aufweisen, und *Polyisocyanate*, die mehrere Isocyanat-Gruppen

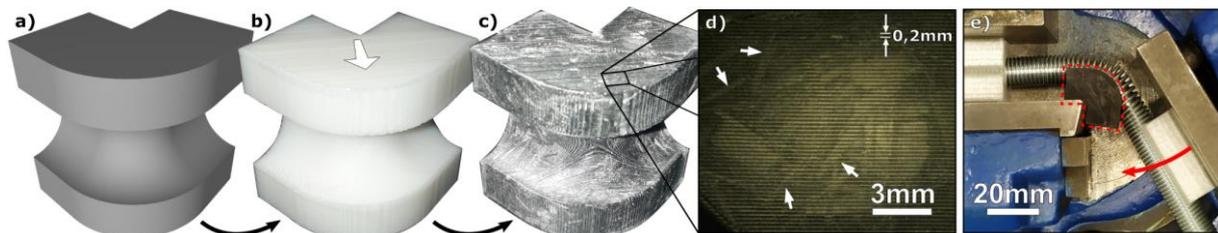
<sup>1</sup> Beim Gießen von Silikon in Silikon-Gießwerkzeuge werden Trennmittel eingesetzt, um das Anhaften des Gießlings an der Werkzeugkavität zu vermeiden.

<sup>2</sup> Einige dieser Varianten, wie z. B. der Polyamidguss, werden häufig begrifflich vom klassischen Vakuumgießen unterschieden.

<sup>3</sup> Polyester und Epoxidharze sind weitestgehend selbstentgasend, d. h. können auch ohne Vakuumkammer verwendet werden, benötigen jedoch i. d. R. mehrere Stunden zur vollständigen Aushärtung und weisen eine geringe UV-Beständigkeit und Kratzfestigkeit auf, weshalb sie eher im privaten Gebrauch anzutreffen sind. Die Zugabe von UV-Absorbieren geht stets mit der Abnahme der mechanischen Eigenschaften und Zunahme der Entformungszeit einher.

aufweisen, reagieren in einer exothermen Polyadditionsreaktion zu PUR. Die Reaktionsgleichungen in Tabelle 1 zeigen alle chemischen Reaktionen der Diisocyanate, die für diese Arbeit relevant sind.

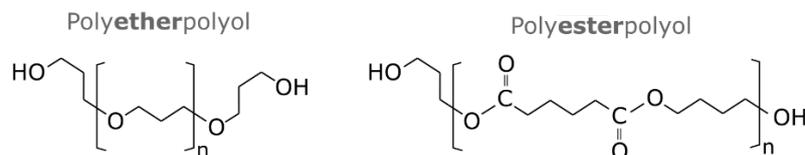
Di- und Diisocyanate reagieren zu linearem (d. h. thermoplastischem) PUR, wohingegen Di- und Triisocyanatgemische mit Di- und Triolgemischen zu vernetztem (d. h. elastomerem oder duroplastischem) PUR reagieren. Aufgrund der hohen Vielfalt unterschiedlicher Monomere, die sich jeweils durch die Anzahl funktioneller Gruppen und den Aufbau des organischen Rests definieren, decken Polyurethane ein sehr breites Eigenschaftsspektrum ab. Bei den Polyolen und den Polyisocyanaten handelt es sich somit ebenfalls um eigene Stofffamilien. Neben diesen beiden Reaktionspartnern enthalten PUR-Vergussmassen häufig Kettenverlängerer (niedermolekulare Di- und Triole), Vernetzter (aromatische Diamine), Katalysatoren, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und sonstige Additive [Cle15, S. 65 ff.; FYS05; YC96]. Abbildung 11 zeigt beispielhaft ein im Vakuumgießen hergestelltes kohlenstofffaserverstärktes PUR-Bauteil.



**Abbildung 11:** (a) CAD-Modell einer Biegeführung für Edelstahlrohre, (b) mittels FDM gedrucktes Urmodell aus ABS (0,2 mm Schichthöhe), (c) mittels Vakuumgießen hergestellte Replikation des Urmodells aus transparentem, kohlenstofffaserverstärktem PUR, (d) Lichtmikroskop-Aufnahme der Oberfläche und (e) PUR-Replikation unter mechanischer Belastung beim Biegen eines Edelstahlrohres (Ø10x1 mm) [WFBE+20].

#### 2.1.4.2.1 Polyole

Polyole (bzw. *Polyalkohole*) sind linear oder zyklisch aufgebaute chemische Verbindungen, die mehr als eine Hydroxygruppe enthalten. Bei zwei- bzw. drei-funktionellen Polyolen spricht man auch von Di- bzw. Triolen. Zu den wichtigsten Vertretern der Polyole in der PUR-Herstellung gehören die Polyether- und Polyesterpolyole (siehe Abbildung 12), die sich wiederum in Molekulargewichtsverteilung und Anzahl funktioneller Gruppen unterscheiden. Für starres bzw. hartes PUR, welches häufig beim Vakuumgießen verarbeitet wird, werden i. d. R. oligomere Polyole eingesetzt, die mehrere Verzweigungen und funktionelle Hydroxygruppen aufweisen (etwa 3 - 8 pro mol). Je höher der Anteil funktioneller Gruppen und cycloaliphatischer/aromatischer Strukturen im Oligomer ist, desto härter ist i. d. R. das resultierende PUR [Ion05, S. 317; Lec12; Uhl98, S. 208].



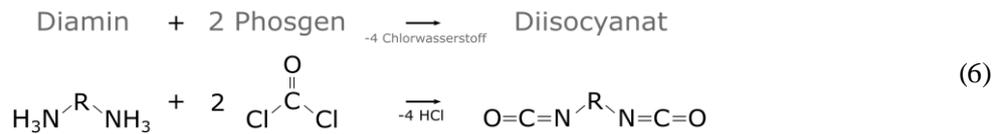
**Abbildung 12:** Strukturformeln von Polyether- und Polyesterpolyolen.

Die Polyol-Komponente spielt zwar eine wesentliche Rolle für die Materialeigenschaften des polymerisierten PUR, hat jedoch, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, keinen direkten Einfluss auf die Alterung von Silikon-Gießwerkzeugen und wird deshalb hier nicht im Detail betrachtet.

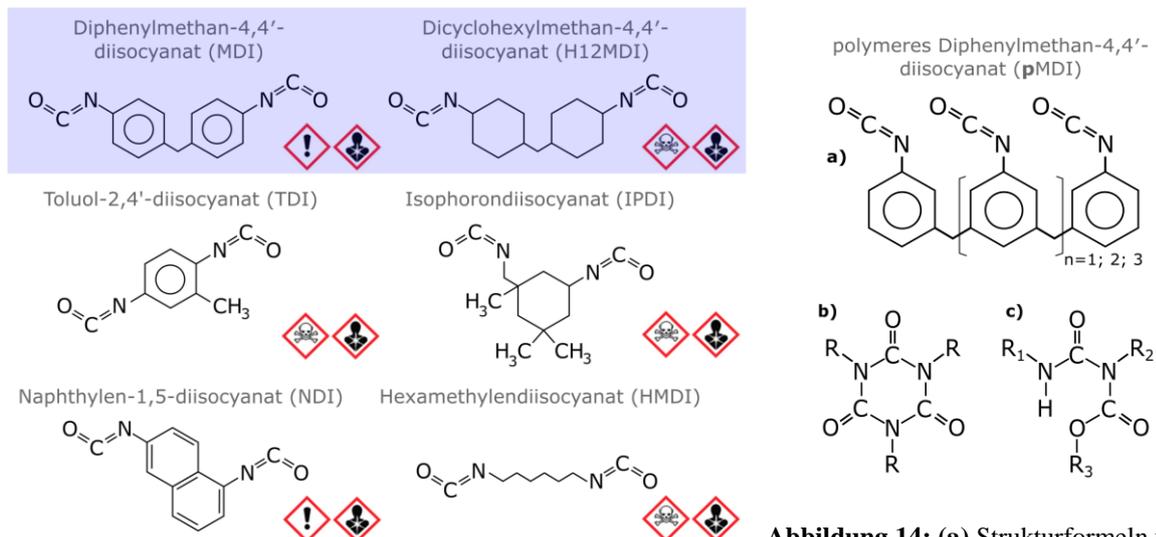
#### 2.1.4.2.2 Isocyanate

Isocyanate (bzw. *Di-, Tri- oder Polyisocyanate*<sup>1</sup>) entstehen bei der Umsetzung eines Amins mit Phosgen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

<sup>1</sup> In dieser Arbeit wird häufig die allgemeine Bezeichnung *Isocyanate* verwendet. Damit sind hier – außer, wenn explizit darauf hingewiesen wird – nie *Monoisocyanate* gemeint. *Polyisocyanate* bezeichnen alle Isocyanate, die zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen aufweisen.



Wie auch bei den Polyolen, wird hier, je nach Anzahl funktioneller Isocyanat-Gruppen, unterschieden zwischen Mono-, Di-, Tri- oder Polyisocyanaten. Mehrfunktionelle Isocyanate werden zur Herstellung von PUR verwendet. Abbildung 13 zeigt einige Diisocyanate, die üblicherweise Anwendung in der PUR-Herstellung bzw. -Verarbeitung finden, wobei Diphenylmethan-4,4' bzw. -2,4' diisocyanat (MDI<sup>1</sup>) den größten und Toluol-2,4' bzw. -2,6' diisocyanat (TDI) den zweitgrößten Anteil am Weltmarkt hat. Gemeinsam machen diese beiden Isocyanate mehr als 95 % der weltweiten Produktion aus [AGO03, Lee98, S. 9]. Für das Vakuumgießen werden fast ausschließlich MDI und das ähnlich aufgebaute, 12-fach hydrierte MDI – Dicyclohexylmethan-4,4' diisocyanat (H<sub>12</sub>MDI) – verwendet. Andere Diisocyanate sind aufgrund ihrer höheren Toxizität, geringeren Topfzeit oder schlechteren Fließeigenschaften für das Vakuumgießen weniger gut geeignet. Die Reaktivität der jeweiligen Isocyanat-Gruppe ist immer abhängig vom Aufbau des organischen Rests sowie der Position innerhalb des Moleküls [Mei07, S. 348].



**Abbildung 13:** Strukturformeln verschiedener Diisocyanate für die PUR-Herstellung.

**Abbildung 14:** (a) Strukturformeln von polymerem MDI<sup>2</sup>, (b) einer Isocyanurat- und einer (c) Allophanatgruppe.

Da bei der Synthese der Diisocyanate i. d. R. auch Polyisocyanate entstehen, liegen MDI und H<sub>12</sub>MDI in kommerziell erhältlichen Gießharzen<sup>3</sup> oft (etwa 80 % Marktanteil [AGO03]) als Gemisch von Monomeren mit höhermolekularen Präpolymeren vor. MDI-basierte Isocyanate sind Mischungen aus MDI mit sog. polymerem MDI (pMDI) [FZKS+07]. Dies ist aufgrund der höheren Lagerbeständigkeit, geringeren Toxizität und niedrigen Siedepunktes häufig erwünscht. Abbildung 14a zeigt die Strukturformel des pMDI. H<sub>12</sub>MDI-basierte Isocyanate enthalten auch teils Polyisocyanate (hier: pH<sub>12</sub>MDI), die mit einem Isocyanat-Überschuss mit einem Polyol synthetisiert werden [FYS05] oder auch sog. Allophanat-, Biuret- oder Isocyanurat-Trimere (siehe Abbildung 14b, c), die 3 reaktive Isocyanat-Gruppen aufweisen und als Vernetzungspunkte dienen [AGO03; CR07; DMJ96].

<sup>1</sup> Für MDI sind eine Reihe unterschiedlicher Synonyme geläufig. Üblich sind u. a. Methylendiphenyldiisocyanat, Diisocyanatodiphenylmethan oder Methylendiphenylisocyanat. Die generische Bezeichnung *MDI* bezieht sich i. d. R. auf reines MDI [AGO03, S.290].

<sup>2</sup> Da die Zählweise der Wiederholeinheiten erfahrungsgemäß zu Missverständnissen führt, sei hier darauf hingewiesen, dass sich der Index *n* in dieser Arbeit auf die Anzahl der Wiederholeinheiten *zwischen den Endgruppen* bezieht. Z. B. hat ein pMDI-Molekül mit *n*=2 Wiederholeinheiten 4 Isocyanat- bzw. Phenylgruppen. Von den hier aufgelisteten Isocyanaten existieren meist mehrere Isomere, die in kommerziellen Produkten zu einem geringeren Anteil auch vorkommen.

<sup>3</sup> Diese werden unspezifisch auch als *technisches* MDI bzw. H<sub>12</sub>MDI bezeichnet [AGO03].

Das pMDI unterscheidet sich vom Reinstoff anhand der Anzahl der Phenyl-Ringe, wobei der jeweilige Masseanteil mit zunehmender Anzahl an Ringen abnimmt (i. d. R.  $n \leq 3$ ) [FZKS+07]. Reines MDI ist bei Raumtemperatur ein kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 38 °C [NN12]. Gleiches gilt für reines H<sub>12</sub>MDI mit einem Schmelzpunkt von 25 °C. Durch die Mischung mit höhermolekularen Polyisocyanaten (bzw. im Fall von H<sub>12</sub>MDI auch durch die Mischung mit Konstitutionsisomeren [DMJ96]) wird eine regelmäßige Anordnung bei der Kristallisation erschwert, wodurch das Material bei Raumtemperatur fließfähig bzw. gießbar bleibt. Des Weiteren führt die Mischung mit tri- und tetrafunktionellen Monomeren bei der Polyadditionsreaktion zur Ausprägung von Vernetzungspunkten, sodass beim Vakuumgießen verwendete Vergussmassen je nach Vernetzungsdichte ausschließlich Elastomere oder Duroplaste erzeugen [Luk01].

Die meisten Isocyanat-Reaktionen verlaufen exotherm und ohne erforderliche Aktivierungsenergie. An feuchter Luft reagieren Diisocyanate mit Wasser unter Bildung einer festen Polyharnstoffgrenzschicht und langsamer CO<sub>2</sub>-Entwicklung (siehe Gleichung 2) [NN12]. Insbesondere die aromatischen Isocyanate können auch ohne Katalysatoren mit sich selbst durch Dimerisierung reagieren (siehe Gleichung 5) [BRCF+18]. Diese beiden Reaktionen können besonders beim manuellen Vakuumgießen die Qualität und Haltbarkeit der Gießharze einschränken [Cle15, S. 122] und können bei Experimenten einen Einfluss auf die Varianz der Ergebnisse haben.

MDI bzw. MDI/pMDI ist nicht zuletzt wegen des großen Marktanteils die günstigste Vergussmasse und wird auch im Vakuumgießen standardmäßig für eine Vielzahl von Anwendungen verwendet. Im Vergleich zu H<sub>12</sub>MDI-basiertem Isocyanat ist es weniger gefährlich für die menschliche Gesundheit. Die gesundheitlichen Auswirkungen von Isocyanaten und insbesondere von MDI wurden in unzähligen Studien untersucht und sollen hier nicht im Detail erläutert werden [ABKB+99, BBMN+01, BMAC+94, SHHH+00]. H<sub>12</sub>MDI-basierte Gießharze eignen sich zur Herstellung von hochtransparenten Bauteilen und sind aufgrund ihres aliphatischen Aufbaus deutlich Hydrolyse- und UV-stabiler, aber auch deutlich reaktionsträger als MDI-basierte Gießharze [Cle15, S. 22/116 ff.; Mei07, S. 348]. Aus diesem Grund werden H<sub>12</sub>MDI-basierten Gießharzen i. d. R. Zinn-Katalysatoren wie z. B. DBTL zugegeben [Evo19]. Bei kommerziellen Gießharzen können sich die genauen Zusammensetzungen signifikant unterscheiden, wobei der Gehalt an MDI bzw. H<sub>12</sub>MDI i. d. R. zwischen 30 und 80 % schwankt [NN12].

## 2.1.5 Stand der Forschung

In der wissenschaftlichen Fachliteratur ist die Auseinandersetzung mit dem Thema Vakuumgießen, abgesehen von den aus dieser Arbeit hervorgegangenen Publikationen, sehr überschaubar. In den wenigen Publikationen, die zu diesem Thema existieren, wird lediglich über die Anwendung des Verfahrens in einem anderen thematischen Kontext und nicht über das Verfahren selbst berichtet. Wenn Publikationen das Verfahren selbst thematisieren, stehen i. d. R. wirtschaftliche Untersuchungen im Fokus. Beispielsweise untersuchten KAI *et al.* unterschiedliche technische und wirtschaftliche Aspekte des Vakuumgießens in der Herstellung von Steckverbindungen und verglichen das Verfahren mit dem Rapid Tooling durch Stereolithographie. Ihr Vergleich fiel unterm Strich deutlich zugunsten des Vakuumgießens aus [KHH98]. In einer Studie von ZMARZŁY *et al.* wurde der 3D-Druck mittels PolyJet-Verfahren zur Herstellung von Silikon-Gießwerkzeugen verwendet. Hierbei wurden Oberfläche und Formtreue während jedes Prozessschritts untersucht, um etwaige Formabweichungen zu modellieren [ZGK20]. RAMOS *et al.* publizierten eine ähnliche Studie und verglichen die Kosten und die Abformgenauigkeit des Vakuumgießens via Silikon-Gießwerkzeug mit denen des RIM-Verfahrens via Aluminium-Gießwerkzeug. Hier wurde gezeigt, dass die Kosten für die Herstellung eines Prototyps mittels RIM mehr als doppelt so hoch sind wie die Kosten der Herstellung mittels Vakuumgießen. Die Kosten des Urmodells beliefen sich beim Vakuumgießen auf 65 % der Gesamtkosten des Prototyps. Die Autoren stellten fest, dass Silikon-Gießwerkzeuge zwar deutlich günstiger und schneller einsatzbereit sind, sich aufgrund der geringen Werkzeugstandzeit jedoch für hohe Stückzahlen nicht rentieren [RRS03]. In einer Vergleichsstudie mehrerer verschiedener Rapid-Tooling-Methoden von CHUA *et al.* wurden dem Vakuumgießen die geringste Werkzeugstandzeit (~20 Zyklen), die geringsten

Werkzeugkosten und eine verhältnismäßig kurze Werkzeug-Entwicklungszeit zugesprochen [CHH99]. Die Möglichkeiten zur flexiblen Formgebung beim Vakuumgießen zeigte BUDZIK (ähnlich wie auch OLEKSY *et al.* zur Demonstration einer Gießharz-Weiterentwicklung [OHB08]) anhand der Herstellung eines filigranen Turbolader-Impellers und verwies auch explizit auf die Limitierung des Verfahrens aufgrund geringer Werkzeugstandzeiten [Bud07]. Weitere Erwähnung findet das Gießen mittels Silikonformen in der Literatur unter dem Namen *Soft Lithography*, *Replica Molding* oder *Soft Molding*, wobei Mikro- bis hin zu Nanostrukturen in PDMS eingebettet und repliziert oder auf PDMS aufgetragen und auf ein Substrat übertragen wurden [BSSD+05; Col12, S. 223; PRH09; WWYH+08; QXW10; ZXW97]. NG *et al.* zeigen beispielsweise das Potential von PUR zur Massenproduktion von Mikroelektroden für die Elektroenzephalografie [NSLN+09]. ZHAO *et al.* nutzten das Gießen von Polyesterharz zur Replikation von Haihaut-Strukturen. XIAO *et al.* verwendeten eine ähnliche Herangehensweise zur Replikation nanostrukturierter Oberflächen zur Erzeugung von superhydrophoben Polymermembranen [XZLH19]. THIAN *et al.* und JO *et al.* untersuchten in unabhängigen Studien die Anwendbarkeit für die Herstellung von Mikrostrukturen für die Mikrofluidik und fanden in diesem Zusammenhang auch eine erzielbare Maßhaltigkeit des Verfahrens im Submikrometerbereich [JVMB00; TFWL+08]. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen TRAUTMANN *et al.*, die zeigten, dass sich mit Hilfe von Silikonformen Mikronadel-Arrays für medizinische Anwendungen aus verschiedenen Polymeren replizieren lassen. Die hier untersuchten Nadeln hatten eine Länge von 150 µm und einen Durchmesser von weniger als 2 µm [THMR+05]. DENOUAL *et al.* demonstrierten auf ähnliche Weise die Abformgenauigkeit von PDMS in der Herstellung von Biochips mit Strukturen im Mikrometerbereich. Dabei wiesen sie explizit auf die Kosten herkömmlicher Herstellungsmethoden und die Notwendigkeit eines Kleinserienverfahrens für solche Anwendungen hin [DMLM+06]. Silikonwerkzeuge wurden beispielsweise auch verwendet zur Untersuchung und Archivierung archäologischer Funde oder biologischer Proben [IJ96; RM19]. Strömungssimulationen von Gießharzen im Vakuumgießen wurden von OLEKSY *et al.* untersucht [OHB10]. Eine Methode zur Detektion von Lufteinschlüssen in Silikon-Gießwerkzeugen mit Hilfe eines He/Ne-Lasers wurde von KUO *et al.* entwickelt [KC13]. In einer Veröffentlichung von KUO *et al.*, die sich explizit mit der Alterung des Silikons beim Vakuumgießen mit ABS-Gießharz befasst, wurde lediglich gezeigt, dass sich das Silikon weiß färbt und die Rauheit Ra der Kavitätsoberfläche bis zum 25. Abguss zunimmt [KW17].

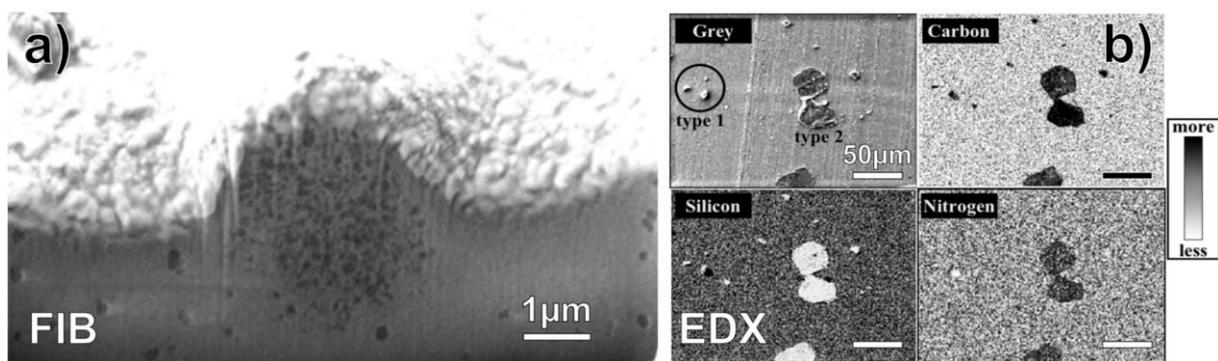
Es lässt sich somit sagen, dass das Vakuumgießen und verwandte Gießverfahren in der wissenschaftlichen Fachliteratur fast ausschließlich im Hinblick auf ihre Anwendung Erwähnung finden. Das Vakuumgießen selbst bzw. die verwendeten Materialien oder deren Optimierung sind jedoch eher selten Gegenstand der Untersuchung. Hinsichtlich der Untersuchung und Prävention der Alterungsmechanismen beim Vakuumgießen mit PUR beschränkt sich der Stand der Forschung auf die Publikationen, die von der AG Hüsgen im Rahmen des Forschungsprojekts *Silimold* veröffentlicht wurden (Europäischer Fonds für Regionale Entwicklung [EFRE], Förderkennzeichen: 300047102).

Hier zu nennen sind im Wesentlichen die Veröffentlichungen von STRUBE *et al.* *Enhancement of the Long Life Cycle of Silicone Molds for Vacuum Casting Processes* [SBH14] und *Examination of the Aging Effects of Silicone Molds During Vacuum Casting Processes via Scanning Electron Microscopy* [SBBH15].<sup>1</sup>

Erstere befasst sich einerseits mit grundlegenden Untersuchungen zur Ursache der Alterung und andererseits mit einem Ansatz zur Erhöhung der Ausbringungsmenge der Gießwerkzeuge. Zunächst wurde das PDMS mit den einzelnen PUR-Komponenten in Kontakt gebracht. Anschließend wurde in Abhängigkeit der Kontaminationsdauer die Änderung des Probengewichts und der Farbe gemessen. Hierbei konnte zweifelsfrei gezeigt werden, dass auch bei mehrtägiger Exposition (bei 70 °C) ausschließlich die Isocyanat-Komponente nachweisbare Materialänderungen verursacht. Diese Ergebnisse konnten auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit für jedes getestete Material reproduziert

<sup>1</sup> In beiden Publikationen wurden die Untersuchungen mit dem H<sub>12</sub>MDI-basierten PUR-Gießharz PRC 1708 und dem additionsvernetzenden Silikon Köraform 42 W B durchgeführt.

werden. Darüber hinaus wurde auch untersucht, ob sich das vom Silikon absorbierte Isocyanat nach einer definierten Anzahl von Gießzyklen mit Hilfe von Lösungsmitteln wieder aus dem Silikon extrahieren lässt. Für diese „Regenerationsmethode“ wurden Gießwerkzeuge in jeweils 7 unterschiedlichen Lösungsmitteln für verschiedene Zeitintervalle im Ultraschallbad eingelegt. Es konnte dabei gezeigt werden, dass sich das Isocyanat partiell aus dem PDMS extrahieren lässt. Dabei stellte sich heraus, dass durch die Behandlung mit Lösungsmitteln auch lineares PDMS – sog. freies Silikonöl – aus dem vernetzten Silikon herausgelöst wird und wiederum die Materialeigenschaften negativ beeinträchtigt. Diese Problematik konnte durch Beimischung von Silikonöl zum eingesetzten Lösungsmittel teilweise behoben werden. Das beste Ergebnis – eine Erhöhung der Ausbringungsmenge um bis zu 60 % – wurde in dieser Studie mit einer 3:1 Aceton/Silikonöl-Mischung erzielt, die alle 10 Gießzyklen für 1 h im Ultraschallbad zur Regeneration der Werkzeuge eingesetzt wurde [SBH14; SBHB+15]. Da jedoch nach jeder Regeneration eine Trocknung des Werkzeugs erforderlich ist und der Umgang mit größeren Mengen Lösungsmittel weitere Herausforderungen mit sich bringt, hat sich diese Methode in der industriellen Praxis nicht durchsetzen können.



**Abbildung 15:** (a) FIB-Schnitt und (b) EDX-Mapping von Partikeln in einer PDMS-Oberfläche mittels REM nach 24 h Isocyanat-Exposition bei 50 °C. Nicht-substanziell angepasster Nachdruck aus [SBBH15] mit Genehmigung von Taylor & Francis.

Die zweite Publikation von STRUBE *et al.* schildert die Untersuchung der Alterung von Silikon-Gießwerkzeugen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Hierin wird ebenfalls herausgestellt, dass die Polyol-Komponente keinen nachweisbaren Einfluss auf die Alterung des Silikons hat. Es wird als wesentliche Ursache der Alterung das Auftreten unterschiedlicher Nano- und Mikropartikel auf bzw. in der Oberfläche des Silikons identifiziert. Wie in Abbildung 15 zu sehen ist, wurden diese Partikel mittels REM untersucht und anhand ihrer Größe kategorisiert. Abbildung 15a zeigt den Querschnitt eines in der Oberfläche eingebetteten Partikels, der mittels *Focused Ion Beam* (FIB) mittig aufgeschnitten und freigelegt wurde. Abbildung 15b zeigt Elementarverteilungsbilder der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX-Mapping) im REM, die durch den Stickstoffgehalt des Partikels den Nachweis erbringen, dass es sich bei den untersuchten Partikeln um Derivate des verwendeten Isocyanats handelt [SBBH15; HBS14].

Prozesstechnische Anpassungen zur Erhöhung der Ausbringungsmenge, wie etwa die Vorvernetzung des Gießharzes, eine dauerhafte Temperierung des Werkzeugs oder der Einsatz verschiedener Trennmittel, wurden mit begrenztem Erfolg im Forschungsprojekt *Silimold* untersucht. Durch den Einsatz dieser Methoden lässt sich die Ausbringungsmenge pro Werkzeug i. d. R. nicht im vermarktungsrelevanten Maße erhöhen. Auch wenn in vorangegangenen Arbeiten keine vollständige Lösung der Problematik erzielt werden konnte, baut die vorliegende Arbeit maßgeblich auf diesen Erkenntnissen auf. Deshalb wird im Folgenden stets explizit darauf hingewiesen, wenn nicht-veröffentlichte Ergebnisse aus vorangegangenen Arbeiten in die vorliegende Arbeit eingeflossen sind oder zu neuen Erkenntnissen wesentlich beigetragen haben.

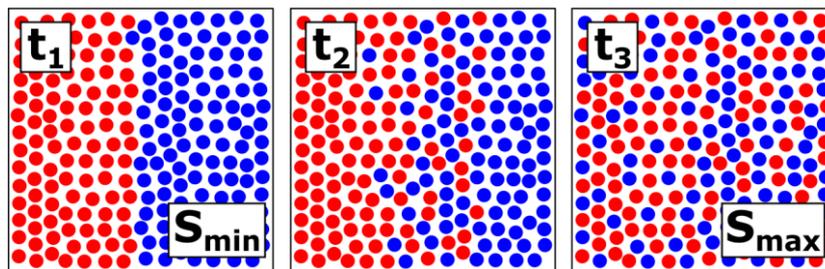
## 2.2 Diffusion in Polymeren

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Aspekte sowie der aktuelle Stand der Forschung im Bereich der Diffusion im Allgemeinen und speziell innerhalb von Polymeren dargelegt. Da die Diffusion in einer Vielzahl von technischen und natürlichen Prozessen eine große Rolle spielt, hat die Thematik Einzug in praktisch alle Teilgebiete der Naturwissenschaften gehalten. Die wissenschaftliche Auseinandersetzung mit dem Thema begann im Jahr 1855 mit der erstmaligen mathematischen Beschreibung des Phänomens durch Adolf Fick [Fic55]. Seit Albert Einsteins mathematischer Beschreibung Brown'scher Molekularbewegung im Jahr 1905 [Ein05] wurden die treibenden Mechanismen der Diffusion in unzähligen Publikationen thematisiert. Insbesondere seit Ende der 30er Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurden die Eigenheiten der Diffusion in Polymeren intensiv erforscht. Im Folgenden sollen die Grundlagen der Diffusion sowie experimentelle und theoretische Ansätze zur Beschreibung der Diffusion erläutert werden. Der hierzu aufgezeigte Überblick über die einschlägige Fachliteratur wird dabei immer in den Kontext der vorliegenden Arbeit eingeordnet.

### 2.2.1 Grundlagen der Diffusion

Die Diffusion von Fluiden in und durch polymere Feststoffe ist in einer Vielzahl von technischen Anwendungen von großer Bedeutung. Hierzu gehören u. a. Stofftrennung durch Polymermembranen, Lebensmittelverpackungen, Treibstofftanks, Bekleidung, Isolierung von elektrischen Komponenten [Mas03, S. 22 ff.] und, wie im Fall der vorliegenden Arbeit, Vakuumgießen und Barrierebeschichtungen.

Die Diffusion (lat. *diffundere*: ausbreiten) ist der physikalische Prozess, der den durch Konzentrationsunterschiede bedingten Stofftransport in gasförmigen, flüssigen oder festen Medien beschreibt. Der Prozess beruht auf der sog. Brown'schen Molekularbewegung, die die zufällige Bewegung von Teilchen – d. h. Atome, Moleküle oder Ladungsträger – aufgrund ihrer thermischen Energie beschreibt. Obwohl diese Brown'sche Molekularbewegung räumlich ungerichtet ist, bewegen sich bei einem vorliegenden Konzentrationsgradienten statistisch mehr Teilchen in Richtung einer geringeren Konzentration. Die Entropie  $S$  des betrachteten Systems nimmt so lange zu, bis sich mit einem statistisch wahrscheinlichen Makrozustand ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der Diffusion durch zunehmende Entropie ( $t_1 < t_2 < t_3$ ).

Abbildung 16 zeigt den schematischen Ablauf der Diffusion, wobei die Entropie eines der gezeigten Makrozustände<sup>1</sup> durch die Summe der Wahrscheinlichkeiten der Mikrozustände<sup>2</sup> gegeben ist [HW87, S.10 ff.]:

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (7)$$

$k_B$  Boltzmann-Konstante  
 $P_i$  Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes

$i$  Anzahl der Mikrozustände, durch die der gleiche Makrozustand erreicht wird

<sup>1</sup> Ein Makrozustand wird durch die makroskopisch messbaren Variablen Energie, Temperatur, Volumen und Druck beschrieben und wird von einer Vielzahl unterschiedlicher Mikrozustände repräsentiert.

<sup>2</sup> Ein Mikrozustand ist ein spezifischer Punkt im Phasenraum eines thermodynamischen Systems und beschreibt damit die Position und den Impuls jedes einzelnen Teilchens.

Der aus dem Konzentrationsausgleich resultierende Strom diffundierender Teilchen  $I_N$  ist proportional zum Konzentrationsgradienten [GLGS+18]:

$$I_N = \frac{\Delta C}{R_N} = \frac{\Delta N}{\Delta t} \sim (C_2 - C_1) \quad \text{und} \quad J = \frac{I_N}{A} \quad (8)$$

$\Delta C$	Konzentrationsunterschied	$C_{1/2}$	lokale Konzentrationen
$R_N$	Teilchenstromwiderstand	$J$	Teilchenstromdichte
$\Delta N$	Anzahl der Teilchen	$A$	Bezugsfläche
$\Delta t$	Zeitintervall		

Die Geschwindigkeit, mit der dieser Teilchenstrom die Konzentrationen ausgleicht, ist abhängig von der Zeit, der Temperatur, der Geometrie und Beschaffenheit des Mediums sowie der diffundierenden Teilchen. Aus diesen Faktoren ergibt sich der Teilchenstromwiderstand wie folgt

$$R_N = \frac{\Delta x}{D A} \quad (9)$$

$\Delta x$	Streckenintervall	$D$	Diffusionskoeffizient
------------	-------------------	-----	-----------------------

Der Diffusionskoeffizient ist eine häufig ausschließlich temperaturabhängige, für den vorliegenden Diffusionsfall – d. h. für Medium und diffundierende Teilchen – spezifische Konstante und beschreibt die Beweglichkeit des Teilchens innerhalb des Mediums. Ist der Diffusionskoeffizient tatsächlich nur temperatur- und nicht zeit- oder konzentrationsabhängig, wird der Diffusionsprozess als *Fick'scher* Diffusionsprozess bezeichnet [VT09, S.665]. Nicht-Fick'sche Diffusionsprozesse werden in Kapitel 2.2.3 erläutert. Der Vollständigkeit halber sei hier erwähnt, dass der Diffusionskoeffizient im Grunde ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe ist, was jedoch nur in anisotropen Medien relevant ist:

$$D = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} \quad (10)$$

Es ergibt sich aus Gleichung 8 und 9 die Teilchenstromdichte (auch Durchlässigkeitsrate, engl. *flux*) für eindimensionale, stationäre ( $\partial C / \partial t = 0$ ) Diffusion – bekannt als das 1. Fick'sche Gesetz [CP68]:

$$J = \frac{\Delta N}{A \Delta t} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

Die Temperaturabhängigkeiten von Diffusionskoeffizient und Teilchenstrom lassen sich durch eine Arrhenius-Gleichung wie folgt beschrieben [Bar37; BE39'; BLP12, S.67; RSM15]:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_D}{RT}\right)} \quad \text{und} \quad J = J_0 e^{\left(\frac{-E_D}{RT}\right)} \quad (12)$$

$E_D$	Aktivierungsenergie der Diffusion	$R$	universelle Gaskonstante
$D_0/J_0$	präexponentieller Faktor	$T$	absolute Temperatur

Zur Beschreibung von instationärer Diffusion ergibt sich mit Hilfe des Kontinuitätsgesetzes die Diffusionsgleichung, auch bekannt als 2. Fick'sches Gesetz, für eindimensionale Diffusion [CP68, S. 2]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (13)$$

bzw. allgemein für dreidimensionale Diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla (D \nabla C) \quad (14)$$

Zahlreiche geschlossene und numerische Lösungen dieser Differenzialgleichung für unterschiedliche Randbedingungen sind in der Literatur bekannt [CP68; Cra79; Neo96]. Ein Beispiel für eine geschlossene Lösung für die unidirektionale Diffusion eines Stoffes in ein semi-infinites Medium mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfunktion *erf* lautet wie folgt [Cra79, S. 32]:

$$\frac{C(x, t) - C_S}{C_0 - C_S} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{und} \quad M_t = \int C(x, t) dt = 2 C_S \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

für  $C(0, t) = C_S = \text{konst.}$  und  $C(x, 0) = C_0$

mit  $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z e^{-\eta^2} d\eta$

$C_0$  Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt  $t = 0$        $x$  Abstand zur Oberfläche  
 $C_S$  Konzentration in der unmittelbaren Oberfläche des Mediums       $M_t$  Gesamtmenge an diffundiertem Stoff

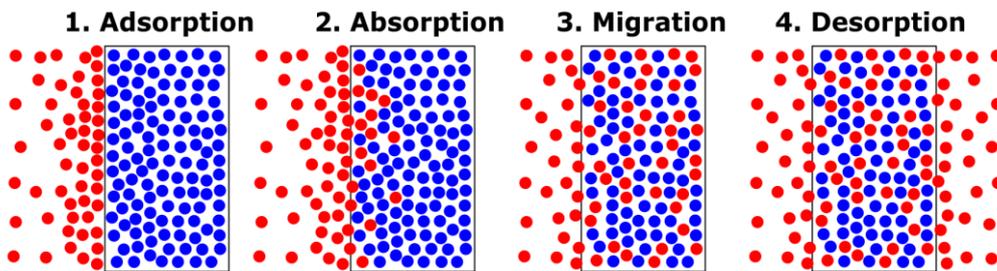
Die Gesamtmenge an diffundiertem Stoff  $M$  entspricht dem Integral des Konzentrationsprofils  $C(x, t)$  über der Zeit  $t$  [Cra79, S. 12]. Der Term  $\sqrt{\varphi Dt}$  (mit  $\varphi$  für die Anzahl der Raumdimensionen) wird als Diffusionslänge bezeichnet und entspricht der mittleren Weglänge aller diffundierenden Teilchen nach der Zeit. In der Fachliteratur sind zahlreiche Lösungen für Gleichung 13 für unterschiedliche Randbedingungen bekannt. Gleichung 15 ist jedoch die in der Literatur mit Abstand am häufigsten verwendete Beschreibung instationärer Diffusionsprozesse [Ves08; Gle00]. Da für viele Randbedingungen keine geschlossenen Lösungen der Diffusionsgleichung bekannt sind, lässt sie sich häufig nur numerisch lösen [Cra79, S. 2]. Dabei wird die Konzentration  $c(x_i, t_j)$  z. B. mit dem expliziten Zeitschrittverfahren durch Iteration mit  $x_i = i dx$  und  $t_j = j dt$  gelöst, wobei  $dx$  und  $dt$  die entsprechenden räumlichen und zeitlichen Inkremente und  $i$  und  $j$  die Indizes in Raum und Zeit sind. Die Ableitungen lassen sich dann wie folgt approximieren [BSSD+05]:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{x_i, t_j} \approx \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\Delta t} \quad \text{und} \quad \left. \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right|_{x_i} \approx \frac{c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}}{\Delta x^2}$$

Durch Einsetzen in Gleichung 13 folgt daraus die explizite Form der Finite-Elemente-Gleichung:

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} + D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (c_{i+1,j} - c_{i,j} + c_{i-1,j})$$

Die Permeation (lat. *permeare*: durchdringen) beschreibt das Durchdringen bzw. Durchqueren eines Stoffes – des Permeats<sup>1</sup> – durch einen Feststoff. Die treibende Kraft für die Permeation ist auf molekularer Ebene häufig die Diffusion<sup>2</sup>. Der Vorgang der Permeation wird, wie in Abbildung 17 dargestellt, in 4 Teilschritte unterteilt.



**Abbildung 17:** Schematische Darstellung der Teilschritte der Permeation.

I. d. R. wird angenommen, dass bei der Permeation von Membranen oder Beschichtungen ein stationärer Zustand bzw. ein zeitunabhängiger Teilchenstrom aufgrund eines linearen Konzentrationsgefälles oder chemischen Potentials vorliegt, der durch das 1. Fick'schen Gesetz wie folgt beschrieben wird [GLGS+18]:

$$J = \frac{-D}{h} (C_2 - C_1)$$

$h$  Dicke einer Membran

<sup>1</sup> Ein anderer Begriff hierfür ist *Diffusat*. Die jeweilige Verwendung des Begriffes deutet manchmal auf den Kontext, wird jedoch in der Literatur auch häufig synonym verwendet.

<sup>2</sup> Eine Ausnahme ist z. B. die sog. Ultrafiltration, bei der makromolekulare Stoffe oder auch makroskopische Partikel durch poröse Membranen aus Trägermedien abgetrennt werden. Hierbei ist nicht die Diffusion selbst, sondern die durch die Poren reduzierte Fläche, durch die Teilchen permeieren können, entscheidend [KMS96].

Aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung der Permeation in vielen Anwendungsbereichen, wie etwa Lebensmittelverpackungen, Filtration oder Medizintechnik, befasst sich die große Mehrheit der wissenschaftlichen Literatur zum Thema Diffusion in Polymeren mit der Permeation von Gasen durch Polymer-Membranen [FV17]. Die Permeationsmessung ist somit auch die am häufigsten verwendete Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Obwohl sich das Verhalten flüssiger und gasförmiger Permeate in Polymeren auf molekularer Ebene nicht fundamental unterscheidet, ist die Quantifizierung der Permeation von Flüssigkeiten mit einem erheblich größeren experimentellen Aufwand verbunden (insbesondere für toxische Stoffe wie Isocyanate) und wird in der Fachliteratur unverhältnismäßig selten thematisiert. Experimentelle Messungen der Permeation von Flüssigkeiten durch Polymermembranen wurden u. a. von BINNING *et al.*, PAUL *et al.*, LOVERING *et al.* und LONG durchgeführt [BLJM61; PE70; LD74; Lon65]. Generell ist die Untersuchung der Permeation von so hochmolekularen Stoffen wie Isocyanaten auch im Bereich der Flüssigkeitspermeation eher unüblich und wird, wenn überhaupt, nur im Rahmen der Arzneimittelabgabe (engl. *drug delivery*) für gelöste Feststoffe untersucht [LD73]. Genormte Methoden zur Untersuchung der Flüssigkeitspermeation nach ISO 6179 oder ISO 175 sind häufig nur für niedermolekulare, volatile Flüssigkeiten anwendbar.

Der Permeationskoeffizient<sup>1</sup>  $P$  (engl. *permeability coefficient*) einer Membran gegenüber dem Permeat ist nach dem sog. *Solution-Diffusion-Model* wie folgt definiert [BC65; GF94]:

$$P = \frac{I_N \Delta x}{p_2 - p_1} \quad \text{bzw.} \quad J = \frac{-P}{h} (p_2 - p_1) \quad (19)$$

$p_{1/2}$  Druck des Permeats an der Donator- und Akzeptor-Seite einer Membran

Für Membranen, in denen der Teilchenstrom des Permeats der Fick'schen Diffusion folgt, lässt sich der Permeationskoeffizient auch wie folgt ausdrücken [BKPO03; MBNF00; GF94]:

$$P = S \bar{D} = \left( \frac{C_2 - C_1}{p_2 - p_1} \right) \bar{D} \quad \text{mit} \quad \bar{D} = \int_{C_1}^{C_2} D_{\text{eff}} dC \quad (20)$$

$S$  Löslichkeitskoeffizient (engl. *solubility coefficient*)  
 $\bar{D}$  konzentrationsgemittelter Diffusionskoeffizient  
 $D_{\text{eff}}$  lokaler, effektiver Diffusionskoeffizient

In der Praxis sind die Konzentration  $C_2$  und der Druck  $p_2$  auf der Donator-Seite einer Membran i. d. R. deutlich größer als auf der Akzeptor-Seite, weshalb häufig mit folgendem Zusammenhang gearbeitet wird [BLP12, S. 64; FYP06, S. 3]:

$$P = \frac{C_2}{p_2} D \quad \text{oder} \quad S = \frac{C}{p} \quad (21)$$

Weitere geläufige Maße für die Permeabilität eines Materials sind die Permeanz<sup>2</sup> (engl. *permeance*), bei der auch die Dicke des Materials berücksichtigt wird, und die Teilchenstromdichte (bzw. Durchlässigkeitsrate), die ungeachtet des Druckgradienten nur den Massestrom des Permeats betrachtet<sup>3</sup> [DIN17''].

Wie in Abbildung 18 dargestellt ist, beschreibt der Partitionskoeffizient (engl. *partition coefficient* oder *distribution coefficient*)  $K$  das Verhältnis zwischen Oberflächenkonzentration  $c_1$  und Donator-Konzentration  $c_d$  bzw. zwischen Desorptionskonzentration  $c_2$  und Akzeptor-Konzentration  $c_a$  [GGAF+16; GLGS+18]:

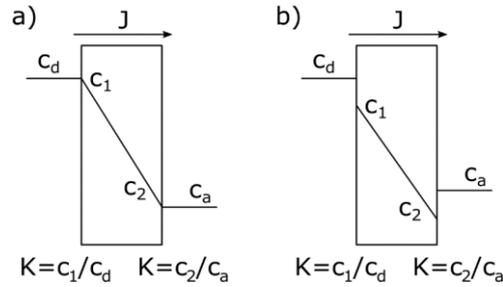
$$K = \frac{c_1}{c_d} = \frac{c_2}{c_a} \quad \text{und} \quad I_N = \frac{K D A}{h} (c_d - c_a) \quad \text{mit} \quad K D \approx P \quad (22)$$

$c_{1/2}$  Oberflächen- bzw. Desorptionskonzentration  
 $c_{a/d}$  Akzeptor- bzw. Donator-Konzentration  
 $K$  Partitionskoeffizient

<sup>1</sup> Si-Einheit: mol/(m Pa s) ; oder veraltet in *Barrer*: 1 Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}_{(STM)}^3 \text{ cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$

<sup>2</sup> Si-Einheit: mol/(m<sup>2</sup> Pa s)

<sup>3</sup> Si-Einheit: mol/(m<sup>2</sup> s) oder g/(m<sup>2</sup> s)



**Abbildung 18:** Lineare Konzentrationsabnahme über dem Querschnitt einer Membran nach Erreichen des stationären Zustandes für einen Partitionskoeffizienten (a)  $K = 1$  und (b)  $K < 1$  [GLGS+18].

Eine solche Unstetigkeit des Konzentrationsprofils kann bei Polymeren durch verschiedenste Grenzflächeneffekte hervorgerufen werden [GGAF+16]. Analog zu Gleichung 12 gelten für die Temperaturabhängigkeit der Permeation und der Löslichkeit ähnliche exponentielle Zusammenhänge nach Arrhenius [BC65; BE39; FYP06, S. 11]:

$$P = P_0 e^{\left(\frac{-E_p}{RT}\right)} \quad \text{und} \quad S = S_0 e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)} \quad (23)$$

$P_0$  präexponentieller Faktor der Permeation       $S_0$  präexponentieller Faktor der Löslichkeit  
 $E_p$  Aktivierungsenergie der Permeation       $\Delta H$  Verdampfungsenthalpie

Die Löslichkeit des Permeats im Medium wird ihrerseits von unterschiedlichen Theorien beschrieben. An dieser Stelle sei exemplarisch die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten und Feststoffen nach Hildebrand genannt. Hiernach ist die kohäsive Energiedichte  $c$  die Energiemenge, die benötigt wird, um ein Einheitsvolumen von Molekülen von ihren Nachbarn vollständig zu entfernen und eine unendliche Trennung zu erreichen. Die Wurzel der kohäsiven Energiedichte ist bekannt als Hildebrand-Löslichkeitsparameter [Bar75; Fed74]:

$$c = \frac{\Delta H - RT}{v_w} \quad \text{und} \quad \delta = \sqrt{c} \quad (24)$$

$c$  Kohäsionsenergiedichte       $\delta$  Hildebrand-Löslichkeitsparameter  
 $v_w$  Van-der-Waals Volumen des Permeats       $\Delta H$  Verdampfungsenthalpie

Die Zeit bis zur Sättigung bzw. bis zur maximalen Lösung des Permeats im Polymer, nach deren Verstreichen ein stationärer Zustand eintritt, wird als *time-lag* bezeichnet und gibt wiederum indirekt Aufschluss über den Diffusionskoeffizienten [Bar51; Mos70]:

$$D = \frac{h^2}{6\theta} \quad (25)$$

$h$  Dicke der Membran       $\theta$  Zeitverzögerung bis zum Eintreten des stationären Zustands

Dieser empirische Zusammenhang wird häufig für experimentelle Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten in Permeationsmessungen verwendet. Eine alternative empirische Methode hierzu stellt die Sorptionsmessung dar. In diesem Fall wird die reduzierte Sorption  $c(t)/(c_\infty - c_0)$  gegen die Wurzel der Zeit aufgetragen, wobei sich der Diffusionskoeffizient wie folgt ergibt [GHH96; VT09, S. 665]:

$$D = \frac{\pi}{16} h^2 K^2 \quad (26)$$

$K$  Steigung des Graphen im linearen Bereich vor Eintreten der Sättigungskonzentration  $C_\infty$

Die Aktivierungsenergie für die Diffusion bzw. Permeation ist ein Maß für die innere Energie des Systems, die notwendig ist, um einen molekularen Platzwechselfvorgang des diffundierenden Stoffs innerhalb des Mediums zu ermöglichen. Sie nimmt (insbesondere in Elastomeren [Van50]) mit steigender Temperatur ab. Generell ist eine höhere Aktivierungsenergie  $E_D$  für größere Moleküle bzw. Atome erforderlich, wohingegen der präexponentielle Faktor der Diffusion  $D_0$  für größere Moleküle bzw. Atome abnimmt [Ber81; CP68, S. 50; Bra59; Edw70; HPJD10, VT09]. Je nachdem, ob ein atomarer oder molekularer Stoff untersucht wird und welche Berechnungsmethode zugrunde gelegt

wird, werden hydrodynamische Durchmesser [SB81], kinetische Durchmesser [CP68], Lennard-Jones-Durchmesser [CLS84], Van-der-Waals-Volumen [Ber81] oder Moleküloberflächen<sup>1</sup> [RSK10] zur Beschreibung der Größe des diffundierenden Stoffs verwendet. Für letztere wurde beispielsweise, speziell für polychlorierte Biphenyle (ähnlich zu MDI) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in PDMS, eine lineare Korrelation mit dem Diffusionskoeffizienten nachgewiesen [RSK10]. Diese verschiedenen Größenunterscheidungen werden in der Fachliteratur jedoch häufig nicht einheitlich verwendet [FYP06, S. 8]. Der kinetische Durchmesser wird häufig als bester Prädiktor für den Diffusionskoeffizienten (bzw. die Aktivierungsenergie) angesehen [Bre74]. Insbesondere in Elastomeren, welche einen verhältnismäßig großen Anteil an freiem Volumen aufweisen, spielt auch die Löslichkeit des Permeats im Medium häufig eine wichtige Rolle [BE39; Van47].

MERKEL *et al.* berichten von einer linearen Korrelation zwischen dem Logarithmus der Löslichkeit und dem Siedepunkt sowie einer linearen Korrelation zwischen Diffusionskoeffizient und dem Quadrat des kinetischen Durchmessers für verschiedene Stoffe in Silikon [MBNF00]. Die Größenabhängigkeit der Diffusion verschiedener Stoffe in Silikon wurde außerdem von MAZAN *et al.* und KONG *et al.* untersucht [KH76; MLGC95]. Letztere zeigten u. a., dass aromatische und cyclische Verbindungen langsamer diffundieren als lineare.

## 2.2.2 Molekulare Mechanismen der Diffusion in Polymeren

Die chemische Konstitution und molekulare Morphologie spielen eine zentrale Rolle für die Beweglichkeit des diffundierenden Stoffs im Medium [FV17; Neo96, S. 67]. Relevante molekulare Charakteristika eines polymeren Mediums, die letztlich die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor bestimmen, sind u. a. Vernetzungsdichte, Größe und Polarität von Seitengruppen, freies Volumen, Wiederholeinheiten pro Volumen bzw. Länge der Wiederholeinheit sowie Anzahl funktioneller Gruppen und aktiver Zentren<sup>2</sup> [Bra59; LCG04; MHMS11; Pet94; Van47].

Viele Arbeiten in der Fachliteratur beschreiben eine experimentelle Ermittlung der Diffusionskoeffizienten unterschiedlicher, niedermolekularer bzw. gasförmiger Stoffe in Silikon-Elastomeren [BBR62; BC65; BLM63; CLH98; CS98; DMBF99; JK90; Kam57; KH76; MBNF99; MBNF00; Mos70; Rob68; SC94; WP90; ZC06]. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgt i. d. R. durch Quantifizierung der Permeation durch eine Silikon-Membran. Silikon-Elastomere haben die höchsten Permeations- bzw. Diffusionskoeffizienten unter den polymeren Feststoffen<sup>3</sup> und sind deshalb hinsichtlich dieser Eigenschaft umfangreich vertreten in der Fachliteratur [FYP06, S. 211; Rob68; ZC06]. Die im Vergleich zu kohlenstoffbasierten Polymeren extrem hohen Permeations- bzw. Diffusionskoeffizienten von Silikon-Elastomeren sind auf die größere Flexibilität der Si-O-Bindung im Vergleich zu C-C- und C=C-Bindungen in der Hauptkette des Polymers zurückzuführen [Rob68]. Ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Permeation bzw. Diffusion ist die Größe der Seitengruppe an der Si-O-Hauptkette, wobei größere Seitengruppen tendenziell die Permeabilität reduzieren. Insbesondere durch eine Erhöhung des prozentualen Anteils an Phenyl-Seitengruppen lässt sich die Permeabilität von Silikon reduzieren [Rob68]. Der Einfluss verschiedener Füllstoffe auf die Permeation durch Silikon-Membranen wurde von MOST und BARRIE *et al.* untersucht [Mos70; BBR62']. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass diffundierende Stoffe an Füllstoffpartikeln adsorbieren, wodurch die Mobilität reduziert wird. Die temperatur- und druckabhängige Selbstdiffusion linearer PDMS-Moleküle in Abhängigkeit der Kettenlänge bzw. des Molekulargewichts wurde von MCCALL *et al.* mit Hilfe der

---

<sup>1</sup> Die Moleküloberfläche (engl. *accessible surface area*, auch *Lee-Richards molecular surface*) wird berechnet anhand der Kontur, die von einer über die Moleküloberfläche rollenden Kugel abgebildet wird [LR71], wobei sich sowohl der Kugelradius als auch der volumenbestimmende van-der-Waals-Radius nach Konventionen richten. Für den Kugelradius wird häufig der Radius eines Wassermoleküls (ca. 1,4 Å) gewählt.

<sup>2</sup> Dies sind z. B. bei der Synthese nicht reagierte funktionelle Gruppen in Bereichen mit großem freiem Volumen, in denen Moleküle Cluster bilden können, die die Mobilität des diffundierenden Stoffs reduzieren.

<sup>3</sup> Sie werden nur übertroffen durch Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [MIHT83].

NMR-Spektroskopie untersucht [MAH61]. Auch hier konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Größe des diffundierenden Moleküls gezeigt werden.

Die bisher erläuterten und in der Praxis gängigen Ansätze zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen beruhen auf einer thermodynamischen Betrachtung, die den Vorgang aus einer makroskopischen Perspektive<sup>1</sup> beschreibt. Dem gegenüber stehen molekulare Beschreibungen von Diffusionsvorgängen, die durch statische Mechanik von molekularen Interaktionen auf makroskopische Zustände schließen lassen. Solche theoretischen Ansätze basieren häufig auf einem detaillierten Modell des Polymer-Permeat-Systems, aus dem mit Hilfe von statistischer Mechanik funktionelle Zusammenhänge für Sorptions- und Diffusionsprozesse abgeleitet werden [Neo96, S. 2,67-69; Pet94]. Diese erfordern jedoch i. d. R. umfangreiche Kenntnisse der Vorgänge auf molekularer Ebene und sind aus diesem Grund häufig schwerer zugänglich für praktische Anwendungen im Ingenieurbereich [Neo96, S. 62]. Simulationen und theoretische Berechnungsansätze liefern häufig deutlich höhere Diffusionskoeffizienten als experimentelle Ergebnisse [Neo96, S. 57], wobei die Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenen Diffusionskoeffizienten tendenziell größer wird, je kleiner das diffundierende Molekül ist [Edw70]. Molekularsimulationen von Diffusionsvorgängen für Fluid-Feststoffsysteme, wie beispielsweise ausführlich in [FYP06; GLGS+18; Gus94; Neo96; Mül94] beschrieben, sollen hier nicht näher beleuchtet werden. Ein Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Diffusionsvorgängen wurde von CHARATI *et al.* speziell für PDMS und andere Silikon-Elastomere durchgeführt [CS98].

Generell wird unterschieden zwischen spezifisch und unspezifisch aktivierter Diffusion: Die spezifisch aktivierten Diffusionsprozesse basieren auf einer Affinität des Permeats zum Medium, die zu einem Diffusionsmechanismus führt, der ausschließlich auf dieses spezifische Permeat-Medium-System appliziert. Die unspezifisch aktivierten Diffusionsprozesse basieren auf generell anwendbaren und zwischen Permeat-Medium-Systemen übertragbaren Mechanismen [BE39<sup>4</sup>]. Zu diesen Mechanismen gehören einerseits intermolekulare Wechselwirkungen und andererseits die von der molekularen Geometrie abhängige Aktivierungsenergie. Die verschiedenen theoretischen Modelle unterscheiden sich nach der unterschiedlichen Gewichtung, die diesen Aspekten beigemessen wird. Im Folgenden sollen einige dieser Modelle exemplarisch vorgestellt werden, um die molekularen Einflussfaktoren auf die Diffusion in amorphen Polymeren aufzuzeigen.

Beispielhaft für eine theoretische Herleitung des Diffusionskoeffizienten ist die *Stokes-Einstein-Gleichung* für die Diffusion in flüssigen Medien, welche historisch den Grundstein für eine molekulare Betrachtung der Diffusion legte. Diese Herleitung basiert auf dem nach G. G. STOKES benannten *Stokes'schen Gesetz*, welches die Reibkräfte  $F_R$  zwischen sphärischen Teilchen beschreibt [Sto50]:

$$F_R = 6\pi \eta r v \quad (27)$$

$\eta$  Viskosität des Mediums  $v$  Geschwindigkeit des Teilchens  
 $r$  hydrodynamischer Radius des Teilchens

Diese sowie spätere Herleitungen des Diffusionskoeffizienten basieren auf der Beschreibung der Zufallsbewegung eines sog. Random-Walkers aufgrund Brown'scher Molekularbewegung<sup>2</sup>, welche wiederum von der sog. *Einsteingleichung* beschrieben wird [CS98]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{6t} \right) \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle \quad (28)$$

Die mittlere Positionsänderung eines Random-Walkers<sup>3</sup> in Bezug zu seinem Ausgangspunkt wird beschrieben durch [Ein05]:

$$x^2 = \frac{k_B T}{3\pi \eta r} t \quad (29)$$

<sup>1</sup> Die Beschreibung erfolgt häufig nach den Fick'schen Gesetzen.

<sup>2</sup> Sie ist benannt nach dem schottischen Botaniker Robert Brown, der das Phänomen 1827 erstmals entdeckte.

<sup>3</sup> engl. *mean-square displacement*:  $\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle$

Aus der *Einstein-Smoluchowski-Beziehung* [Smo06]

$$D = \mu k_B T \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{v}{F_R} \quad (30)$$

$\mu$  Beweglichkeit des Teilchens

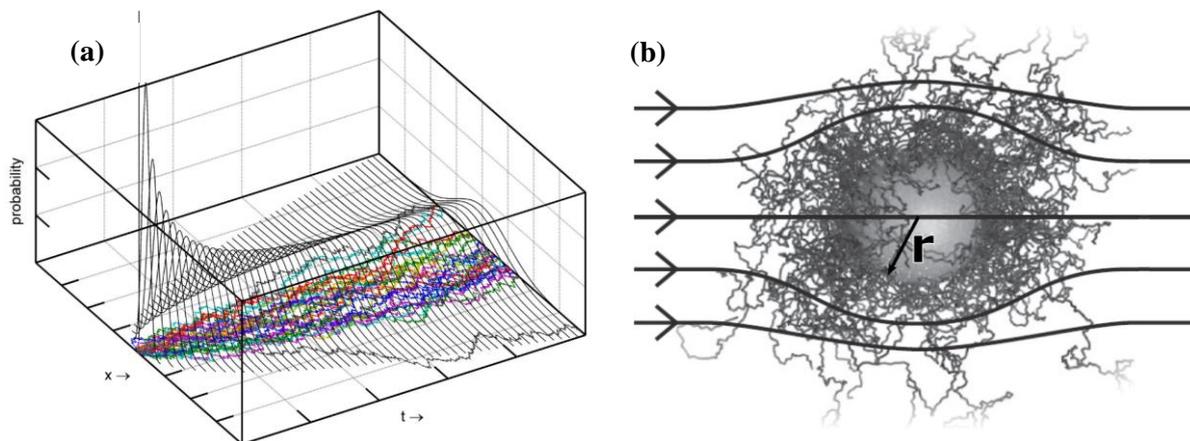
folgt letztlich die heute als *Stokes-Einstein-Gleichung* bekannte Beschreibung des Diffusionskoeffizienten [Ein05]:

$$D = \frac{x^2}{2t} = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_h \frac{f}{f_0}} \quad (31)$$

$R_h$  Hydrodynamischer Radius des Permeats  
 $f$  Reibkoeffizient für sphärische Moleküle

$f_0$  Reibkoeffizient für ellipsoide Moleküle

Somit ist der Diffusionskoeffizient auf molekularer Ebene ein Maß für die Beweglichkeit eines sich zufällig durch ein Medium bewegendes Moleküls. Auch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, wie sie beispielsweise von einer Arrhenius-Gleichung beschrieben wird, findet hierin eine molekulare Erklärung. Das Ergebnis einer Simulation der zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte-Funktion vieler Random-Walker ist in Abbildung 19 zu sehen.



**Abbildung 19:** (a) Simulation von 10 Random-Walkern in einer Raumrichtung mit einer gemeinsamen Ausgangsposition mit Darstellung der stetigen Gauss'schen Normalverteilung für unendlich viele Random-Walker. *Nachdruck aus [FV17] mit Genehmigung von Taylor & Francis.* (b) Schematische Darstellung des hydrodynamischen Radius  $R_h$  eines diffundierenden Stoffes in einem Polymermedium. *Nicht-substanziell geänderter Nachdruck aus [NKPL17] mit Genehmigung von Elsevier.*

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden zahlreiche Modelle und Simulationen für die Diffusion in Fluid-Feststoff-Systemen entwickelt, die maßgeblich zum Verständnis molekularer Vorgänge bei der Diffusion in Polymeren beigetragen haben [Neo96]. Ein Beispiel hierfür ist das heute als *Zone Theory* bekannte Modell nach BARRER [Bar57] und dessen Fortführung nach BRANDT [Bra59]. Hiernach geht der Diffusionskoeffizient aus der Summe der Wahrscheinlichkeiten hervor, dass das diffundierende Molekül und das Polymer-Medium, abhängig von ihren molekularen Freiheitsgraden, die für den Platzwechsel des Moleküls notwendige Aktivierungsenergie aufbringen. In seiner allgemeinsten Form ist der Diffusionskoeffizient hiernach wie folgt definiert [Bar57]:

$$D = \frac{v}{2} d^2 \sum_{f=1}^{f'_{\max}} p_f \left[ \left( \frac{E}{R T} \right)^{f-1} (f-1)! \right] e^{\left( \frac{-E}{R T} \right)} \quad (32)$$

$v$  Frequenz der thermischen Vibration  
 $d$  Weglänge zwischen zwei Leerstellen  
 $f'_{\max}$  Anzahl der Freiheitsgrade, für die der Ausdruck in eckigen Klammern ein Maximum aufweist

$f'$  Anzahl der Freiheitsgrade  
 $E$  Energie von einem Mol aktivierter Zonen  
 $p_f$  Wahrscheinlichkeit, dass die Aktivierungsenergie für die Anzahl der Freiheitsgrade zu einem Sprung des Moleküls zur nächsten Leerstelle führt

Die Aktivierungsenergie lässt sich nach dieser Modellvorstellung wie folgt abschätzen [Bra59]:

$$E = E_i + E_b + E_{th}$$

$$= \frac{1}{2} \left( \sigma_p - \frac{\phi^{0,5}}{2} \right)^2 \left\{ \left[ \frac{f' Z}{2} \left( \sigma_p - \frac{\phi^{0,5}}{2} \right) \right]^2 - 1 \right\}^{0,5} \sigma_c N P_i$$

$$+ \frac{36 \phi_0 Z}{f'} \left\{ \left[ \frac{f' \lambda_H Z}{2} \left( \sigma_p - \frac{\phi^{0,5}}{2} \right) \right]^2 - 1 \right\}^{-1} + f' R T$$
(33)

<p><math>E_i</math> intermolekularer Anteil der Aktivierungsenergie zur Überwindung der Abstoßungskraft, die ein Polymer durch benachbarte Polymere erfährt, wenn es vom diffundierenden Molekül verschoben wird</p> <p><math>E_{th}</math> thermische Energie</p> <p><math>\sigma_p</math> Durchmesser des Moleküls</p> <p><math>\phi</math> Potentialwiderstand gegen die Drehung der Polymerkette</p> <p><math>\lambda_H</math> Bindungslänge innerhalb der Hauptkette (für Silikone z. B. <math>\lambda_{Si-O}=1,63 \text{ \AA}</math> [AWBO+06])</p>	<p><math>E_b</math> intramolekularer Anteil der Aktivierungsenergie zur Überwindung des Widerstands gegen die Deformation/Biegung der Polymerkette</p> <p><math>Z</math> Anzahl der Freiheitsgrade der Polymerkette</p> <p><math>\sigma_c</math> durchschnittlicher Durchmesser der Polymerkette</p> <p><math>N</math> Avogadro-Konstante</p> <p><math>P_i</math> innerer Druck des Polymers</p>
---	--

Die so erhaltene Gesamtaktivierungsenergie  $E$  ergibt nach Gleichung 32 einen Wert für  $D^2/vd^2$ , woraus sich die Aktivierungsenergie der Diffusion bestimmen lässt [Bra59].

Ein neueres Modell der Diffusion in Polymeren ist der sog. *Dynamic Adsorption* Ansatz. Im Gegensatz zur *Zone Theory*, die im Wesentlichen physikalische Gründe<sup>1</sup> für die Diffusion auf molekularer Ebene annimmt, geht der *Dynamic Adsorption* Ansatz davon aus, dass intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Permeat und Medium die Ausprägung des Diffusionsvorgangs maßgeblich beeinflussen können. Er beschreibt reversible Permeat-Polymer-Interaktionen und wurde spezifisch für die Anwendung auf Permeation von Alkanen in Silikon-Elastomeren entwickelt. Er berücksichtigt das Wirken von Van-der-Waals-Kräften zwischen Permeat und Medium, was zu einer Verweilzeit  $\tau_s$  des Permeats an den Adsorptionsstellen führt [Deb53; WP90; WZP92]:

$$D = \frac{\lambda^2}{6 \tau} = \left( \frac{\lambda^2 k_B T}{6h} \right) e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad \text{mit} \quad \tau_s = \left( \frac{h}{k_B T} \right) e^{\left(\frac{E}{RT}\right)}$$
(34)

<p><math>\lambda</math> Weglänge zwischen zwei Adsorptionsstellen</p> <p><math>\tau_s</math> Verweilzeit an der Adsorptionsstelle</p>	<p><math>h</math> Planksches Wirkungsquantum</p>
---	--

WATSON *et al.* beschreiben den Zusammenhang wie folgt: „A picture is therefore formed of an hydrocarbon permeant molecule, hopping randomly through the silicone rubber polymer in small 0.5 nm steps, reversibly held at each dwell site by Van der Waals forces<sup>2</sup> equivalent to the activation energy of around 15 kJ/mol, resulting in an adsorption site dwell time of around  $10^{-10}$  sec [...]” [WZP92]. Hiernach führen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu höherer Verweilzeit der Permeatmoleküle an den Adsorptionsstellen an der Diffusionsfront. Eine fortschreitende Belegung von Adsorptionsstellen an der Diffusionsfront erlaubt dann eine schnellere Migration nachfolgender Permeatmoleküle. Hieraus ergibt sich auf molekularer Ebene eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten [WZP92].

Das Adsorptionsverhaltens von niedermolekularen Substanzen in Leerstellen des Feststoffs lässt sich durch das *Langmuir'sche Adsorptionsmodell* beschreiben [Lan18; Lan22]. Hierdurch wird die vollständige Adsorption des Permeats an einer Oberfläche beschrieben, indem an jeder aktiven Adsorptionsstelle genau ein Molekül adsorbiert und diese Adsorptionsstelle darüber hinaus keine weiteren Wechselwirkungen zu anderen Molekülen eingehen kann. Die Anwendung der sog. *Langmuir'schen Isothermen* auf eine quantitative Beschreibung der Diffusion in amorphen Polymeren ist bekannt als *Dual Sorption Theory*. Hiernach wird (oberhalb der Glasübergangstemperatur) ein Teil des Permeats an der Oberfläche von Leerstellen im Medium adsorbiert ( $C_H$ ) und ein anderer gelöst ( $C_D$ ). Das Konzentrationsgleichgewicht innerhalb des Polymers ist hiernach wie folgt definiert [VHH76]:

<sup>1</sup> d. h. geometrische Aspekte, wie Größe, Abstand und Freiheitsgrade

<sup>2</sup> Gemeint sind hier speziell Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Der Begriff *Van-der-Waals-Kräfte* beschreibt heute eigentlich alle Arten der intermolekularen Kräfte (*London, Debye* und *Keesom*).

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (35)$$

C	Löslichkeit von Permeat im Polymer	C'_H	Leerstellen-Sättigungskonstante
k_D	Henry-Löslichkeitskonstante	b	Leerstellen-Affinitätskonstante
p	Druck		

Unter der Annahme, dass eine Adsorption immer stattfindet, wenn das Permeat auf eine Adsorptions- bzw. Leerstelle trifft und durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen immobilisiert wird, gilt [WZP92]:

$$\Phi = \frac{f \tau_s}{f \tau_s + C_s} \quad (36)$$

f	Frequenz der Adsorptionsvorgänge	C_s	volumenspezifische Anzahl an Adsorptionsstellen
Φ	Verhältnis belegter zu freier Leerstellen		

Unter Berücksichtigung des nicht-adsorbierten, freien Permeats gilt [WZP92]:

$$\Phi = \frac{\frac{C_m \tau_s}{C_s \tau_t}}{\left(1 + \frac{C_m \tau_s}{C_s \tau_t}\right)} \quad (37)$$

C_m	Konzentration des mobilen Permeats	τ_t	Transitzeit des Permeats zwischen zwei Leerstellen
-----	------------------------------------	-----	--

Es folgt für die Änderung der Konzentration des mobilen Permeats ( $\partial C_m / \partial t$ ) die Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten des mobilen Permeats ( $\partial^2 C_m / \partial x^2$ ) und von der Änderung der Konzentration des immobilisierten Permeats ( $\partial C_i / \partial t$ ) [WZP92]:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad \text{mit} \quad C_i = \Phi C_s \quad (38)$$

Es ergibt sich das 2. Fick'sche Diffusionsgesetz für das mobile Permeat [WZP92]:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \quad \text{mit} \quad D_C = \frac{\left(1 + \frac{C_m \tau_s}{C_s \tau_t}\right)^2 D}{\left(1 + \frac{C_m \tau_s}{C_s \tau_t}\right)^2 + \frac{\tau_s}{\tau_t}} \quad (39)$$

Für PDMS ergibt sich beispielsweise eine volumenspezifische Anzahl an Adsorptionsstellen von:

$$C_s = \frac{\rho_{\text{PDMS}}}{M_{\text{PDMS}}} = \frac{1,03 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{74 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,4 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad (40)$$

ρ <sub>PDMS</sub>	Dichte von PDMS-Elastomer	M <sub>PDMS</sub>	Molare Masse der PDMS-Wiederholeinheit
-------------------	---------------------------	-------------------	--

Die Zeit, bis zu der alle Sorptionsstellen besetzt sind, ist die experimentell bestimmbare *time-lag* (siehe Gleichung 24). Die maximal mögliche Adsorptionskonzentration von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen in PDMS ist nach YERRICK *et al.* etwa  $2,5 \times 10^4 \text{ mol/m}^3$  [YB64]. Daraus ergibt sich für PDMS das Verhältnis  $C_m : C_s \geq 1$ . Die Wiederholeinheit von PDMS hat ein Volumen von etwa  $1,2 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ , was einem Würfel mit der Kantenlänge von etwa 0,49 nm entspricht [WZP92].

Weitere Ansätze zur Beschreibung der molekularen Mechanismen der Diffusion in Polymeren sind etwa die *Volume Fluctuation Theory* [DP64] für Polymere unterhalb, bzw. *Molecular Model* für Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur nach DIBENEDETTO und PAUL [PD65]<sup>1</sup> sowie *Graph Theory* [Kie12], *Raptation Model* [OD84], *Group Contribution Method* [SS77] oder *Artificial Neural Networks* [FYP06, S. 215 ff.].

<sup>1</sup> Manche Modelle vernachlässigen etwaige qualitative Unterschiede zwischen der Diffusion oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur des Mediums. Der quantitative Unterschied ist je nach Polymer teils gering und teils enorm.

### 2.2.3 Anomale Diffusion

Diffusionsvorgänge, die von einem zeit- oder konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden und nicht der Fick'schen Diffusion folgen, werden allgemein als *anormale Diffusion* (engl. *anomalous diffusion*) bezeichnet. Dergleichen Prozesse sind definiert durch die räumliche Migration von Random-Walkern<sup>1</sup>, deren Beschreibung durch statistische Mechanik erfolgt [MK00]. Während für klassische Fick'sche Diffusion die zurückgelegte Distanz eines Random-Walkers

$$\langle r^2(t) \rangle \sim D \cdot t \quad (41)$$

entspricht, gilt für anormale Diffusion [MGN94; IPZ10]:

$$\langle r^2(t) \rangle \sim D_\alpha t^\alpha \quad \text{für } \alpha > 0 \quad (42)$$

$\alpha$  Anomalieparameter

Der spezielle Fall  $\alpha = 1$  entspricht somit klassischer Fick'scher (auch *Case I*) Diffusion. Der Fall  $0 < \alpha < 1$  wird als *Subdiffusion* bezeichnet und beschreibt eine verlangsamte Diffusion. Der Fall  $\alpha > 1$  wird als *Superdiffusion* oder in speziellen Fällen als *ballistische Diffusion* bezeichnet und beschreibt eine Beschleunigung der Diffusion [MK00; IPZ10]. Der am besten erforschte Fall  $\alpha = 2$  ist bekannt als *Case II* Diffusion. Dieser wird etwa bei der Diffusion eines Lösungsmittels in ein Polymer oberhalb der Glasübergangstemperatur beobachtet, wobei sich von der Oberfläche aus eine fortschreitende, geschwollene Polymerschicht bildet, innerhalb derer der Diffusionskoeffizient deutlich höher ist als im Bulkmaterial.

Die vom Anomalieparameter abhängige, asymptotische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $P(r,t)$  (siehe Abbildung 19) für die räumliche Position eines Random-Walkers lautet [HB87]:

$$P(r,t) \sim At^{-\frac{d_f}{\alpha}} e^{-c\left(\frac{r}{R}\right)^u} \quad \text{mit } R = \sqrt{\langle r^2(t) \rangle} \quad \text{und } u = \frac{\alpha}{\alpha-1} \quad (43)$$

für  $r/R \gg 1$  und  $t \rightarrow \infty$

$d_f$  fraktale Dimension des Mediums

Zur Beschreibung dieser Vorgänge wurden verschiedene partielle Differentialgleichungen sowie geschlossene und numerische Lösungen für konkrete Randbedingungen vorgestellt [MK00; MGN94; SW89; OBLU90]. CRANK und PARK diskutierten bereits 1951 verschiedene Ursachen und mathematische Lösungen für anormale Diffusionsprozesse in Polymeren [Cra51; Par50]. Beispiele für eine Anomalie des Absorptionsverlaufes  $M_t$  (bzw.  $M_t/M_\infty$ ) bzw. des Konzentrationsprofils  $C(x,t)$  sind u. a. eine Konzentrations- und/oder Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, eine eintrittsresistente Grenzschicht des Mediums, eine Zeitabhängigkeit der Oberflächenkonzentration  $C_s$  oder schwellungsinduzierte innere Spannungen [CP51]. All diese Anomalien führen auch unter den simpelsten Randbedingungen zu sehr unhandlichen Lösungen der Diffusionsgleichung, was z. B. an der Lösung für die Randbedingung einer zeitabhängigen Oberflächenkonzentration bei der Absorption eines Stoffes in eine Platte deutlich wird [CP51]:

$$\frac{M_t}{2lC_0} = 1 - e^{-\beta t} \sqrt{\frac{D}{\beta l^2}} \tan\left(\sqrt{\frac{D}{\beta l^2}}\right) - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}}}{(2n+1)^2 \left(1 - (2n+1)^2 \left(\frac{D \pi^2}{4 \beta l^2}\right)\right)} \quad (44)$$

$$\text{wenn } C_s = C_0(1 - e^{-\beta t})$$

$M_t$  Gesamtmenge des absorbierten Stoffes       $l$  halbe Dicke der Platte       $\beta$  Konstante

CRANK *et al.* nennen als potentielle Ursache für zeitabhängige Oberflächenkonzentrationen etwa eine molekulare Umstrukturierung der oberflächennahen Polymere, die auch zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten führen könnten [CP51]. Weitere in der Literatur bekannte Beispiele hierfür sind

<sup>1</sup> In diesem Fall aufgrund Brown'scher Molekularbewegung migrierende Teilchen

die Diffusion von Chlorid in Beton [SAN96; NBHT06; LG07], von Gasen im Erdreich [RB77], von Wasser in Quarzglas [TD99] oder von Wasser in Polyamid [CHK02].

Durch Laplace-Transformation sind auch Lösungen der Diffusionsgleichung unter verschiedenen Randbedingungen für zeitabhängige Diffusionskoeffizienten möglich. Nach CRANK lassen sich bekannte Lösungen für einen konstanten Diffusionskoeffizienten nutzen, um eine Funktion  $C(x, t)$  zu finden, indem eine bekannte Funktion  $D(t)$  über den betrachteten Zeitraum  $0 < t' < t$  integriert wird. Hier gilt in Anlehnung an Gleichung 13 [Cra79, S. 104]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{mit} \quad dT = D(t) dt \quad \text{bzw.} \quad T = \int_0^t D(t') dt' \quad (45)$$

Hieraus folgt für die Diffusionsgleichung und die Diffusionslänge [Cra79, S. 104]:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{und} \quad L_D = \sqrt{\int_0^t D(t') dt'} \quad (46)$$

Die Stammfunktion  $T$  kann dann verwendet werden, um  $C(x, T)$  in  $C(x, t)$  umzuwandeln.

## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Vakuumgießen

Für Vakuumgieß-Experimente und für das Entgasen von Silikon und Polyurethankomponenten wurde die in Abbildung 20 gezeigte manuelle Vakuumgießanlage MK Mini (MK Technology, Bonn, Deutschland) verwendet, mit der Bauteile mit einem maximalen Volumen von 1,4 l hergestellt werden können. Der Minimalwert des angelegten Vakuums liegt bei ca. 1 mbar [MKT20]. Die Anlage verfügt über eine Halterung für Einwegtrichter und eine höhenverstellbare Werkzeugplattform sowie eine Mischvorrichtung, die aus zwei manuell kippbaren Becherhaltern und einem einstellbaren Rührwerk besteht. Die Dauer einzelner Prozessschritte beim Vakuumgießen erfolgte, wenn nicht anders angegeben, in allen Experimente entsprechend den Empfehlungen der Materialhersteller.



**Abbildung 20.** Manuelle Vakuumgießanlage MK Mini [FHB21].

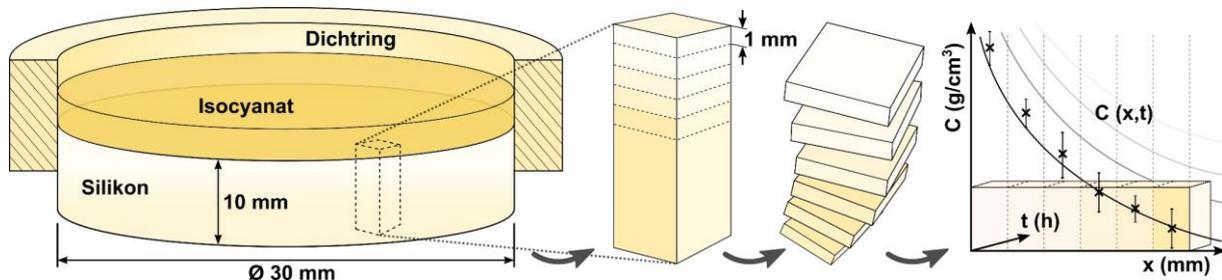
### 3.2 Absorptionsexperimente

Um die Alterung des Silikons experimentell zu untersuchen, wäre es naheliegend die Materialveränderungen in der konkreten Anwendung des Vakuumgießens zu untersuchen.

Gießexperimente sind jedoch aus verschiedenen Gründen praktisch nutzlos für aussagekräftige Experimente. Abgesehen davon, dass es mit einem enormen Zeit- und Materialaufwand verbunden ist, statistisch signifikante Ergebnisse anhand von Prozesszyklen zu generieren, unterliegt der Vakuumgießprozess in vielerlei Hinsicht starken Schwankungen. Da es sich um einen weitgehend manuellen Prozess handelt, ist es praktisch unmöglich, die einzelnen Prozessschritte in reproduzierbarem Tempo und unabhängig vom Experimentator durchzuführen. Auch notwendige Unterbrechungen wie Pausen, Nächte oder Wochenenden, in denen das zu untersuchende Werkzeug eingelagert werden muss, beeinflussen bereits die zeitabhängige Homogenisierung der Isocyanat-Konzentration im Silikon und damit den Alterungsprozess. Weiterhin ist die Alterung sowohl hinsichtlich der Isocyanat-Aufnahme als auch der auftretenden Entformungskräfte stark geometrieabhängig (siehe Kapitel 4.1). Aus diesen und weiteren Gründen werden Gießexperimente nur herangezogen, wenn auch tatsächlich Einflüsse des Prozesses untersucht werden. Da bereits hinlänglich nachgewiesen ist, dass die Polyol-Komponente keinen direkten Einfluss auf die Alterung hat, werden in dieser Arbeit Absorptionsexperimente unter reproduzierbaren Bedingungen nur mit der jeweiligen Isocyanat-Komponente durchgeführt.

Zur experimentellen Untersuchung der unidirektionalen Diffusion werden ebene Silikonproben hergestellt und von einer Seite mit einem flüssigen Isocyanat benetzt. Hierzu wird das zu untersuchende Silikon bei konstantem Füllstand von etwa 10 mm in einem Becherglas gemischt, entgast und vernetzt. Die Probendicke wurde so gewählt, dass das Konzentrationsprofil für relevante Zeitspannen der Isocyanat-Exposition bis zur Probenrückseite stets auf null abflacht, sodass die Probengeometrie bedenkenlos als semi-infinity Medium betrachtet werden kann. Anschließend werden aus den Silikonplatten runde Proben mit einem Durchmesser von 30 mm ausgestanzt. Hieraus folgt eine spezifische Oberfläche (Oberfläche pro Volumen) der gesamten Probe von  $0,33 \text{ mm}^{-1}$ , welche bei unidirektionaler Isocyanat-Exposition keine entscheidende Rolle spielt. Wie in Abbildung 21 gezeigt, dient das überschüssige Silikon als Dichtung, die mit Versatz zurück auf die Probe gestülpt wird. Daraufhin wird das zuvor getrocknete Silikon (auf der an Luft vernetzten Probenseite) mit etwa 2 g des zu untersuchenden Isocyanats benetzt. Die so präparierte Probe wird dann für die Dauer des Experiments im Ofen bei konstanter Temperatur gelagert. Wenn nicht anders angegeben ist, ist die Ofentemperatur,

entsprechend der vom Hersteller empfohlenen Werkzeugtemperatur, 70 °C. In Experimenten, die länger als 12 h dauern, wird das Isocyanat zwischenzeitlich gewechselt, um eine möglichst konstante MDI-Konzentration über die Dauer des Experiments zu gewährleisten.



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung der Absorptionsexperimente [WVWK+21].

Im Anschluss wird das Isocyanat gründlich von der Probenoberfläche entfernt. Die flächenbezogene Isocyanat-Aufnahme entspricht der gravimetrisch ermittelten Massedifferenz der Probe. Wird diese auf die Dauer des Experiments bezogen, ergibt sich nach Gleichung 11 die entsprechende Teilchenstromdichte. Zur Untersuchung von Tiefenprofilen werden, wie in Abbildung 21 gezeigt, aus der Probe mittig kleinere Stücke von etwa 1 mm Dicke herausgeschnitten. Bei allen nachfolgend erläuterten Messverfahren und Experimenten ist zu beachten, dass die resultierende Isocyanat-Konzentration abhängig von der Schnitttiefe ist. Alle Messungen und Probenpräparationen werden, wenn möglich, unmittelbar im Anschluss an die Isocyanat-Exposition durchgeführt, um den Einfluss nachfolgender Feuchtigkeitsresorption, chemischer Reaktionen oder Homogenisierung der Isocyanat-Konzentration durch Diffusion zu minimieren.

### 3.3 Untersuchte Materialien

Am Markt sind so viele Varianten von Silikon-Elastomeren und PUR-Gießharzen erhältlich, deren exakte Zusammensetzung meist unbekannt ist, dass es aussichtslos wäre, die Interaktionen vieler spezifischer Silikon-Gießharz-Kombinationen zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde deshalb der Versuch unternommen, anhand möglichst durchschnittlicher, repräsentativer Materialien, möglichst allgemeingültige Zusammenhänge abzuleiten.

#### 3.3.1 Untersuchte Silikone

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die meisten experimentellen Untersuchungen mit dem platinkatalysierten RTV-2-Silikon-Elastomer (SE) Köraform A 42 B (kurz SE42; CHT Germany, Tübingen, Deutschland) durchgeführt. Aus verschiedenen Gründen wurde im Laufe der Entstehung dieser Arbeit dieses Silikon teilweise ersetzt durch das sehr ähnliche RTV-2-Silikon Essil 291 (kurz SE38; Sika, Baar, Schweiz). Da die Unterschiede zwischen den beiden Materialformulierungen laut Materialhersteller marginal sind, sind die Ergebnisse in vielerlei Hinsicht übertragbar. Einige vergleichende experimentelle Untersuchungen wurden mit dem platinkatalysierten RTV-2-Silikon SF13 (kurz SE13; Silikonfabrik, Ahrensburg, Deutschland) durchgeführt. Wenige experimentelle Untersuchungen wurden auch mit einem Vertreter der kondensationsvernetzenden RTV-2-Silikone HS620 (kurz SE20; Silikonfabrik) durchgeführt. Tabelle 2 zeigt die wesentlichen technischen Daten dieser Silikone.

**Tabelle 2:** Bekannte technische Daten der untersuchten RTV-2-Silikone [Bli20; Bli20<sup>4</sup>; CHT18].

	<b>Köraform A 42 B</b>	<b>Essil 291</b>	<b>HS620</b>	<b>SF13</b>
<b>Abkürzung</b>	<b>SE42<sup>1</sup></b>	<b>SE38<sup>1</sup></b>	<b>SE20</b>	<b>SE13</b>
<i>vor und während der Verarbeitung</i>				
Basis-Polymer	PDMS	PDMS	PDMS	PDMS
Vernetzungsreaktion	Addition	Addition	Kondensation	Addition
Mischungsverhältnis (A:B)	10:1	10:1	100:4	1:1
Katalysator	Pt in A	Pt in A	Sn in B <sup>2</sup>	Pt in B
Viskosität RT (mPa s)	34.000	43.000	19.000	4.500
Topfzeit bei RT (min)	90	60	50	15
Entformungszeit bei RT (h)	12	16	3	3
Linearer Schwund (%)	0,1	0,1	0,05	0,05
<i>vollständig vernetztes Material</i>				
Härte (Shore A)	40	38	20	13
Dichte bei RT (g/cm <sup>3</sup> )	1,086±0,002 *	1,085±0,003 *	1,08	1,065±0,001 *
Reißfestigkeit (N/mm <sup>2</sup> )	6,5	5 (5,27 *)	2,8	3 (4,69 *)
Reißdehnung (%)	330	350	400	450
Vernetzungsdichte (mol/cm <sup>3</sup> )	14,9×10 <sup>-4</sup> **	unbekannt	unbekannt	6,7×10 <sup>-4</sup> **
Füllstoffgehalt (Gew.-%)	21	unbekannt	25	unbekannt

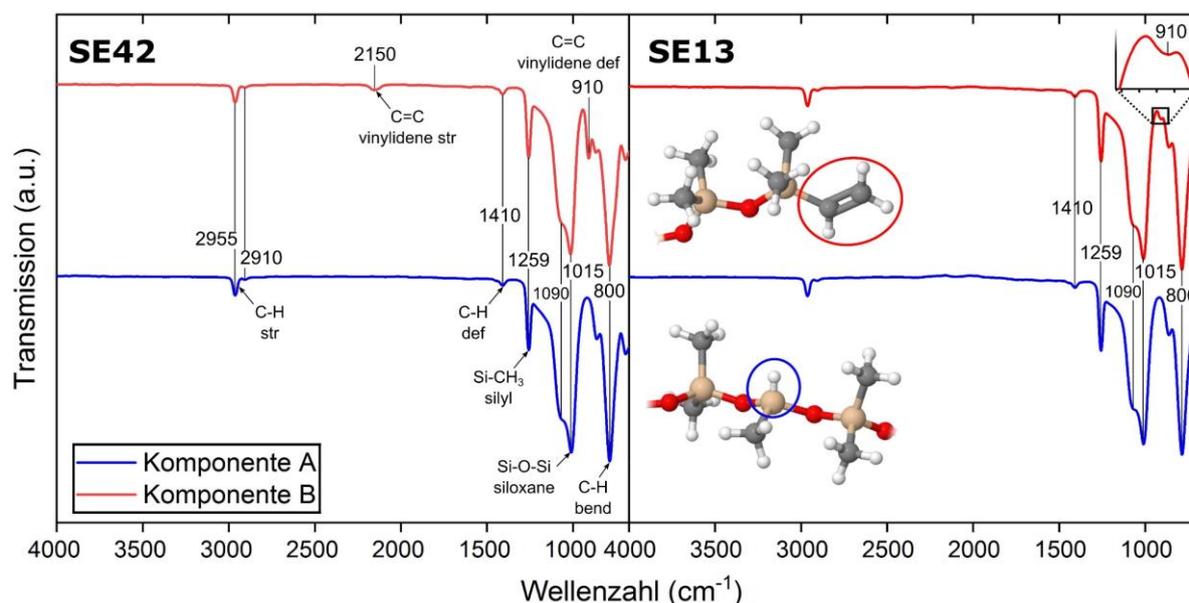
<sup>1</sup> Für einen verbesserten Selbsttrennungseffekt gibt es das Silikon auch mit einem alternativen Vernetzer. Wenn dieser verwendet wurde, erhält die Abkürzung den Zusatz „(öl)“.

<sup>2</sup> Dimethylbis[(1-oxoneodecyl)oxy]stannan

\* eigene Messungen, \*\* Ergebnisse aus [SOG20] (siehe Kapitel 3.4.5).

Hersteller sind laut REACH Verordnung aufgrund (sehr) persistenter und bioakkumulativer Eigenschaften nur zur Angabe von D4-D6 verpflichtet [BBCD+17; Ral19]. Die genaue Zusammensetzung freier, unvernetzter, niedermolekularer Siloxan-Oligomere ist somit nicht bekannt.

Abbildung 22 zeigt Spektren der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (engl. *attenuated total reflection*, ATR-FTIR, siehe Kapitel 3.4.2) der jeweiligen A und B Komponenten der Silikone SE42 und SE13. Alle 4 Spektren zeigen die üblichen Peaks des PDMS, darunter die aus der Literatur bekannten Schwingungen der Siliziumverbindungen Si-C und Si-O bei 1259, 1090 und 1015 cm<sup>-1</sup> sowie der C-H-Bindungen der Methyl-Seitengruppen bei 2955, 2910, 1410 und 800 cm<sup>-1</sup>. In der B-Komponente, die den Pt-Katalysator enthält, lassen sich schwache Signale der endständigen Vinylgruppen bei 2150 und 910 cm<sup>-1</sup> ausmachen [ASER+14; JGSS+13; SCFP16]. Diese Signale sind beim geringer vernetzten SE13 schwächer ausgeprägt.



**Abbildung 22:** ATR-FTIR-Spektren der beiden Komponenten der Silikone SE42 und SE13 [WFKB+20].

### 3.3.2 Untersuchte Polyurethane

Die meisten experimentellen Untersuchungen wurden mit dem MDI-basierten Gießharz PX226 (SikaAxson, Bad Urach, Deutschland) durchgeführt. Einige vergleichende experimentelle Untersuchungen wurden auch mit dem H<sub>12</sub>MDI-basierten Gießharz PRC1710 (Synthene, Ferme de l'Evêché, Frankreich) durchgeführt. Tabelle 3 zeigt die wesentlichen technischen Daten dieser Gießharze. Einige Experimente wurden zum Vergleich auch mit reinem MDI (98%, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland) durchgeführt. Die jeweiligen unvernetzten Harzgemische werden fortan als MDI-Harz bzw. H<sub>12</sub>MDI-Harz und die jeweiligen Isocyanat-Komponenten der Gießharze als MDI-Iso bzw. H<sub>12</sub>MDI-Iso bezeichnet.

**Tabelle 3:** Technische Daten der Gießharze PX226 und PRC1710 [Axs12, Syn17].

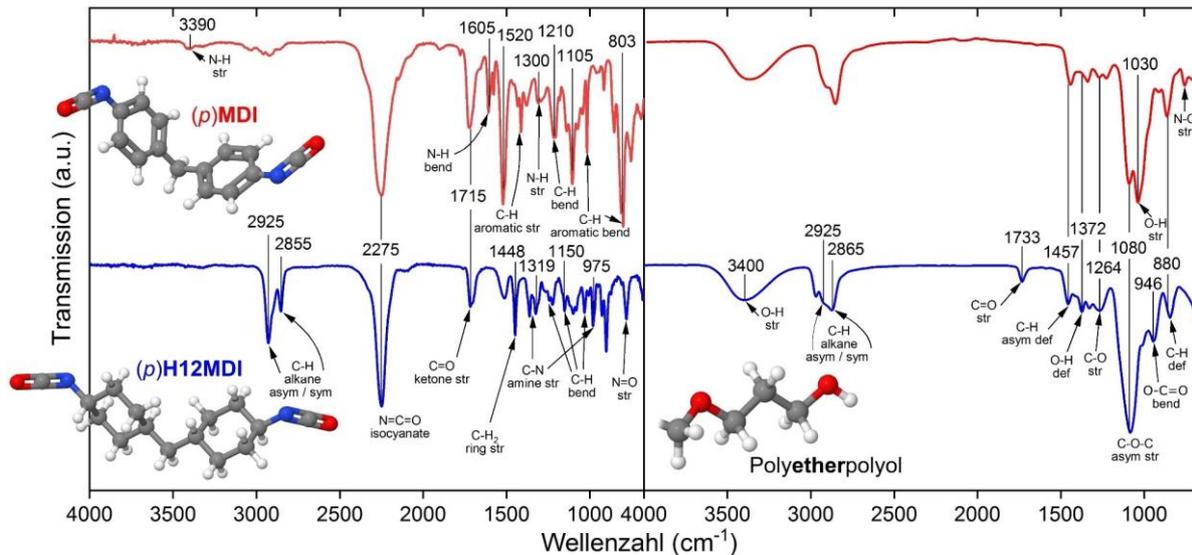
	PX226	PRC1710
<i>vor und während der Verarbeitung</i>		
Basis-Isocyanat	MDI	H <sub>12</sub> MDI
Basis-Isocyanat in der Isocyanat-Komponente (Gew.-%)	79 <sup>1</sup>	50 - 80
Mischungsverhältnis (Iso:Polyol)	100:50	100:60
Viskosität des Isocyanats bei 25 °C (mPa s)	250	320
Dichte des Isocyanats bei 25 °C (g/ml)	1,22	1,10
Topfzeit bei 25 °C (min)	4	9
Topfzeit bei 70 °C (s) <sup>2</sup>	158	n/a
Entformungszeit bei 70 °C (min)	25	80
Linearer Schwund (mm/m)	3	n/a
<i>vollständig vernetztes Material</i>		
Härte (Shore D)	82	87
E-Modul (MPa)	2.500	2400
Zugfestigkeit (MPa)	70	60
Bruchdehnung (%)	15	15
Sonstiges	Weiß/gelblich, kurze Entformungszeit, UV-unbeständig, ähnlich zu ABS	hochtransparent, UV-beständig, hydrolyseresistent, ähnlich zu PC/PMMA <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ergebnis einer <sup>1</sup>H DOSY-NMR-Messung (siehe Abbildung 36)

<sup>2</sup> Ergebnisse von DEA-Messungen der Gießharze (siehe Abbildung 30)

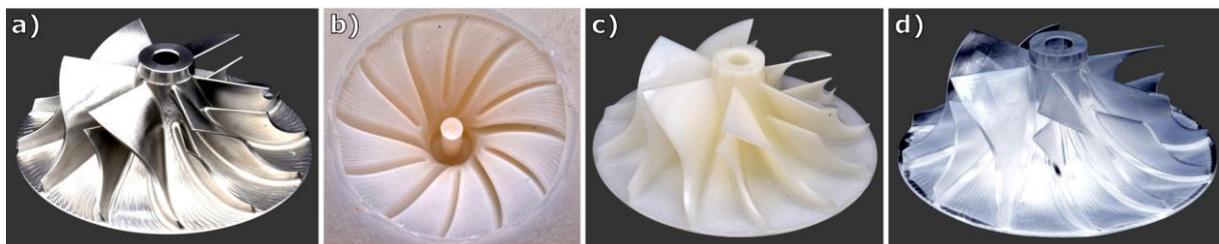
<sup>3</sup> Polyol-Komponente enthält Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat als UV-Stabilisator, Orthoameisensäure-trimethylester als Schutzgruppe und Phenylquecksilberacetat als Katalysator [SBH14; Syn17].

Abbildung 23 zeigt ATR-FTIR-Spektren dieser Gießharze, anhand derer sich die Unterschiede in der molekularen Architektur ablesen lassen. Insbesondere der charakteristische Peak der Isocyanat-Gruppe (–N=C=O) bei 2275 cm<sup>-1</sup> ist für den Isocyanat-Nachweis im PDMS relevant. Neben den zu erwartenden Peaks [AR17], die die abgebildeten Strukturformeln repräsentieren, lassen sich auch Peaks bei 3390 cm<sup>-1</sup>, 1605 cm<sup>-1</sup> und 1310 cm<sup>-1</sup> ausmachen, die auf Amine (–NH<sub>2</sub>) schließen lassen [SA20], welche PUR-Gießharzen als Katalysatoren zugegeben werden [AGO03, S. 298; SBH14]. Darüber hinaus ist die exakte Zusammensetzung, incl. etwaiger Additive, nicht bekannt. Die beiden Spektren der Polyole weisen eine gute Übereinstimmung mit Spektren von Polyetherpolyolen auf, die aus der Literatur bekannt sind [LSLX16; WCCL11]. Die Peaks der Carbonylgruppe (C=O) bei 1733 cm<sup>-1</sup> und der Estergruppe (O–C=O) bei 946 cm<sup>-1</sup> sind vermutlich auf die unter Tabelle 3 aufgeführten Additive zurückzuführen.



**Abbildung 23:** ATR-FTIR-Spektren der Polyol- und Isocyanat-Komponenten des MDI-Harzes (rot) und des H<sub>12</sub>MDI-Harzes (blau) mit vorgeschlagener molekularer Struktur der Hauptbestandteile auf Basis der Spektren [WFKB+20].

Abbildung 24 zeigt eine Anwendung der beiden Gießharze im Vakuumgießverfahren am Beispiel eines CNC-gefrästen Impellers. Anhang 1 zeigt einen Vergleich der Abformgenauigkeit der beiden Gießharze anhand von HIM- und CLSM-Bildern sowie Rauheitsmessungen an unterschiedlichen Stellen des Urmodells, des Gießwerkzeugs und der Abgüsse.



**Abbildung 24.** (a) Replikation eines CNC-gefrästen Impellers in einem (b) SE13-Gießwerkzeug mit (c) MDI-Harz und (d) H<sub>12</sub>MDI-Harz [WFBE+20].

## 3.4 Eingesetzte Verfahren

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Verfahren zur Materialcharakterisierung, deren Ergebnisse in diese Arbeit eingeflossen sind, erläutert. Aufgrund der Vielfalt an eingesetzten Verfahren wird die Funktionsweise jedes einzelnen hier nur sehr kurz und vereinfacht erläutert. Detailliertere Beschreibungen sind der jeweils angegebenen Literatur zu entnehmen.

### 3.4.1 Thermische Messverfahren

**TGA:** Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Masseänderung einer Probe mittels Mikrowaage in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Das Aufbrechen chemischer Bindungen (meist in Inertgasatmosphäre) führt dabei zum Verdampfen oder Sublimieren von Probenbestandteilen und somit zu einer charakteristischen Masseabnahme [Ear88; MP09]. Die TGA-Messungen wurden mit einem Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer (TA Instruments, New Castle (DE), USA) durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 20 K/min unter Stickstoffatmosphäre auf 800 °C und mit der gleichen Heizrate in synthetischer Luft auf bis zu 900 °C erhitzt.

**DSC:** Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) wird die Wärmestromdifferenz zwischen den Wärmeströmen in je einen Probenziegel und einen leeren Referenzziegel in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Anhand dieser Differenz lassen sich

exotherme oder endotherme Prozesse, wie etwa Phasenübergänge in der Probe, quantifizieren [EHE08; MP09]. Die Messungen wurden mit dem Messgerät DSC 3 (Mettler-Toledo Gießen, Deutschland) mit einer Heizrate von 15 K/min unter Stickstoffatmosphäre in Aluminiumtiegel durchgeföhrt.

**CHN-EA:** Bei der CHN-Elementaranalyse (EA) wird die eingewogene Probe bei 1150 °C mit reinem Sauerstoff katalytisch verbrannt. Die Verbrennungsgase werden daraufhin gaschromatographisch getrennt und mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifiziert. Hieraus lassen sich die auf die Probeneinwaage bezogenen Masseanteile von Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) berechnen [FTN08]. Die Messungen wurden mit dem Messgerät Vario MicroCube (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Deutschland) durchgeföhrt.

### 3.4.2 Spektroskopische Messverfahren

**FTIR:** Bei der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) wird infrarotes Licht der thermischen Strahlenquelle genutzt, um ein Interferogramm einer zu untersuchenden Probe zu erstellen, welches durch Fourier-Transformation in ein FTIR-Spektrum umgewandelt wird. Jede chemische Bindung in der Probe verfügt über verschiedene Schwingungsmodi, denen sich diskrete Anregungsenergien bzw. Wellenlängen des Lichts zuordnen lassen. Somit werden je nach chemischer Zusammensetzung verschiedene Wellenlängen von der Probe absorbiert, was sich anhand von Peaks im Absorptions- bzw. Transmissionsspektrum ablesen lässt [Sua04; Tas14]. FTIR-Spektren wurden in abgeschwächter Totalreflexion (engl. *attenuated total reflection*, ATR) auf einem FT/IR-4100-Spektrometer (JASCO Deutschland GmbH, Pfungstadt, Deutschland) mit einem Diamant-ATR-Kristall durchgeföhrt, der je nach Winkel und Wellenzahl eine gängige Eindringtiefe von etwa 1,7 µm aufweist. Für Transmissionsmessungen mit dem gleichen Messgerät wurden runde Proben mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Dicke von 1 mm, durch Komprimieren von 3 mg des zu untersuchenden Materials mit 400 mg Kaliumbromid, unter 10 t Druck für 20 min gepresst. Die Spektren decken einen Frequenzbereich von 4000 bis 700 cm<sup>-1</sup> ab. Jedes Spektrum wurde über 32 Scans gemittelt und für atmosphärisches Rauschen korrigiert.

**XPS:** Bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) werden mit Hilfe von Röntgenstrahlung (Photo-)Elektronen aus den inneren Orbitalen der Atome der Probenoberfläche herausgelöst. Aus der kinetischen Energie der Photonen lässt sich die Bindungsenergie bestimmen, die charakteristisch für das Element und das Orbital ist, aus dem das Photoelektron stammt. Ein Spektrum wird erzeugt durch die Messung der Anzahl der emittierten Photoelektronen (Intensität) pro kinetischer Energie der Photoelektronen [BR17, S. 68; Fad10]. Die XP-Spektren in dieser Arbeit wurde mit einem Omicron Multiprobe Ultrahochvakuum (UHV)-System (Scienta Omicron, Taunusstein, Deutschland) bei  $\sim 5 \times 10^{-11}$  mbar, unter Verwendung monochromatischer Al K<sub>α</sub> Bestrahlung, einem Sphera Elektronenanalysator mit einer Auflösung von 0,9 eV und einem Emissionswinkel von 20° durchgeföhrt. Die Probenfläche, aus der Informationen gewonnen werden, hat einen Durchmesser von etwa 2 mm bei einer 5-fachen Vergrößerung und einer Winkelakzeptanz von ±8°. Die meisten Messungen wurden unter Zuhilfenahme einer Elektronen-Floodgun zur Ladungskompensation bei einer Elektronenenergie von 50 eV und einem Filament-Strom von 0,7 - 1,2 pA durchgeföhrt. Persistente Aufladungseffekte wurden teils durch Referenzieren des C1s-sp<sup>3</sup>-Peaks des sog. *adventitious carbon* auf 284,4 eV kompensiert [BS95]. Die relativen atomaren Verhältnisse wurden aus den entsprechenden Peakflächen und ihren jeweiligen relativen (Bulk-)Sensitivitätsfaktoren nach Wagner *et al.* berechnet [Wag83].

**XRD:** Bei der Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*, XRD) wird einfallende monochromatische Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der Atome der Probe elastisch gestreut. Der Abstand der Atome bestimmt, abhängig vom Einfallswinkel, ob die gestreuten Wellen destruktiv oder konstruktiv miteinander interferieren, wodurch ein charakteristisches Beugungsmuster entsteht. Liegt in der Probe eine molekulare Fernordnung – also eine periodische Anordnung der Strukturelemente – vor, tritt bei spezifischen Einfallswinkeln konstruktive Interferenz auf. Die winkelabhängige Intensität gibt somit Aufschluss über die kristalline Struktur der Probe [LPP85; SG13].

In dieser Arbeit wurden XRD-Messungen mit dem Pulverdiffraktometer X'Pert Pro MPD (PANalytical, Almelo, Niederlande) in Bragg-Brentano-Konfiguration unter Verwendung einer Cu K $\alpha$  Strahlungsquelle ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) bei 45 kV und 40 mA aufgenommen. Die Proben wurden im 2 $\theta$ -Bereich von 10° bis 60° mit einer Schrittweite von 0,05° und einer Messzeit pro Schritt von 20 s untersucht.

**NMR:** Bei der Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) werden Atomkerne der Probe, die aufgrund einer ungeraden Anzahl von Protonen oder von Neutronen einen Kernspin und ein magnetisches Moment aufweisen (in dieser Arbeit z. B.,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$ ), von einem sehr starken, statischen Magnetfeld angeregt, sodass sie um die Richtung der Magnetfeldlinien präzessieren. Die Probe wird dann mit kurzen Radiowellen-Pulsen angeregt, wodurch die Magnetisierung der Kernspins kurzzeitig senkrecht zum Hauptmagnetfeld mit der für das Atom charakteristischen Larmor-Frequenz oszilliert. Die Summe der Oszillationen wird als elektrischer Strom induktiv detektiert. Je nach chemischer Umgebung innerhalb eines Moleküls wird ein Atom unterschiedlich stark von Elektronen abgeschirmt. Die daraus resultierenden Intensitäten ergeben ein Spektrum, das auf den molekularen Aufbau der Probe schließen lässt [BMG88; Cal93; Pan87].  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  Magic-Angle-Spinning (MAS) NMR-Messungen wurden mit einem Apollo-Spektrometer (Tecmag, Houston (TX), USA) durchgeführt, das mit einem Oxford-Magneten und einer Bruker 4 mm-Standard-MAS-Sonde (Bruker, Billerica (MD), USA) ausgestattet war. Die Spinnfrequenz betrug typischerweise 7 kHz. Die Resonanzfrequenzen von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  betragen 300 MHz, 75,39 MHz bzw. 59,56 MHz. Die Datenerfassung wurde bei 25 °C durchgeführt.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Zeitbereichssignale wurden nach Einzelpulsanregung aufgezeichnet, für  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  unter  $^1\text{H}$ -Entkopplung. Es wurden zusätzliche  $^{13}\text{C}$ -Spektren mit Kreuzpolarisation (engl. *cross-polarization*, CP) erzeugt. Für Glycin wurde die Hartmann-Hahn-Bedingung eingestellt. Typischerweise wurden für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Messungen eine Spektralbreite von  $\pm 100 \text{ kHz}$ , 8192 Zeitbereichsdatenpunkte, eine 90°-Pulsdauer von 3,5  $\mu\text{s}$ , eine Rücklaufzeit von 5 s und 2048 Scans verwendet, während für die  $^1\text{H}$ -Datenerfassung 64 Scans verwendet wurden. Eine exponentielle Apodisierung von 50 Hz wurde auf die  $^{13}\text{C}$ -Zeitbereichsdaten angewendet, um die Frequenzbereichsdaten zu glätten. Die 90°-Pulsdauer für  $^{29}\text{Si}$  betrug 2,5  $\mu\text{s}$ ; typischerweise wurden Daten mit einer spektralen Breite von  $\pm 250 \text{ kHz}$ , 16000 Zeitbereichsdatenpunkten, einer Rücklaufzeit von 30 s und 216 Scans erfasst. Eine exponentielle Apodisierung von 20 Hz wurde auf die  $^{29}\text{Si}$ -Zeitbereichsdatenpunkte angewendet. Das H $_2$ O-Signal bei 4,7 ppm, das Adamantan-Signal bei 29,5 ppm und das Q $_8$ M $_8$ -Signal bei 11,5 ppm wurden als externe chemische Verschiebungsreferenz für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  bzw.  $^{29}\text{Si}$  verwendet. Die angegebenen chemischen Verschiebungen weisen einen Fehler von  $\pm 0,1 \text{ ppm}$  auf [WFKB+20]. Die Konzentration des MDI in der Isocyanatkomponente wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR unter Verwendung eines 700 MHz Bruker Avance NEO-Spektrometers bestimmt, das mit einer hochauflösenden Kryosonde ausgestattet ist. Die MDI-Signale wurden mittels diffusionsgeordneter Spektroskopie (engl. *diffusion ordered spectroscopy*, DOSY) identifiziert, die bei 25 °C unter Verwendung von 20 Gradientenschritten, einer Gradientenpulsdauer von  $\delta = 1 \text{ ms}$  und einer Diffusionszeit von  $\Delta = 0,11 \text{ s}$  durchgeführt wurde [WFKB+20; WVK+21].

**ToF-SIMS:** Bei der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. *time of flight secondary ion mass spectrometry*, ToF-SIMS) wird die Probe im UHV mit einem fokussierten Primärionen-Strahl abgerastert. Aus der Probenoberfläche werden dadurch geladene Molekülfragmente, sog. Sekundärionen (positiv oder negativ geladene Teilchen), sowie neutrale Teilchen freigesetzt. Die Sekundärionen werden in einem Magnetfeld beschleunigt und anhand ihrer Flugzeit, die wiederum von der Masse und der elektrischen Ladung abhängt, von einem Flugzeit-Masseanalysator detektiert. Die Abtragsrate ist von der Probenzusammensetzung und der kinetischen Energie der Primärionen abhängig [Spo16; VB13]. Die Messungen erfolgen mit dem TOF.SIMS5 (ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland). Zur Vorbereitung der Proben für die Messungen im UHV war eine vorherige Ausgasung der zugeschnittenen Proben in einem Vakuumtrockner bei 80 °C und 10 mbar für 24 h erforderlich. Das Spektrometer ist mit einer Bismuth-Cluster-Primärionenquelle und einem Reflektoren-Flugzeitanalysator ausgestattet. Für eine hohe Massenauflösung wurde die Bi-Quelle im *high current bunched*-Modus mit 5 kHz Bi $_3^+$ -Primärionenpulsen mit einer Energie von 25 keV und einem Strom von

0,24 pA betrieben. Zur Erzeugung von Tiefenprofilen wurde eine Zweistrahlanalyse im *Non-Interlaced*-Modus durchgeführt: Der Primärionenstrahl wurde über eine Fläche von  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  (2 Scans mit  $128 \times 128$  Datenpunkten) gescannt, und eine *Sputter gun*, die mit  $\text{Ar}_{1300}^+$ -Clusterionen betrieben wurde (5 keV, gescannt über ein konzentrisches Feld von  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , Strom von 3,2 nA), wurde eingesetzt, um die Probe 5 Scans lang zu erodieren, jeweils gefolgt von einer Pause von 1 s. Zur Ladungskompensation wurde eine Elektronen-Floodgun mit einer Elektronenenergie von 21 eV verwendet und das Reflektron wurde entsprechend eingestellt. Trotz Ladungskompensation wurde eine Peakverbreiterung beobachtet. Spektren mit negativer Polarität wurden an der Masse von C, CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, SiOCH<sub>3</sub> und Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>9</sub> kalibriert [WVWK+21].

### 3.4.3 Mikroskopie-Verfahren

**HIM:** Die meisten mikroskopischen Untersuchungen wurden mit Hilfe des Helium-Ionen-Mikroskops (HIM) Orion Plus (Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) durchgeführt. Im HIM wird, im Gegensatz zum REM, ein He<sup>+</sup>-Ionenstrahl über die Probe gerastert, wobei u. a. Sekundärelektronen aus der Oberfläche gelöst und detektiert werden. Das HIM hat aufgrund einer geringeren Wellenlänge der H<sup>+</sup>-Ionen (~ 0,0001 nm), im Vergleich zu Elektronen (~ 0,3 nm), eine bessere theoretische Auflösung und bessere Tiefenschärfe. Darüber hinaus lassen sich elektrische Isolatoren auch ohne leitfähige Beschichtungen abbilden, da während der Sekundärelektronen-Detektion eine Elektronen-Floodgun zur Ladungskompensation genutzt werden kann [HG16; VFG15; WNE06]. Eine schematische Darstellung vom Aufbau eines HIM sowie der Strahl-Oberflächen-Interaktion im Vergleich zu der des REM ist in Anhang 2 zu sehen. Die HIM Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung zwischen 30 und 34 kV und einem Strahlstrom zwischen 0,2 und 1,1 pA mit einem Sekundärelektronendetektor aufgenommen. Die Floodgun-Parameter wurden je nach Oberflächenaufladung, Probenposition und Strahlstrom angepasst. Grobe Richtwerte sind eine Elektronenenergie von 540 eV, eine Bestrahlzeit von 10  $\mu\text{s}$  pro Linienscann und ein Fokus von 107 V.

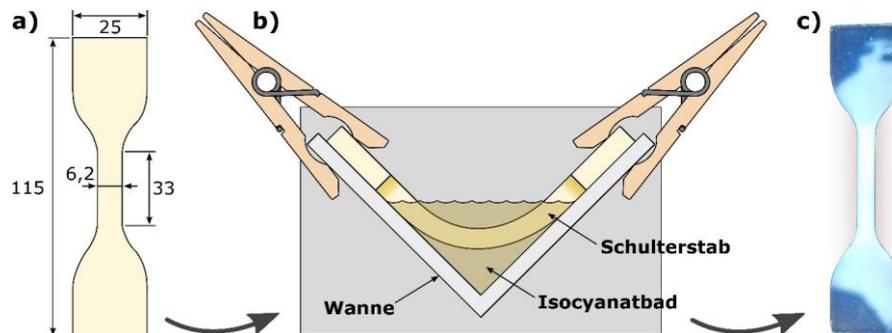
**TEM:** Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde mit einem Philips CM200 (Philips, Amsterdam, Niederlande) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die TEM-Lamellen der Silikonproben mit einer nominellen Dicke von 50 nm wurden mit dem Kryo-Ultramikrotom RMC Powertome PC (Boeckeler Instruments, Tucson, AZ, USA) mit einem Kryo-Aufsatz CR-X und einer 35°-Diamantklinge bei -160 °C geschnitten und auf Kupfer-TEM-Netzchen übertragen. Anschließend wurde zum weiteren Nachdünnen der Lamellen ein Präzisions-Ionenpoliersystem (GATAN Inc., Pleasanton, USA) eingesetzt.

**AFM:** Bei der Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) wird eine nanoskopisch kleine Nadel am Ende einer Blattfeder – dem *Cantilever* – über die Oberfläche der Probe gerastert. Die ortsabhängige Auslenkung des Cantilevers durch interatomare Kräfte (u. a. Coulomb-Abstoßung, Pauli'sches Ausschließungsprinzip und van-der-Vaals-Kräfte) wird mit Hilfe eines Lasers gemessen und der Helligkeit eines Pixels zugeordnet, wodurch ein Bild der Probenoberfläche entsteht. Im kontaktlosen Modus kann der Cantilever mit Hilfe eines Piezoelements zum Schwingen in seiner Resonanzfrequenz angeregt werden. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz durch interatomare Wechselwirkung an der Nadelspitze ergibt dann eine Phasenverschiebung zwischen Anregung und Schwingung, die wiederum zur Bilderzeugung genutzt wird [GP02]. Die AFM-Abbildungen in dieser Arbeit wurden erstellt mit dem Flex-Axiom AFM (Nanosurf, Liestal, Schweiz) mit einem Tap190Al-G-Cantilever (Kraftkonstante 48 N/m; Spitzenradius 10 nm; Resonanzfrequenz 190 kHz; Budgetsensoren, Sofia, Bulgarien) im kontaktlosen Modus mit dynamischer Kraft und Phasenkontrast (152 kHz; Schwingungsamplitude 6 V).

**Lichtmikroskopie:** Zur Darstellung von Oberflächentopologien und Rauheitsmessungen wurde das konfokale Laser-Scanning-Mikroskop (CLSM) VK-8710 (Keyence Deutschland, Neu-Isenburg, Deutschland) benutzt. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen wurden mit dem inversen Fluoreszenzmikroskop Axio observer 7 (Carl Zeiss) durchgeführt. Sonstige Lichtmikroskopie Bilder wurden mit dem Digital-Mikroskop VHX-600K (Keyence Deutschland) aufgenommen.

### 3.4.4 Mechanische Messverfahren

**Zugprüfung:** Die für die Zugprüfungen verwendeten Schulterstäbe nach DIN 53504 (Typ 1 bzw. S 1) für Elastomere werden aus gegossenen Silikon-Platten ausgestanzt [DIN17<sup>4</sup>]. Dazu wird das unvernetzte Silikon vollständig entgast, in einem Gießrahmen mit einer Rakel homogen eben verteilt und anschließend vollständig vernetzt. Die von der Norm geforderte Schulterstabdicke von  $(2 \pm 0,2)$  mm ist, je nach Viskosität des unvernetzten Silikons, teilweise schwer zu realisieren. Die Schulterstäbe aus dem viskoserem SE38 sind mit  $(2,52 \pm 0,35)$  mm entsprechend dicker als die aus SE13 mit  $(2,15 \pm 0,17)$  mm. Diese Werte ergeben eine durchschnittliche spezifische Oberfläche (Oberfläche pro Volumen) des mittleren Abschnitts der Zugstäbe von  $1,12 \text{ mm}^{-1}$  für SE38 und  $1,25 \text{ mm}^{-1}$  für SE13. Wie in Abbildung 25 dargestellt, erfolgt die Isocyanat-Exposition in 500 mm langen, V-förmigen Stahlwannen bei  $70^\circ\text{C}$  im Ofen. Die Wannen werden soweit mit dem entsprechenden Isocyanaten befüllt, bis die gesamte Stenglänge der Schulterstäbe eingetaucht ist. Damit das Silikon nicht auf dem Isocyanat aufschwimmt, werden die Schulterstäbe mit Wäscheklammern fixiert.



**Abbildung 25:** (a) Geometrie des Schulterstabs S 1 nach DIN 53504. (b) Schematische Darstellung der Isocyanat-Exposition (im Querschnitt); (c) Foto eines Schulterstabs aus SE38 nach 4 h MDI-Iso-Exposition.

Hierdurch wird gewährleistet, dass die gesamte Prüflänge (ohne Auflagefläche) homogen exponiert ist. Da beide getesteten Isocyanate verhältnismäßig hochviskos sind, ist die anschließende Reinigung der Schulterstäbe mit in Aceton getränkten Papiertüchern sehr aufwendig. Der Experimentaufbau ermöglicht es, eine minimale Menge an giftigem Isocyanate zu verwenden und diese im Anschluss ordnungsgemäß zu entsorgen. Die Zugprüfungen wurden in Anlehnung an DIN 53504 bei Raumtemperatur mit einer Zwick Z020 Zugprüfmaschine (Zwick Roell, Ulm, Deutschland) mit einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min durchgeführt. Die Messung der Zugkraft und der Dehnung erfolgte ab dem Erreichen der Vorkraft von 2 N mit einer Anfahrsgeschwindigkeit von 20 mm/min. Da sich die Schulterstäbe während der Zugprüfung aufgrund der Dehnung  $\varepsilon$  stark verjüngen, wird zwischen der gemessenen (auf den Ausgangsquerschnitt  $A_0$  bezogenen) Reißfestigkeit  $\sigma_R$  und der „wahren“ (auf den verjüngten Querschnitt  $A'$  beim Reißen der Probe bezogenen) Reißfestigkeit  $\sigma_W$  unterschieden:

$$\sigma_W = \frac{F}{A'} = \frac{F}{A_0} (1 + \varepsilon) = \sigma_R (1 + \varepsilon) \quad \text{bzw.} \quad A_0 = A' (1 + \varepsilon) \quad (47)$$

**Härtemessung:** Bei der Shore A Härtemessung (für Elastomere) nach ISO 48-5:2018-08 wird die Eindringtiefe einer Kegelspitze bei RT mit 1 kg Gewichtsdruck nach 15 s gemessen. Der Härtewert wird je nach Eindringtiefe auf einer Skala von 0 (2,5 mm) bis 100 (0 mm) angegeben. Alle Messungen wurden min. 5-mal wiederholt [DIN18; HHH75]. Die Messungen wurden mit einem Shore-A-Härteprüfer (Zwick Roell) durchgeführt.

**DMA:** Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) wurde zur Messung des komplexen Schubmoduls verwendet. Das komplexe Schubmodul  $G^*$  ist der Betrag einer komplexen Zahl, deren Realteil (Speichermodul  $G'$ ) den elastischen Anteil und deren Imaginärteil (Verlustmodul  $G''$ ) den viskosen Anteil der Verformung widerspiegelt [Bro07; MM06].

$$G^* = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} = \sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2} \quad (48)$$

Die Messungen wurden mit der DMA Q800 (TA Instruments) unter Verwendung eines Schersandwich-Probenhalters und einer Verformungsamplitude von 20 µm (0,2 % der Probenlänge) und einer Frequenz von 1 Hz gemessen. Nach einer Haltezeit von 10 min bei 0 °C wurden die Proben mit einer konstanten Geschwindigkeit von 2 K/min auf 100 °C erhitzt. Die gemischten Silikonkomponenten wurden zur Probenvorbereitung in gefräste Stahlformen von (10×10×3) mm<sup>3</sup> gegossen. Die Proben wurden dann vollständig vernetzt, getrocknet und für die Dauer des Experiments bei 70 °C an einem dünnen Faden, ohne Kontakt zum Boden des Gefäßes, vollständig in Isocyanat getaucht.

### 3.4.5 Sonstige Verfahren

**Farbmessung:** Der dimensionslose Farbdifferenzwert  $\Delta E^*_{ab}$  wurden mit einem Spektralphotometer sph900 (ColorLite, Katlenburg-Lindau, Deutschland) gemessen.  $\Delta E^*_{ab}$  ist der euklidische Abstand der L\*a\*b\*-Werte im Farbmesssystem der Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) [Rob77]. Er wurde nach EN ISO 11664-4 mit einer 45°/0°-Sonde unter Verwendung von Normlicht D65 und einem Beobachtungswinkel von 10° gemessen.

**DEA:** Bei der dielektrischen Analyse (DEA) nach ASTM E2038 wird die Kapazität eines Streufeldsensors als Reaktion auf die Veränderung der dielektrischen Polarisierung des aushärtenden Gießharzes gemessen. Aus der Amplitude des gemessenen Stroms lässt sich die dielektrische Permittivität  $\epsilon'$  berechnen, die ein Maß für die Anzahl dipolarer Verbindungen im Harz ist. Der dielektrische Verlustfaktor  $\epsilon''$  ergibt sich aus der Phasenverschiebung und ist ein Maß für die gesamte, durch Anordnung der Dipole und Bewegung der Ionen im Material verlorene Energie. Hieraus ergibt sich die Ionenviskosität  $\nu$ , die als Maß für die Anzahl reaktiver Monomere während des Polymerisationsverlaufs den Aushärtevorgang beschreibt [BLLR95]. Die Messungen wurden durchgeführt mit dem Messgerät SubCASE® v1.x (Format Messtechnik, Karlsruhe, Deutschland) mit folgenden Parametern: Grundfrequenz der dielektrischen Polarisierung (Anregungsspannung) = 115 Hz; Sensor Start Temperatur = 70 °C; Mischzeit = 30 s; Versuchszeit = 1800 s.

**Kontaktwinkelmessung:** Die Messungen des (Wasser-)Kontaktwinkels und der Oberflächenenergie wurden in Umgebungsbedingungen mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA 15 Pro (Dataphysics, Filderstadt, Deutschland) durchgeführt. Der Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel  $\theta$ , der Oberflächenenergie der Probe  $\sigma_s$ , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_L$  und der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen  $\sigma_{SL}$  wird durch die Young-Gleichung wie folgt beschrieben:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{SL}}{\sigma_L} \quad (49)$$

Es wurde der Kontaktwinkel von destilliertem Wasser (72,8 mN/m), Ethylenglykol (47,7 mN/m, 99,8 %, Sigma Aldrich) und Diiodmethan (50,8 mN/m, 99 %, Sigma Aldrich) gemessen, woraus sich nach der OWRK-Methode die Oberflächenenergie berechnen lässt [DIN11, OW69].

**Feuchtigkeitsmessung:** Der Feuchtigkeitsgehalt des Silikons wurde sowohl gravimetrisch als auch nach der Calciumhydrid (CaH<sub>2</sub>)-Methode mit Hilfe des FMX HydroTracer (aboni, Schwielowsee, Deutschland) gemessen. Dabei wird die Probe erhitzt und das austretende Wasser reagiert mit dem Calciumhydrid zu Wasserstoff (CaH<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O → Ca(OH)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub> + 228 kJ), der wiederum von einem Gassensor quantifiziert wird [abo20; WFKB+20].

**Dichtemessung:** Die Gewichts- und Dichtemessungen wurden mit der Analysenwaage AG204 DeltaRange (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) durchgeführt. Die Dichtemessung wurde nach dem Archimedes-Prinzip [Kir07] mit einem speziellen Aufsatz der genannten Waage für feste Materialien in destilliertem Wasser und an Umgebungsatmosphäre durchgeführt:

$$\rho = \frac{A}{A - B} * \rho_0 \quad (50)$$

A Probengewicht  
 $\rho_0$  Dichte des Wassers

B Probengewicht in Wasser

**Schichtdickenmessung:** Für Schichtdickenmessungen von Beschichtungen wurde die amplitudensensitive Wirbelstrommessmethode (ASEC) verwendet. Durch den Strom in einer Spule um den Ferritkern der Messsonde wird ein hochfrequentes Magnetfeld erzeugt, das in einem Kupfersubstrat Wirbelströme induziert. Deren Stromstärke hängt vom Abstand, d. h. der Dicke der zu messenden Beschichtung, zwischen der Sonde und dem Substrat ab [DIN17]. Da die Schichtdicke vom Benetzungsverhalten der Polymerlösung auf der Oberfläche abhängig ist, wurden die Messungen zunächst an einer dünnen PDMS-Referenzschicht durchgeführt. Dazu wurde eine PDMS/n-Hexan-Lösung auf das Kupfersubstrat aufgebracht, wobei das PDMS nach dem Verdampfen des n-Hexans vernetzt und einen dünnen Film bildet. Anschließend wurden die entsprechenden Schichten auf die vernetzte PDMS-Schicht aufgebracht. Die Schichtdicke entspricht der Differenz zwischen der Gesamtdicke (PDMS-Schicht + Beschichtung) und der Dicke der PDMS-Schicht [WFMT+20]. Das Verfahren ist schematisch in Anhang 3 dargestellt. Das verwendete Messinstrument war das FISCHERSCOPE MMS PC2 (Helmut Fischer, Berlin, Deutschland).

**Vernetzungsdichte:** Die Vernetzungsdichte  $\nu$  der Silikone wurde mit Hilfe der Flory-Rehner-Gleichung in einem Schwellungsexperiment bestimmt [Fav96; FR43; ROAA11]:

$$\nu = \frac{-(\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi_{PL} V_2^2)}{V_1 \left( V_2^{1/3} - \frac{V_2}{2} \right)} \quad (51)$$

mit  $Q = \frac{\rho_1}{\rho_2} \left( \frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) + 1$  und  $\chi_{PL} = \chi_0 + \frac{V_s}{R T} (\delta_L - \delta_P)^2$

$V_1$	Molekül-Volumen des Lösungsmittels	$V_2$	Kehrwert des Schwellungsverhältnisses
$\chi_{PL}$	Polymer-Lösungsmittel-Interaktionskoeffizient	$Q$	Schwellungsverhältnis
$\rho_1$	Dichte des Polymers	$\rho_2$	Dichte des Lösungsmittels
$m_1$	Masse der trockenen Probe	$m_2$	Masse der geschwollenen Probe
$\chi_0$	Empirisch bestimmter Ordinatenabschnitt der temperaturabhängigen Funktion	$\delta_{L/P}$	Löslichkeitsparameter vom Lösungsmittel (L) und vom Polymer (P)

Hierzu wurde das entsprechend den Herstellerempfehlungen gemischte und vollständig vernetzte Silikon zunächst für 2 h im Ofen bei 60 °C getrocknet und anschließend für 24 h bei 40 °C in Toluol ( $\geq 99,8$  %; 0,87 g/cm<sup>3</sup>;  $\delta_s=1,7$  [Fav96];  $\chi_{PDMS/Toluol}=0,465$  [Bue55; HWK56];  $V_1=106,3 \text{ \AA}^3$  [Fav96]; Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) eingelegt. Mit Hilfe der genannten Parameter, der experimentell bestimmten Dichte des entsprechenden Silikons (siehe Tabelle 2) und der Massedifferenz durch die Absorption des Toluols lässt sich mit Gleichung 51 dann die Vernetzungsdichte berechnen.

**Plasmabehandlung:** Bei einer Atmosphärendruck-Plasmabehandlung, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, wird ein wählbares Prozessgas in einer rotierenden Düse durch einen Lichtbogen geleitet, der das Prozessgas ionisiert, indem er Molekülbindungen aufbricht. Das aktivierte Prozessgas strömt dann auf die Probenoberfläche. Hierdurch entstehen neue chemische Bindungen in den Polymeren der Probenoberfläche, wodurch die Polarität der Polymere und damit die Oberflächenenergie der Probe erhöht wird [NDSL04]. Für die Plasmabehandlung bzw. Oberflächenaktivierung wurde der Plasmagenerator FG 5001, die Plasmadüse PFW10 und der Düsenaufsatz RD1004 (Plasmacreat, Steinhausen, Deutschland) eingesetzt. Düsenabstand und -verfahrensgeschwindigkeit wurden entsprechend der gewünschten Behandlungsintensität variiert. Als Prozessgase wurden Druckluft oder Stickstoff mit einem konstanten Volumenstrom von 35 l/min verwendet. Die plasmaspezifischen Parameter wurden konstant gehalten: Generatorspannung = 280 V, Frequenz = 23 kHz, Plasma-Cycle-Time = 100 %.

### 3.5 Eingesetzte Software

Zur statistischen Auswertung von Messdaten wurde *MS Excel* (Microsoft Corporation, Redmond (WA), USA) und zur visuellen Aufbereitung sowie für Regressionsanalysen und Peakintegrationen wurde *OriginPro2020* (OriginLab, Northampton (MD), USA) verwendet. Die Open-Source-Software *Fiji Is Just ImageJ* wurde für die Bearbeitung und Auswertung von Mikroskopie Bildern verwendet. *KnowItAll* (Bio-Rad Laboratories, Feldkirchen, Deutschland) wurde größtenteils für die Auswertung der

(ATR-)FTIR Spektren verwendet (weiterhin wurden hierfür Informationen aus [Soc04] und aus verschiedenen wissenschaftlichen Publikationen verwendet). Zur Auswertung von XP-Spektren wurde u. a. *Casa XPS* (Casa Software, Teignmouth, GB) verwendet. Die Freeware *Inkscape* wurde für die Erzeugung von Vektorgraphiken und Anordnung von Bildern benutzt. Die Open-Source-Software *Jmol* wurde zur 3D-Darstellung von Molekülen und zur Berechnung des elektrostatischen Potentials sowie der molekularen Oberflächen, Volumina und Durchmesser verwendet (Volumina größerer Moleküle wurden zum Abgleich auch manuell nach [ZYMA+03] berechnet). Für mathematische Berechnungen wurden *Wolfram Alpha* (Wolfram Research, Champaign (IL), USA) und *Maple* (Waterloo Maple, Waterloo, Kanada) verwendet.

## 4 Untersuchung der Alterungsmechanismen

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über alle grundlegenden Einflussfaktoren auf die Alterung des Silikons gegeben. Anschließend werden die chemischen und physikalischen Mechanismen der Alterung auf molekularer Ebene erläutert. Darauf aufbauend wird eine Methode zur ortsaufgelösten Konzentrationsbestimmung vorgestellt, mit deren Hilfe verschiedene mathematische Modelle des Diffusionsprozesses entwickelt wurden. Abschließend wird dargelegt, wie sich die untersuchten Alterungsmechanismen auf die makroskopischen Materialeigenschaften auswirken.

### 4.1 Einflussfaktoren

Die Alterung des Silikons an der Kavitätsoberfläche des Gießwerkzeugs resultiert aus der partiellen Absorption der Isocyanat-Komponente – eine Absorption der Polyol-Komponente ist für keines der getesteten Polyole gravimetrisch nachweisbar gewesen. Der physikalische Prozess, der die Absorption des Isocyanats bewirkt, ist die Diffusion, welche von einer Vielzahl von Einflussfaktoren abhängt. Wie in Kapitel 2.2 erläutert, zählen hierzu die üblichen Einflussfaktoren wie Temperatur, Konzentration und Teilchenstromwiderstand. Letzterer ist eine Funktion des Diffusionskoeffizienten (siehe Gleichung 9) und hängt wiederum vom molekularen Aufbau des Silikon-Mediums und des Isocyanat-Permeats ab. Diese materialbezogenen Einflussfaktoren werden in den kommenden Kapiteln im Detail untersucht.

Die Alterung des Silikons, d. h. die Verschlechterung der relevanten Materialeigenschaften, wird darüber hinaus von einer Vielzahl weiterer Faktoren beeinflusst. Zu den wichtigsten Faktoren zählen einerseits jene, die die Absorption beeinträchtigen, wie Anzahl der Gießzyklen, Reaktionswärme bzw. Harztemperatur, Reaktionsgeschwindigkeit, Isocyanat-Zusammensetzung oder spezifische Oberfläche und andererseits jene, die letztlich zur Beschädigung der Kavitätsoberflächen führen. Dazu zählen Entformungskräfte, die u. a. von der Werkzeuggeometrie abhängen, das Geschick des Anwenders oder der Einsatz von Trennmitteln. Abbildung 26 zeigt die wichtigsten Einflussfaktoren in einem Ishikawa-Diagramm.

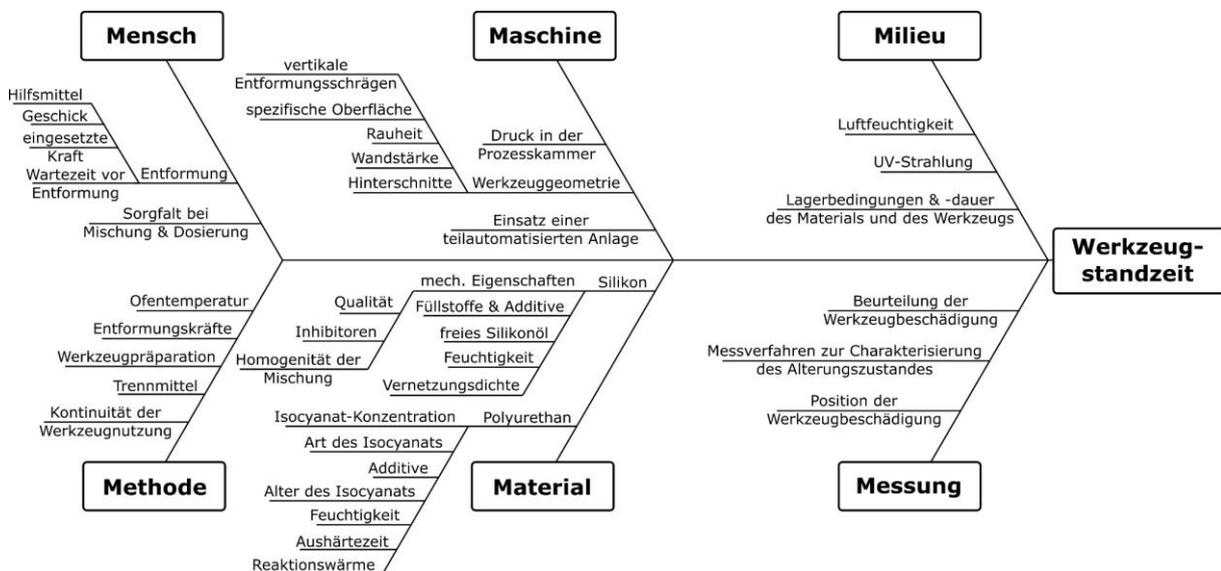
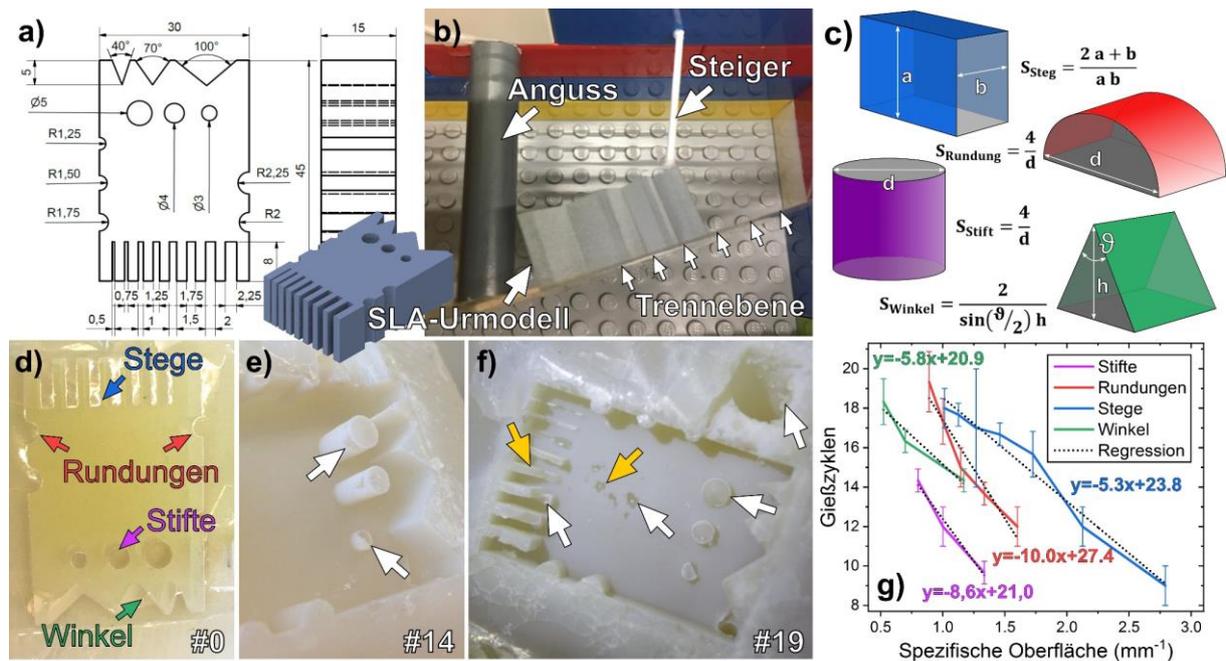


Abbildung 26: Ishikawa-Diagramm der Werkzeugalterung.

Üblicherweise wird das Versagen des Werkzeugs, also die Entformung, ab der *de facto* keine weiteren Abgüsse mehr durchgeführt werden, markiert durch das erstmalige Auftreten einer Oberflächenbeschädigung. In der Praxis lassen sich jedoch auch mit bereits beschädigten Werkzeugen weitere Abgüsse produzieren. Da das Produkt an Stellen, die am Werkzeug beschädigt wurden, nachbehandelt werden muss, ist die reale Standzeit eine Abwägung des Anwenders.

Abbildung 27 zeigt die Durchführung und Auswertung eines Gießexperiments zur Untersuchung des Einflusses der spezifischen Oberfläche auf die Alterung, teilweise basierend auf Ergebnissen aus [GD20]. Hierzu wurde ein Urmodell hergestellt, dessen Geometrie unterschiedliche spezifische Oberflächen aufweisen (a, b). Dabei wurde die Anzahl der Gießzyklen beim ersten Auftreten einer Oberflächenbeschädigung (d-f) gegen die spezifische Oberfläche der entsprechenden geometrischen Struktur aufgetragen (g). Es zeigt sich für alle Strukturen eine annähernd lineare Reduzierung der Standzeit mit steigender spezifischer Oberfläche. Dass die im Diagramm gezeigten Regressionsgeraden nicht deckungsgleich verlaufen, deutet auf die Geometrieabhängigkeit der Entformungsspannungen hin. Hieran lässt sich bereits abschätzen, dass die Isocyanat-Absorption zwar (wie noch gezeigt werden wird) mit den mechanischen Eigenschaften korreliert, jedoch keine direkte Abschätzung der Standzeit zulässt.

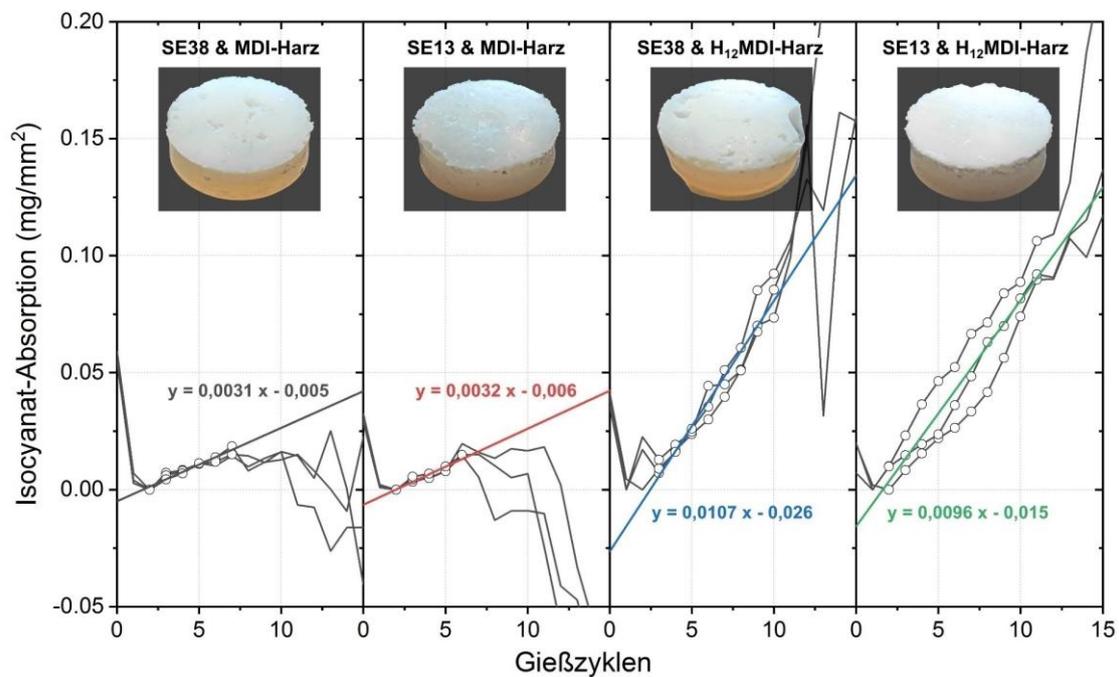


**Abbildung 27:** (a) Technische Zeichnung eines Urmodells zur experimentellen Untersuchung des Einflusses der spezifischen Oberfläche auf die Alterung eines Gießwerkzeugs; (b) Foto des Gießrahmens aus Lego-Duplo® mit dem mittels SLA 3D-gedruckten Urmodell bei der Werkzeugherstellung; (c) Formeln zur Berechnung der spezifischen Oberfläche  $S$  (nach  $S = \text{exponierte Oberfläche} / \text{Volumen}$ ); (d-f) Fotos der Kavitätsoberfläche aus SE42 nach 0, 14 und 19 Abgüssen mit MDI-Harz (gelbe Pfeile zeigen die in Anhang 4 (Steg) und Abbildung 40 mittels HIM untersuchten Ausrisse); (g) Gießzyklen, nach dem ersten Auftreten einer Oberflächenbeschädigung in Abhängigkeit der jeweiligen spezifischen Oberfläche [WFKB+20].

Weiterhin wird hier deutlich, dass die simple und weitverbreitete Praxis, die Werkzeugstandzeit auf nur eine einzelne Zahl zu reduzieren, für eine wissenschaftliche Analyse nicht ausreicht. Je nach spezifischer Oberfläche und Ermessen des Anwenders läge die Werkzeugstandzeit für die Materialpaarung MDI-Harz & SE42 etwa zwischen 9 und 20 Abgüssen. Eine Werkzeugstandzeit von über 25 Abgüssen wäre mit einem Werkzeug ohne filigrane Strukturen durch den Einsatz von Trennmitteln wahrscheinlich ohne weiteres möglich.

Abbildung 28 zeigt die durchschnittliche Masseaufnahme durch Isocyanat-Absorption pro Abguss für je zwei unterschiedliche Harze ( $H_{12}$ MDI-Harz & MDI-Harz) und Silikone (SE38 & SE13). Eine deutliche Abweichung von einer Geradenfunktion lässt sich hier als Beschädigung der Silikonoberfläche deuten. Das  $H_{12}$ MDI-Harz zeigt hier neben Silikonaustrissen auch eine weitere Art der Beschädigung: die Ablagerung nicht zerstörungsfrei entfernbarer Harzrückstände. Das Ausmaß dieser Art der Beschädigung ist in diesem Experiment vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Harz-Komponenten nicht hinreichend entgast wurden, weshalb die Diagramme keinen direkten Rückschluss auf die erreichbare Werkzeugstandzeit erlauben. Es wird hingegen deutlich, dass das Gießharz einen wesentlich größeren Einfluss auf die Isocyanat-Absorption hat als das Silikon (abzulesen an der Steigung der linearen Regression). Obwohl das  $H_{12}$ MDI-Harz im Vergleich zum MDI-Harz i.d.R. eine höhere

Werkzeugstandzeit ermöglicht (zum Vergleich: STRUBE *et al.* berichten von 44 Abgüssen mit der Materialpaarung H<sub>12</sub>MDI-Harz & SE42), zeigt sich in diesem Experiment, dass es gleichzeitig eine 3-mal höhere Isocyanat-Absorption pro Abguss bewirkt. Hieraus lässt sich schließen, dass die Alterung des Silikons, neben der Menge des absorbierten Isocyanats, auch von anderen Faktoren beeinflusst wird.



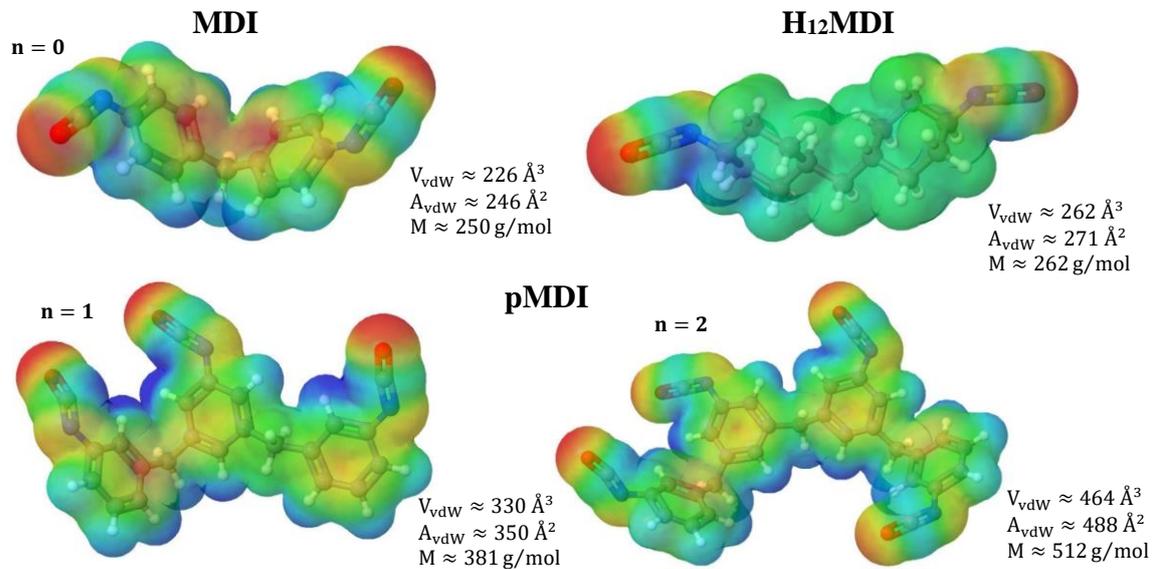
**Abbildung 28:** Akkumulierte Isocyanat-Absorption pro Fläche über der Anzahl der Abgüsse mit MDI-Harz und H<sub>12</sub>MDI-Harz auf jeweils SE38 und SE13, gemessen mit Hilfe der in Kapitel 3.2 beschriebenen Probengeometrie mit je 3 Proben pro Materialpaarung. Die anfängliche Masseabnahme resultiert vermutlich aus der Desorption von Silikonöl. Alle Verläufe wurden so verschoben, dass das erste Minimum (Abguss Nr. 1 oder 2) den Wert 0 erhält. Der nachfolgende, annähernd lineare Bereich wurde als gemeinsamer Datensatz durch lineare Regression gefittet (rote Gerade; leere Kreissymbole zeigen für Regression verwendete Datenpunkte). Anschließende Abweichungen vom linearen Verlauf zeigen eine Beschädigung der Oberfläche: Masseverluste werden durch Silikonausrisse und Massezunahmen durch anhaftende Polyurethanreste auf der Probenoberfläche verursacht. Die eingefügten Bilder zeigen jeweils eine der 3 Silikonoberflächen nach dem 15. Abguss. HIM-Bilder der Silikonausrisse sind in Anhang 5 gezeigt [WKFM+21].

Für die Unterschiede in der Isocyanat-Absorption sind im Wesentlichen zwei Faktoren entscheidend: erstens die Konzentration an monomerem (d. h. difunktionellem) Basis-Isocyanat und zweitens der molekulare Aufbau des Isocyanats. Hinsichtlich letzterem bestimmen verschiedene Merkmale des Isocyanats, die in Kapitel 2.2.2 im Detail erläutert werden, den Diffusionskoeffizienten. Zu den wichtigsten gehören Größe, Form und chemische Interaktionen mit dem Medium. Abbildung 29 zeigt Simulationen der Molekülstrukturen von MDI-Iso bestehend aus MDI und pMDI sowie von H<sub>12</sub>MDI (die genaue Struktur und Konzentration der Präpolymere im verwendeten H<sub>12</sub>MDI-Iso ist nicht bekannt). Die pMDI-Moleküle werden erwartungsgemäß signifikant größer, je mehr Wiederholeinheiten sie aufweisen. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Polyisocyanate mit 3 oder mehr funktionellen Gruppen einen so geringen Diffusionskoeffizienten aufweisen, dass sie (abgesehen vielleicht von der unmittelbaren Oberfläche) praktisch vernachlässigbar sind. DOSY-NMR-Messungen des verwendeten MDI-Iso haben einen Anteil von etwa 20 Gew.-% an Polyisocyanaten gezeigt (siehe Kapitel 4.2.1, Abbildung 36). Der Anteil an Präpolymeren im H<sub>12</sub>MDI konnte durch DOSY-NMR nicht bestimmt werden (siehe Anhang 9). Grund hierfür ist vermutlich, dass der Diffusionskoeffizient zu gering ist. Unterschiede zwischen den Isocyanat-Absorptionen, die ggf. auf unterschiedliche Konzentrationen der difunktionellen Monomere zurückzuführen sind, konnten somit nicht aufgeklärt werden.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist, dass aromatische Kohlenwasserstoffe (Phenyl-Gruppen) deutlich weniger flexibel sind als aliphatische (Cyclohexan-Gruppen), wobei der Einfluss der Struktur<sup>1</sup>

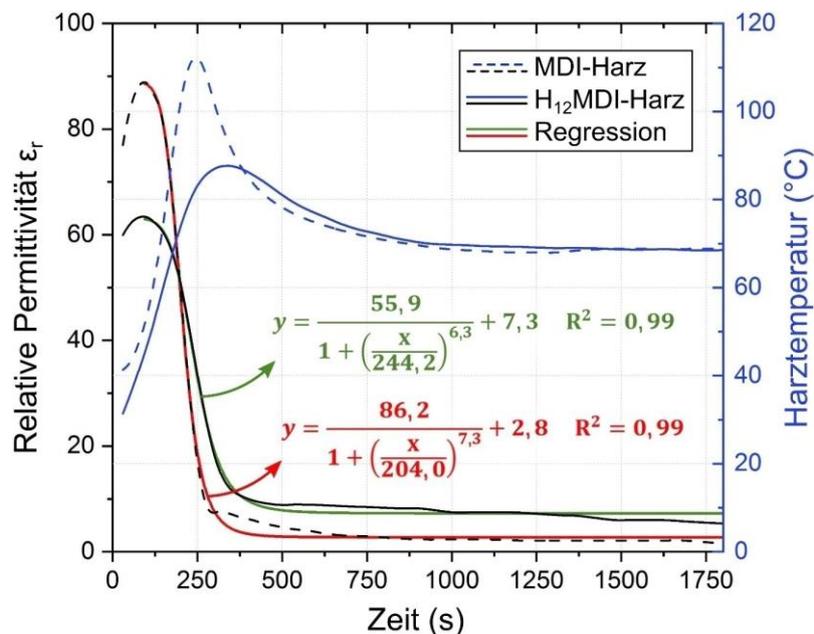
<sup>1</sup> Hiermit sind verschiedene Merkmale wie Symmetrie, Freiheitsgrade und Linearität gemeint.

hinsichtlich des Diffusionskoeffizienten größer ist, als der der Molekülgröße<sup>1</sup> [SADH89]. Es ist also ein geringerer Diffusionskoeffizient für MDI als für H<sub>12</sub>MDI zu erwarten, was durch die Absorptionsexperimente bestätigt wird.



**Abbildung 29:** Simulation der Molekülstruktur von MDI und H<sub>12</sub>MDI sowie von pMDI für n=1 und n=2 Wiederholeinheiten zwischen den Endgruppen. Darstellung der Atome durch 20 % des Van-der-Waals-Volumens  $V_{vdw}$  und Darstellung der Van-der-Waals-Oberfläche  $A_{vdw}$  mit einer 1,4 Å-Sonde. Visualisierung der Ladungsverteilung durch Projektion des molekularelektrostatischen Potentials auf die V.d.W.-Oberfläche (rot=Elektronenüberschuss; blau=Elektronendefizit). Erstellt mit *Jmol* [WVWK+21].

Wie viel Isocyanat pro Abguss vom Silikon absorbiert wird, ist neben der Zusammensetzung des Isocyanats auch von der Dauer der Exposition abhängig. Diese hängt vom Reaktionsverlauf der Polyadditionsreaktion des PUR ab. Abbildung 30 zeigt Messungen der verwendeten Gießharze mittels dielektrischer Analyse, aus denen die Vernetzungs- und Temperaturverläufe hervorgehen. Die relative Permittivität (auch *rel. Dielektrizitätszahl*) als Indikator für die Anzahl freier Monomere zeigt den zeitabhängigen Monomerumsatz, aus dem sich die Topfzeit bestimmen lässt.

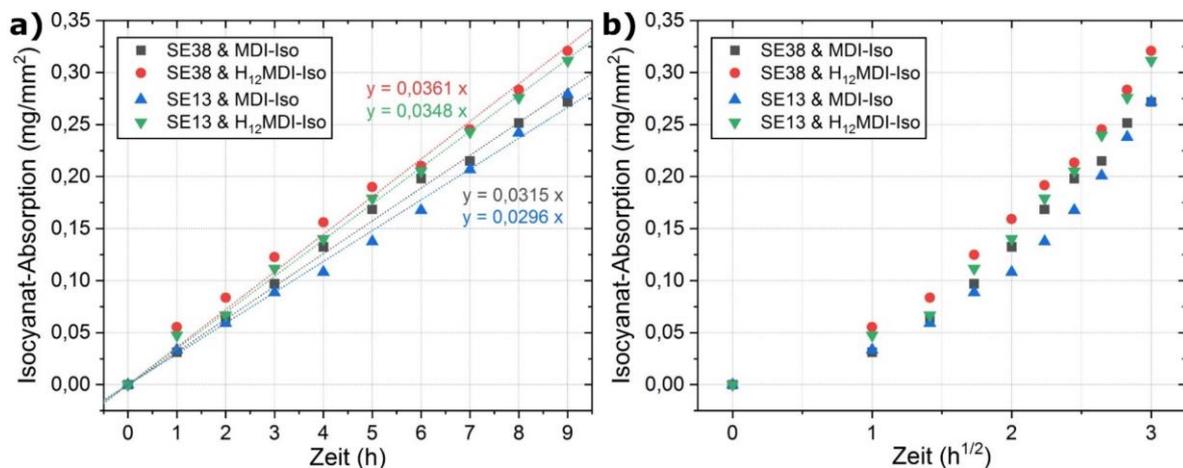


**Abbildung 30:** DEA-Messungen der Gießharze MDI-Harz und H<sub>12</sub>MDI-Harz. **MDI-Harz:** Topfzeit = 158 s,  $T_{max} = 114,7 \text{ °C}$  nach 219 s; **H<sub>12</sub>MDI-Harz:** Topfzeit = 176 s,  $T_{max} = 88 \text{ °C}$  nach 288 s [WFKB+20].

<sup>1</sup> Es werden verschiedene Maßstäbe wie Oberfläche, Durchmesser oder Volumen unterschieden.

Beide Harze zeigen einen exothermen Reaktionsverlauf, der typisch für eine Polyadditionsreaktion ist. Die Anzahl reaktiver Monomere ist am Anfang der Reaktion maximal, was zu einem sehr hohen Monomerumsatz und der schnellen Bildung von Oligomeren führt. Ab ca. 400 s nimmt die relative Permittivität nur noch sehr langsam ab, weil die freien Monomere immer seltener mit funktionellen Kettenenden reagieren. Wie bereits in Kapitel 2.1.4.2.2 erläutert, ist H<sub>12</sub>MDI deutlich reaktionsträger als MDI, was sich sowohl in einem geringeren Monomerumsatz als auch in einer niedrigeren Harztemperatur widerspiegelt. Während MDI-Harz bereits nach 15 min kaum noch freie Monomere aufweist, zeigt sich beim H<sub>12</sub>MDI-Harz noch nach 30 min eine stetig fallende, aber nicht vernachlässigbare Anzahl freier Monomere. Wichtig ist hier auch die Erkenntnis, dass sowohl die Temperatur als auch die Konzentration der beweglichen bzw. diffusionsfähigen Isocyanat-Monomere zeitabhängig sind. Da sich die Reaktionswärme bzw. Harztemperatur und der Monomerumsatz einerseits gegenseitig beeinflussen und andererseits geometrieabhängig<sup>1</sup> sind, ist bereits der reine Diffusionsprozess – ungeachtet des funktionellen Zusammenhangs zwischen Isocyanat-Konzentration, mechanischen Eigenschaften und Entformungskraften – im realen Prozess vermutlich nicht als White-Box-Modell beschreibbar. Deshalb lässt sich der Verlauf der Monomerkonzentration im realen Gießwerkzeug ohne konkrete Simulation kaum abschätzen.

Die Ergebnisse der Absorptionsexperimente mit den reinen Isocyanat-Komponenten, wie in Abbildung 31 gezeigt, bestätigen, dass zum einen die Art des Isocyanats entscheidend für die Absorptionsrate ist und dass zum anderen pro Zeiteinheit mehr H<sub>12</sub>MDI als MDI absorbiert wird. Es ist zu beachten, dass die quantitativen Unterschiede zwischen H<sub>12</sub>MDI und MDI deutlich geringer ausfallen als in den in Abbildung 28 gezeigten Gießexperimenten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass MDI-Harz schneller reagiert als H<sub>12</sub>MDI-Harz, weshalb letzteres eine längere Monomer-Exposition pro Abguss aufweist.



**Abbildung 31:** Isocyanat-Absorption pro Fläche über der (a) linear und (b) quadratwurzel-skalierten Expositionszeit (je 3 Proben; mittlere Standardabweichung  $\bar{\sigma} = 0.010 \text{ mg/mm}^2$ ) [WKFM+21].

Der Unterschied zwischen SE38 und SE13, die sich ansonsten hauptsächlich in Bezug auf ihren Füllstoffgehalt unterscheiden, ist nicht signifikant.<sup>2</sup> Da diffundierende Stoffe an Füllstoffpartikeln adsorbieren können, reduziert pyrogene Kieselsäure im Allgemeinen die Permeabilität bzw. den Diffusionskoeffizienten. Dieser Effekt wurde bereits in zahlreichen Publikationen thematisiert [BBR62'; BM69'; KCH92; Mos70]. Es scheint jedoch, als hätte die Zusammensetzung des Silikons, im Vergleich zu der des Isocyanats, nur marginalen Einfluss auf die Absorption bzw. Alterung. Eine erhöhte Reißfestigkeit filigraner Strukturen etwa kann sich natürlich nichtsdestotrotz positiv auf die Werkzeugstandzeit auswirken. Es ist zu beachten, dass eine lineare Absorptionsisotherme über der

<sup>1</sup> Die Reaktionswärme wird durch Wärmeleitung in das Werkzeug abgeführt. Da Silikon ein schlechter Wärmeleiter ist, spielt die Geometrieabhängigkeit eine eher untergeordnete Rolle.

<sup>2</sup> Experimente mit dem kondensationsvernetzenden SE20 zeigen völlig andere Ergebnisse. Generell absorbiert SE20 signifikant mehr Isocyanat, wobei nochmals deutlich mehr MDI-Iso als H<sub>12</sub>MDI-Iso absorbiert wird. Nach etwa 10 h ist sogar eine Sättigung in den Absorptionsisothermen zu sehen. Die Ergebnisse, die in Anhang 6 gezeigt sind, bestätigen, dass KV-Silikone für das Vakuumgießen mit PUR nur bedingt geeignet sind.

Dauer der Isocyanat-Exposition nicht durch klassische Fick'sche Diffusion<sup>1</sup> erklärt wird. Diese Diffusionsanomalie, ähnlich der sogenannten *Case II* Diffusion, wird in Kapitel 4.4 näher erläutert.

Da sowohl die Absorption in tatsächlichen PUR-Gießzyklen als auch die Absorption der reinen Isocyanat-Komponente in Absorptionsexperimenten bekannt sind, ist es nun auch möglich, einer bestimmten Anzahl von Gießzyklen eine entsprechend äquivalente Dauer der Isocyanat-Exposition zuzuordnen. Aus den genannten Gründen wird die experimentelle Untersuchung und Modellierung der Alterungsmechanismen in dieser Arbeit größtenteils losgelöst vom Vakuumgießen und unter definierten, reproduzierbaren Bedingungen untersucht. Dazu gehört, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, Absorptionsexperimente isotherm, möglichst geometrieunabhängig und mit konstanter Isocyanat-Konzentration, d. h. mit den reinen Isocyanat-Komponenten, durchzuführen.

## 4.2 Chemische und physikalische Mechanismen

Dieses Kapitel befasst sich mit den chemischen und physikalischen Mechanismen, die der Alterung von Silikon-Gießwerkzeugen auf molekularer Ebene zugrunde liegen. Diese werden im Wesentlichen anhand der Materialpaarung SE42 & MDI-Iso untersucht, da diese bzw. ähnliche Materialien in der industriellen Anwendung sehr geläufig sind.

Große Teile dieses Kapitels basieren auf oder sind direkte Übersetzungen der Veröffentlichungen *The Deterioration Mechanism of Silicone Molds in Polyurethane Vacuum Casting* [WFKB+20] und *Anomalous Bulk Diffusion of Methylene Diphenyl Diisocyanate in Silicone Elastomer* [WVWK+21].

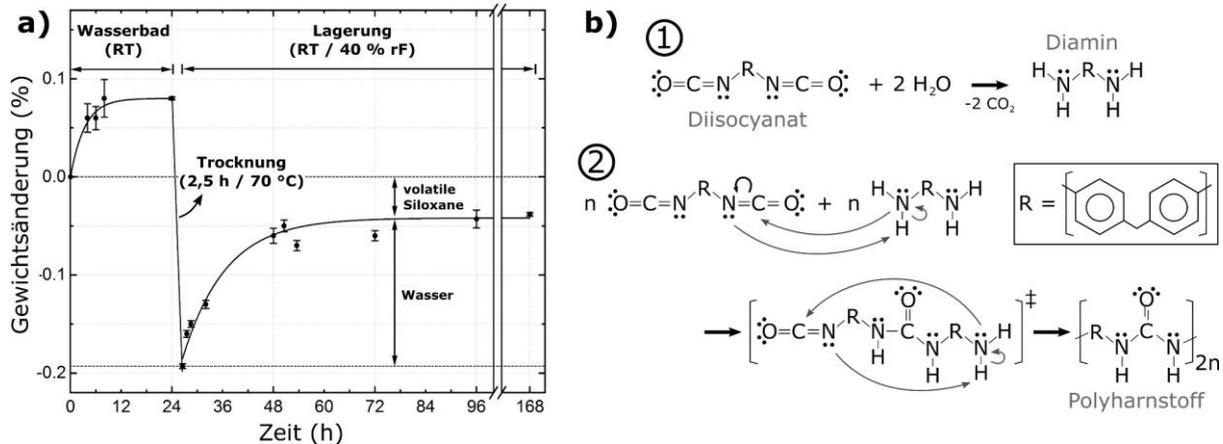
### 4.2.1 Chemische Reaktionen und Zusammensetzung

Wie in Kapitel 2.1.4.2 beschrieben, können Isocyanate mit sich selbst oder verschiedenen anderen funktionellen Gruppen chemische Reaktionen eingehen. Es steht daher zu vermuten, dass die Veränderung der Materialeigenschaften des Silikons mit einer chemischen Reaktion des absorbierten Isocyanats einhergeht. Die Vermutung, dass das Isocyanat mit dem Silikon oder Bestandteilen des Silikons zu Harnstoffderivaten reagiert, wurde bereits von HÜSGEN *et al.* als potentielle Ursache für die Alterungserscheinungen vorgeschlagen [HBS14]. In diesem Kapitel wird diese Hypothese näher beleuchtet. Da PDMS im Allgemeinen chemisch inert ist und additionsvernetzende Silikone i.d.R. auch vor der Vernetzung keine funktionellen Hydroxygruppen aufweisen, ist eine Reaktion mit dem PDMS eher unwahrscheinlich. Da die Veränderung der mechanischen Eigenschaften des Silikons eine Polymerisation des Isocyanats nahelegt, wurde eine mögliche Polyadditionsreaktion im Inneren des Silikons mit Feuchtigkeit zu Polyharnstoff erwogen. Abbildung 32 zeigt hierzu die gravimetrisch bestimmte Wasseraufnahme des Silikons im Wasserbad und Wasserabgabe durch Trocknung. Die Experimente wurden mit der in Abbildung 21 gezeigten Standard-Probengeometrie mit einer spezifischen Oberfläche von  $0,33 \text{ mm}^{-1}$  durchgeführt. Eine Sättigung stellt sich bei etwa 0,07 Gew.-% ein. Nach vollständiger Trocknung verliert das Silikon, bezogen auf den Ausgangszustand, bis zu 0,2 Gew.-%, das durch Feuchtigkeitsaufnahme unter Umgebungsbedingungen teilweise resorbiert wird. Mit Hilfe der Calciumhydrid-Methode wurde der Feuchtigkeitsgehalt des SE42 im Ausgangszustand auf 0,145 Gew.-% (und 0,213 Gew.-% für SE13) bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit der gravimetrisch bestimmten Feuchtigkeitsaufnahme der getrockneten Probe bei Umgebungsbedingungen steht. Die Tatsache, dass die gravimetrisch bestimmte Masse auch nach mehreren Tagen nicht in ihren Ausgangszustand zurückkehrt, zeigt, dass die Probe während der Trocknung wahrscheinlich flüchtige Bestandteile verloren hat. Dabei handelt es sich in der Regel um niedermolekulare, nicht vernetzte Siloxanverbindungen, wie in Kapitel 2.1.4.1 näher erläutert. Die Vermutung liegt somit nahe, dass das eindiffundierende Isocyanat, wie in Abbildung 32 gezeigt, zunächst mit Wasser zu einem Diamin und schließlich mit weiterem Isocyanat zu Polyharnstoff (PH) polymerisiert. Um diese Hypothese experimentell zu untersuchen, wurden größere Mengen Isocyanat-kontaminierten Silikons zerkleinert und im Ultraschallbad bei 40 °C für 48 h in Aceton eingelegt. Das Aceton wird dabei vom Silikon

---

<sup>1</sup> Für diese wäre hingegen eine lineare Absorptionsisotherme über der Wurzel der Zeit zu erwarten [Cra79, S.255]

absorbiert und quillt den eingelagerten Fremdstoff heraus. Dabei ist zu beachten, dass das eingelegte Silikon in oberflächennahen Bereichen partiell seine Transparenz zurückerlangt, die Weißfärbung jedoch größtenteils erhalten bleibt. Die von STRUBE *et al.* berichtete Regenerationsmethode für mit H<sub>12</sub>MDI-Harz kontaminierte Gießwerkzeuge lässt sich somit nicht ohne weiteres auf MDI-Harz übertragen [SBH14]. Nachdem das Silikon aus dem Aceton entfernt wurde, wurde das extrahierte Material mit Hilfe von Filterpapier vom Aceton getrennt und getrocknet.

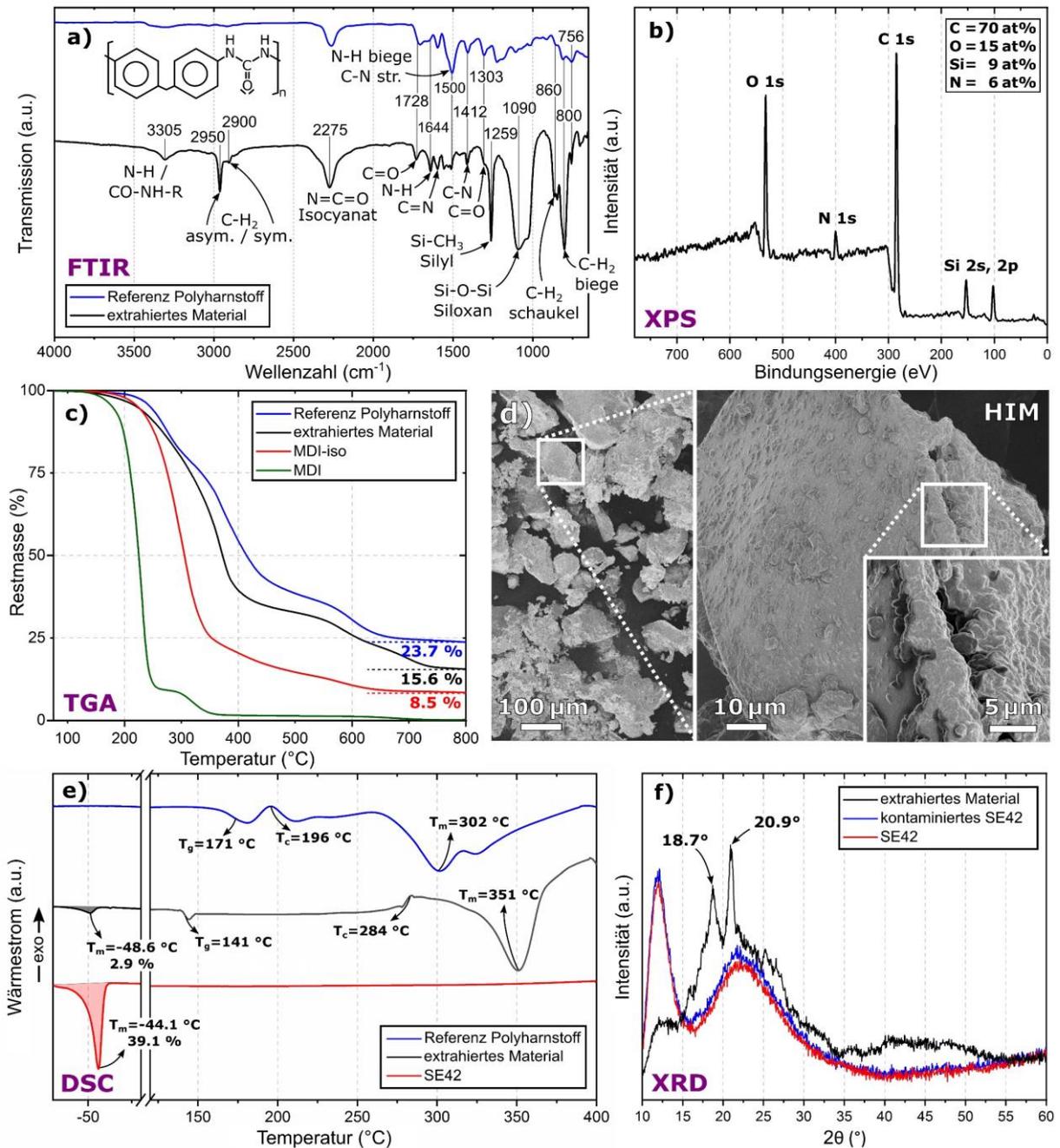


**Abbildung 32:** (a) Verlauf der Wasserabsorption und -desorption von Silikon (SE42) durch Wasserbadlagerung (24 h, 50 °C), Trocknung (2,5 h, 70 °C) und Lagerung in Normalatmosphäre (140 h). (b) Detaillierte Darstellung der Reaktion von MDI/pMDI mit Wasser [WFKB+20]. Genauerer Verlauf der Trocknung bei 150 °C ist in Anhang 7 gezeigt.

Zur chemischen Charakterisierung wurde das extrahierte Material, das in Abbildung 33d gezeigt ist, mit Hilfe verschiedener Messmethoden untersucht. Wie in Abbildung 33a dargestellt, zeigt das (Transmissions-)FTIR-Spektrum des extrahierten Materials, in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Spektren, alle Merkmale der Struktur des PH [MTB14]. Weiterhin zeigt es eine gute Übereinstimmung mit einer PH-Referenzprobe, die *in vitro* aus Wasser und MDI-Iso synthetisiert wurde (ein FTIR-Spektrum einer H<sub>12</sub>MDI-basierten PH-Referenz ist Anhang 8 zu entnehmen). Zu beachten ist, dass das Spektrum einen signifikanten Isocyanat-Peak bei 2275 cm<sup>-1</sup> aufweist, was einerseits auf endständige Isocyanat-Gruppen der PH-Oligomere hindeutet und andererseits darauf schließen lässt, dass das eindiffundierte Isocyanat ggf. aufgrund des stöchiometrischen Ungleichgewichts nicht vollständig polymerisiert ist. Weiterhin ist zu beachten, dass das Spektrum auch die PDMS-spezifischen Peaks bei 800, 1259 und 1090 cm<sup>-1</sup> aufweist [ESJ06]. Auch die für Methylgruppen charakteristischen Peaks bei 2950 und 2900 cm<sup>-1</sup>, die in der PH-Referenzprobe nicht sichtbar sind, sind dem PDMS zuzuordnen. Das bedeutet, dass mit dem Aceton nicht nur PH und MDI, sondern auch freies, unvernetztes Silikonöl oder volatile Siloxan oligomere aus dem Bulkmaterial herausgelöst wurden (der vernetzte Teil des PDMS ist unlöslich). Dies bestätigt die von STRUBE *et al.* beobachtete „Austrocknung“ des Silikons bei der Regeneration von Gießwerkzeugen durch Lösungsmittel [SBH14].

Das XP-Spektrum in Abbildung 33b wurde aufgrund von Aufladungsartefakten nicht mittels Peakfitting ausgewertet. Es wurde hingegen eine quantitative Auswertung des Spektrums durch Peak-Integration durchgeführt, die die relativen Atom-Anteile (in at%) der untersuchten Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Silizium (Si) und Stickstoff (N) ergibt (mit Sensitivitätsfaktoren von WAGNER *et al.* [Wag83]). Unter der Annahme, dass die Probenoberfläche nur aus MDI, PH und PDMS besteht, kommen auf jedes Siliziumatom sechs und auf jedes Stickstoffatom fünf Wasserstoffatome. Hiermit lassen sich die relativen at% der Elemente unter Berücksichtigung des Wasserstoff-Anteils korrigieren, sodass sich folgende Werte ergeben: H ≈ 44,9 at%; C ≈ 38,6 at%; O ≈ 8,5 at%; Si ≈ 4,8 at%; N ≈ 3,2 at%. Der entsprechende Gewichtsanteil (Gew.-%) lässt sich aus den jeweiligen Atommassen berechnen: H ≈ 5,5 Gew.-%; C ≈ 52,2 Gew.-%; O ≈ 16,5 Gew.-%; Si ≈ 16,5 Gew.-%; N ≈ 5,4 Gew.-%. Da Stickstoff 28 g/mol von 250 g/mol des MDI bzw. 224 g/mol der PH-Wiederholeinheit ausmacht, ergibt sich daraus ein Anteil von MDI bzw. PH in der Oberfläche der untersuchten Probe zwischen 43,2 Gew.-% (bei vollständiger MDI Polymerisation) und 48,2 Gew.-% (bei vollständig monomerem

MDI), je nach Verhältnis von MDI zu PH. Obwohl hierbei einige Annahmen getroffen wurden, lässt sich daraus zumindest überschlägig ableiten, dass mit dem Aceton etwa gleichviel Silikonöl und MDI/PH aus dem Bulkmaterial herausgelöst wurden.<sup>1</sup>



**Abbildung 33:** (a) (Transmissions-)FTIR-Spektrum des extrahierten Materials und einer PH-Referenz aus MDI-Iso und Wasser (Spektrum von reinem MDI in Anhang 8); (b) XP-Übersichtsspektrum des extrahierten Materials mit quantitativer Auswertung; (c) TGA-Messkurven des extrahierten Materials im Vergleich zu MDI-Iso, reinem MDI und PH-Referenz; (d) HIM-Bilder des extrahierten Materials; (e) DSC-Messkurven (erste Aufheizung) des extrahierten Materials im Vergleich zur PH-Referenz und SE42; (f) XRD-Messkurve des extrahierten Materials im Vergleich zu denen von SE42 und kontaminiertem SE42 [WFKB+20].

Die Anwesenheit monomeren Isocyanats wird von den TGA-Messungen bekräftigt, die in Abbildung 33c zu sehen sind. Die Gegenüberstellung des extrahierten Materials mit der PH-Referenz zeigt, dass der Verlauf des Masseverlusts qualitativ dem der Referenz entspricht, jedoch aufgrund des volatilieren,

<sup>1</sup> Die Masseanteile beziehen sich hier natürlich auf die Oberfläche des extrahierten Materials. Eine Phasentrennung der Bestandteile wäre denkbar.

monomeren Isocyanats einen größeren Masseverlust zeigt. Die Zersetzungstemperaturen von MDI und pMDI zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten [AGO03]. Eine detailliertere Auswertung der TGA-Messungen erfolgt in Kapitel 4.3.

Die Präsenz des PDMS lässt sich auch in den DSC-Messungen in Abbildung 33e erkennen. Die Probe zeigt, wie auch reines PDMS in einem Temperaturbereich zwischen -60 und -40 °C, einen endothermen Schmelz-Peak im Verlauf der Wärmestromdifferenz. Die Schmelztemperatur zeigt eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten [BGPS14; PKKK13]. Der Kristallisationsgrad bezogen auf das Probengewicht wird wie folgt berechnet [Ibe11]:

$$\chi_c(t) = \Delta H_m / \Delta H_{100\%} \quad (52)$$

$\chi_c$	Kristallisationsgrad	$\Delta H_m$	Gemessene Schmelzenthalpie des Materials durch
$\Delta H_{100\%}$	Schmelzenthalpie einer 100 % kristallinen Probe <sup>1</sup>		Integration des Schmelz-Peaks in der DSC-Messkurve

Während das reine Silikon einen Kristallisationsgrad von 39,1 % aufweist, zeigt die Probe eine deutlich geringere Kristallisation mit einem auf das Gesamtgewicht der Probe bezogenen Wert von nur 2,9 %. Unter der Annahme einer annähernd korrekten Einschätzung des gewichtsbezogenen PDMS-Anteils der Probe liegt dieser Kristallisationsgrad signifikant unter dem Erwartungswert. Dies lässt sich einfach dadurch erklären, dass eine regelmäßige Fernordnung der PDMS-Polymere durch die Anwesenheit von PH und MDI sowie aufgrund des geringen Molekulargewichts stark eingeschränkt wird. Ein geringer (endothermer) Glasübergang des extrahierten PH ist bei etwa 141 °C zu erkennen. Diese hohe Glasübergangstemperatur lässt sich dadurch erklären, dass das Polymer in der Hauptkette einen sehr hohen Anteil starrer Phenylgruppen aufweist. Die niedrigere Glasübergangstemperatur des extrahierten Materials im Vergleich zur Referenz, ist wahrscheinlich auf das PDMS zurückzuführen, das, ähnlich wie ein Weichmacher, die Bildung intermolekularer Kräfte behindert. Diese Schlussfolgerung wird durch die Tatsache gestützt, dass die Referenz deutlich spröder ist als das Extrakt. Im Gegensatz zur Referenz weist das extrahierte Material unmittelbar vor der einsetzenden Schmelztemperatur eine signifikant höhere Kaltkristallisationstemperatur auf, was wiederum auf die plastifizierende Funktion des PDMS zurückzuführen ist. Die endothermen Schmelzpeaks von PH wurden nicht quantitativ ausgewertet, da  $\Delta H_{100\%}$  unbekannt ist und die Peaks mit der exothermen Zersetzung überlagert sind.

Das Diffraktogramm des extrahierten Materials in Abbildung 33f zeigt, in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Diffraktogrammen, eindeutig eine molekulare Fernordnung des PH, was auf einen teilkristallinen Charakter schließen lässt<sup>2</sup>. Das Diffraktogramm zeigt zwei diskrete Beugungspeaks bei 18,7° und 20,8°. Diese entsprechen nach der Bragg-Gleichung einem interplanaren Abstand zwischen den Polymerebenen von 4,7 Å bzw. 4,3 Å [STSB09, S. 90]:

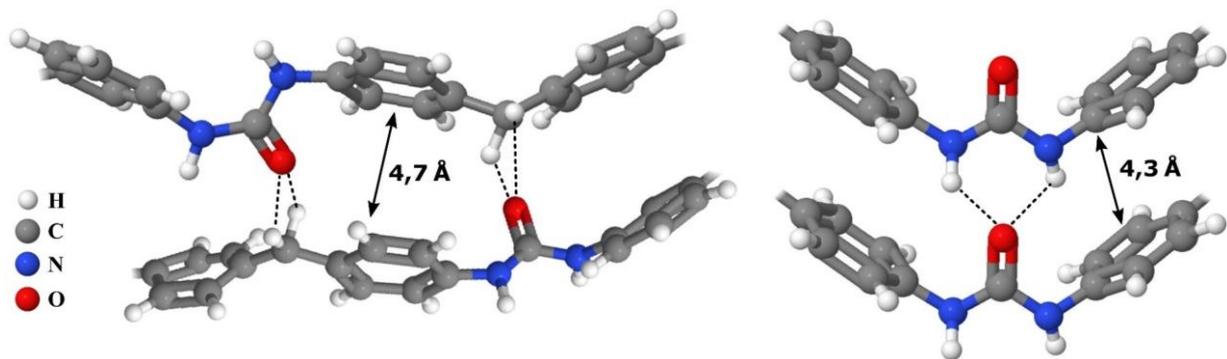
$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (53)$$

n	Reflexionsordnung	$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
d	Interplanarer Abstand der Gitterebenen	$\theta$	Winkel zwischen Strahlungsquelle und Ordnungsebene

Die Kombination zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen der Harnstoffgruppen benachbarter Polymerketten und der Steifigkeit der größtenteils aromatischen Hauptketten führt zur Kristallisation. Wie in Abbildung 34 gezeigt, entspricht die Zuordnung von je einer C=O-Bindung zu zwei N-H-Bindungen dem geringeren Polymerabstand bei vollständig paralleler Ausrichtung der funktionalen Segmente. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methylengruppen und C=O-Bindungen entsprechen dem größeren Abstand bei versetzter Ausrichtung der funktionalen Segmente [HLZJ+14; NDS96; ZHPM06]. Das Silikon zeigt hingegen auch nach mehrtägiger Isocyanat-Exposition ein typisch amorphes Muster ohne diskrete Peaks [SG13, S. 61], was darauf schließen lässt, dass der Masseanteil der kristallinen PH-Phase im PDMS-Bulkmaterial zu gering ist, um ein diskretes Signal zu zeigen.

<sup>1</sup>  $\Delta H_{100\%}$  von PDMS beträgt 2,75 kJ/mol [Wun05].

<sup>2</sup> [YMOY00], [HLZJ+14] und [JSCZ+17] zeigen sehr ähnliche Diffraktogramme. Hier wurden jedoch andere Edukte für die Synthese verwendet.



**Abbildung 34:** 3D-Modell der Polymeranordnung in der kristallinen Phase von PH.

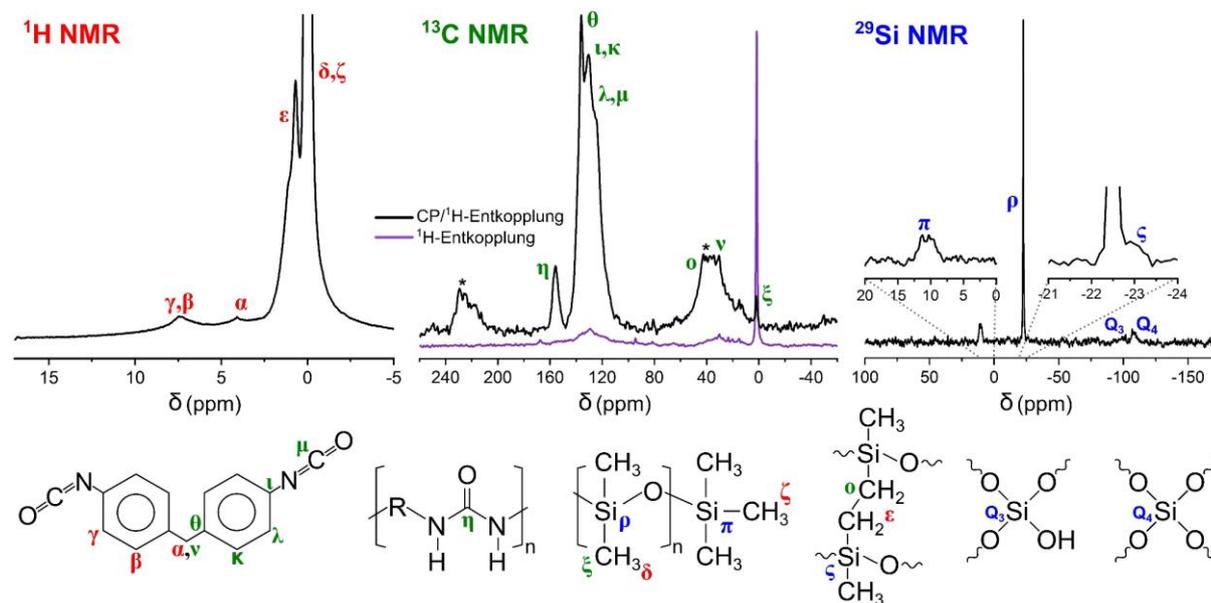
Die Tatsache, dass das Silikon, wie bereits erwähnt, auch nach mehrtägiger Lagerung im Ultraschallbad eine bleibende Weißfärbung zeigt, deutet darauf hin, dass höhermolekulare PH-Oligomere irreversibel in der PDMS-Matrix eingebettet sind. Eine irreversible Verbindung ohne kovalente Bindung zwischen PH und PDMS lässt sich durch die Bildung eines interpenetrierenden Polymernetzwerks (engl. *interpenetrating polymernetwork*, IPN) erklären. IPNs sind Polymerblends aus vernetzten Polymeren, die nicht getrennt werden können, ohne chemische Bindungen zu trennen. Dabei wird mindestens eines von ihnen in unmittelbarer Gegenwart des anderen, ohne kovalente Bindungen zwischen ihnen, synthetisiert und/oder vernetzt [Dra14; MWWD+08]. Da die PH-Polymerisation im bereits bestehenden PDMS-Netzwerk erfolgt, spricht man hier von einem sequenziellen IPN. Wenn eines der beiden Polymere, in diesem Fall PH, unvernetzt ist, spricht man von einem Semi-IPN [Rol13]. Reines MDI polymerisiert mit Wasser zu linearem PH und würde somit pMDI zu Vernetzung benötigen. Es ist davon auszugehen, dass das pMDI, aufgrund des signifikant höheren Molekulargewichts, wesentlich langsamer diffundiert und im PDMS, wenn überhaupt, nur in sehr oberflächennahen Schichten und in sehr geringen Konzentrationen vorhanden ist. Weiterhin ist zu vermuten, dass nur linearer PH aus dem PDMS extrahierbar ist, was die Frage nach der Rolle des pMDI in der Bildung des IPN erschwert. Die extrahierte PH-Probe wurde für etwaige Molekulargewichtsbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie auf ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln getestet. Die Probe konnte in keinem der folgenden Lösungsmittel gelöst werden: Aceton ( $\geq 99,7\%$ , Carl Roth), Ethanol ( $\geq 99,8\%$ , Carl Roth), Dimethylsulfoxid ( $\geq 99,5\%$ , Carl Roth), Ameisensäure (85 %, Fischer Otto), Dimethylformamid (unspezifisch), N-Vinyl-2-pyrrolidon (99 % stabilisiert mit 0,1 % NaOH).

Ein qualitativer Unterschied zwischen Referenz und Extrakt besteht vermutlich darin, dass das Extrakt deutlich weniger vernetzt sein sollte, da aufgrund unterschiedlichen Molekulargewichts die für die Vernetzung erforderlichen multifunktionellen pMDI-Moleküle vom PDMS zumindest teilweise gefiltert werden.

Abbildung 35 zeigt einen Überblick über die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektren des extrahierten Materials, die unter MAS bei 7 kHz aufgenommen wurden. Für  $^{13}\text{C}$  sind zwei Arten von Spektren gezeigt. Die Zuordnung der Peaks basiert auf Simulationen mit den Programmen ChemBioDraw und Jmol. Bei Einzelpulsanregung werden alle  $^{13}\text{C}$ -Spins in der Probe angeregt, obwohl kristalline Anteile, die lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten aufweisen, unterrepräsentiert sein könnten, wenn die Rückführungsverzögerung nicht lang genug ist, um eine vollständige Relaxation zu erreichen. Die Verwendung von Kreuzpolarisation (engl. *cross polarization* CP) hingegen unterdrückt hochbewegliche Komponenten.

Das  $^1\text{H}$ -Spektrum (Abbildung 35 links) zeigt einen ausgeprägten Peak bei 0,02 ppm, der den Methylprotonen des Silikons zugeordnet ist. Zu beachten ist, dass das Silikon auch seitenständige Ethylengruppen aufweist, die  $^1\text{H}$ -Signale des Si-CH<sub>2</sub> bei 0,7 ppm ( $\epsilon$ ) (mit einer Schulter bei etwa 1 ppm) zeigen. Hieraus lässt sich ablesen, dass das PDMS Verzweigungen aufweist. Die Peaks  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  lassen sich den  $^1\text{H}$ -Signalen der Protonen des MDI bzw. des PH zuordnen. Diese Signale erscheinen breit und nur mit geringer Intensität. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die Protonen des MDI im Vergleich zu den Methyl-Protonen des Silikons deutlich immobil sind. Diese Erklärung steht in guter

Übereinstimmung mit den XRD-Messungen und untermauert die Schlussfolgerung, dass der extrahierte PH einen teilkristallinen Charakter aufweist.

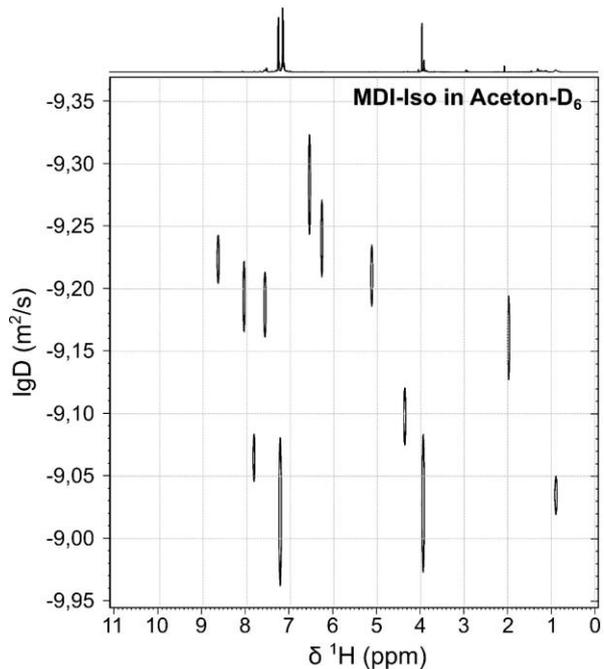


**Abbildung 35:** Festkörper  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - (aufgezeichnet mit CP/ $^1\text{H}$ -Entkopplung und Einzelpulsanregung/ $^1\text{H}$ -Entkopplung) und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren des extrahierten Materials, die unter 7 kHz MAS aufgenommen wurden. Die mit einem Stern markierten Peaks sind Rotationsseitenbanden [WFKB+20].

Der auf die Phenylgruppen der Hauptkette zurückzuführende starre Charakter des MDI bzw. PH zeigt sich auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Abbildung 35 Mitte). Die Signale des MDI bzw. PH ( $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\iota$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$  und  $\mu$ ) werden durch CP signifikant verstärkt, was nur möglich ist, wenn die Moleküle – wie etwa in einer starren kristallinen Umgebung – stark dipolar gekoppelt sind. Dies ist bei MDI/PH der Fall, was die Annahme einer teilkristallinen Struktur ebenfalls unterstützt. Bei Methylkohlenstoffen des PDMS wird erwartungsgemäß keine Signalverbesserung durch die Verwendung von CP aufgrund der segmentalen Bewegung des PDMS und der Methylrotation erreicht. Nur für die Si-CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffe (o) in den Verzweigungsstellen des PDMS (bei ~50 ppm), die mit den Seitenbanden der MDI/PH-Signale überlappen, kann eine signifikante Signalverstärkung mit CP beobachtet werden. Die Signalverstärkung der Si-CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffe ist auf die geringere Mobilität der kurzen Ethylengruppen zurückzuführen.

Der dominante Peak bei -22,5 ppm ( $\rho$ ) im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum lässt sich der O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Gruppe der PDMS-Wiederholeinheit zuordnen und die Si-CH<sub>2</sub>-Gruppen der Verzweigungspunkte lassen sich dem breiten Peak ( $\varsigma$ ) bei -23 ppm zuordnen [GVRC17]. Die Vergrößerung im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt darüber hinaus ein Signal bei 11,5 ppm ( $\pi$ ), das den Trimethylsiloxan-Endgruppen des PDMS zugeordnet werden kann. Weiterhin zeigt das extrahierte Material auch sog. Q<sub>3</sub>- und Q<sub>4</sub>-Signale bei -100 bzw. -108 ppm im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum, welche sich der pyrogenen Kieselsäure zugeordnet lassen [NKSJ+15]. Aus dem  $^{29}\text{Si}$ -Intensitätsverhältnis der Signale des PDMS ( $\rho$ ,  $\varsigma$  und  $\pi$ ) zu pygener Kieselsäure ergibt sich ein Masseanteil von etwa 17 Gew.-% an pygener Kieselsäure. Der Masseanteil an pygener Kieselsäure im SE42 beträgt nach Herstellerangaben 21 Gew.-% [CHT20]. Das  $^{29}\text{Si}$ -Intensitätsverhältnis von Dimethylsiloxan- ( $\rho$ ) zu Trimethylsiloxan-Signalen ( $\pi$ ) (etwa 1:4,7) ergibt eine Abschätzung des durchschnittlichen Molekulargewichts der extrahierten Siloxanoligomere von etwa 850 g/mol, was im Durchschnitt etwa 9 Wiederholeinheiten mit je 2 Endgruppen entspricht. Da sich alle Peaks vollständig zuordnen lassen, konnte auf diese Weise eine kovalente Bindung zwischen PH und PDMS ausgeschlossen werden.

Die gewichtsbezogene, prozentuale MDI-Konzentration im Isocyanat-Gemisch MDI-Iso wurde mittels  $^1\text{H}$  DOSY-NMR bestimmt. Hierzu wurden  $10\ \mu\text{L}$  des MDI-Iso (MDI/pMDI) in  $600\ \mu\text{L}$  deuteriertem Aceton- $\text{d}_6$  gelöst. Abbildung 36 zeigt das gemessene Spektrum. Zu sehen sind mehrere Signale, wobei die breiteren Signalregionen dem Isocyanat und die engeren Signalregionen wahrscheinlich Additiven und/oder Verunreinigungen zuzuordnen sind. Das Spektrum zeigt eine schnell diffundierende Spezies mit DOSY-Peaks bei 3,93, 7,15 und 7,25 ppm und einem Diffusionskoeffizienten im Aceton von  $D = 9,6 \cdot 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$ . Aus der Stokes-Einstein-Gleichung (siehe Gleichung 31 und Abbildung 19b) ergibt sich daraus ein hydrodynamischer Durchmesser von  $R_h = 6,6\ \text{\AA}$ , was gut mit dem Erwartungswert aus der Simulation des MDI-Moleküls mit Hilfe der Software Jmol übereinstimmt (siehe Abbildung 29). Die Diffusionskoeffizienten der langsam diffundierenden Spezies variieren zwischen  $D = 5,1 \cdot 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$  und  $D = 6,5 \cdot 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$ . Diese entsprechen hydrodynamischen Radien von  $R_h = 11\ \text{\AA}$  und  $R_h = 13,7\ \text{\AA}$ , was ebenfalls gut mit den erwarteten hydrodynamischen Radien von pMDI-Trimeren und -Tetrameren übereinstimmt. Die integrierte Intensität der dem monomeren MDI zugeordneten Peaks im Verhältnis zur Gesamtintensität des Spektrums (ohne Berücksichtigung des Lösungsmittelpeaks) ergibt eine Konzentration des monomeren MDI im MDI-Iso von 79 Gew.-%. Dieser Wert entscheidet maßgeblich über die Vernetzungsdichte und damit über die Materialeigenschaften des PUR. Ob eine Verringerung der MDI-Konzentration eine Reduzierung der Absorption bewirken könnte, wurde zwar nicht näher untersucht, es ist jedoch zu beachten, dass in der Praxis andere, meist schwerwiegendere Anforderungen an das Material gestellt werden. Eine Änderung der Materialformulierung zwecks Standzeiterhöhung ist somit höchstwahrscheinlich nicht im Interesse des Anwenders. Ein  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektrum von  $\text{H}_{12}\text{MDI}$  ist in Anhang 9 gezeigt.

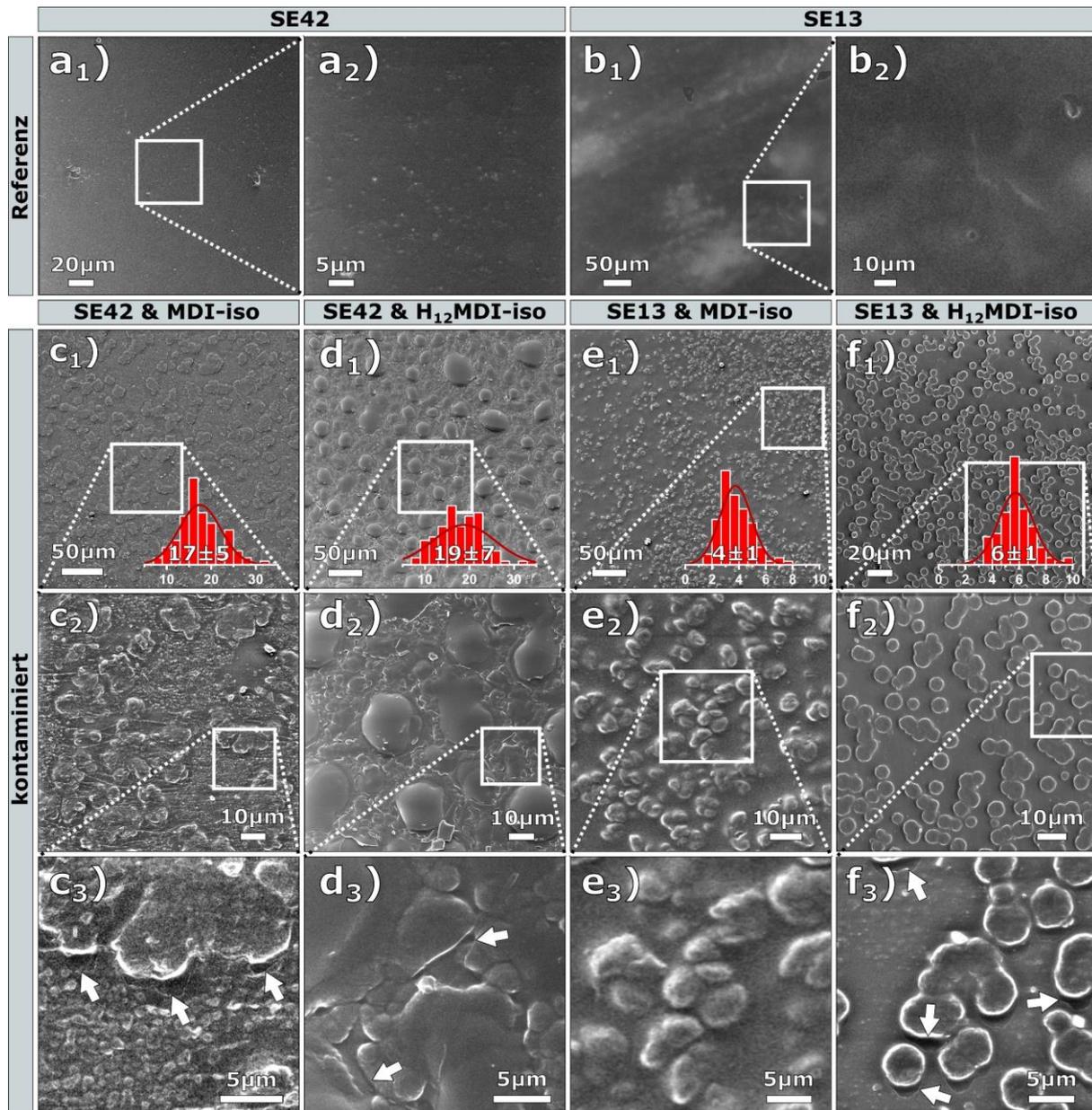


**Abbildung 36:**  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR-Spektrum des MDI-basierten Isocyanats MDI-Iso [WVWK+21].

## 4.2.2 Morphologische Ausprägung

Abbildung 37 zeigt HIM-Bilder von an Luft vernetzten Silikonoberflächen der beiden Silikone SE42 und SE13, die jeweils, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, für 10 h mit den Isocyanaten MDI-Iso und  $\text{H}_{12}\text{MDI}$ -Iso in Kontakt waren. Da es sich bei Silikon um einen nahezu idealen Nichtleiter handelt, wurde eine Elektronen-Floodgun verwendet, um die elektrische Aufladung der Oberfläche während der Sekundärelektronendetektion im HIM zu verhindern.

Die erste Bildreihe in Abbildung 37 zeigt HIM Bilder der Referenzproben. Dabei fällt auf, dass auf der Oberfläche des SE42 kleine gewölbte Strukturen zu sehen sind, die sich durch eingebettete Nanopartikel pyrogener Kieselsäure erklären lassen (siehe Kapitel 2.1.4.1). Bestätigt wird dies durch einen Vergleich mit sehr ähnlichen Bildern von Nanopartikeln in PDMS, die von EL-HAG *et al.* veröffentlicht wurden [ESJ06]. Die unterschiedliche Härte der beiden Silikone erklärt auch, warum sich an der Oberfläche des härteren SE42 (Shore A  $\approx 42$ ) sehr viele und an der Oberfläche des weicheren SE13 (Shore A  $\approx 13$ ) nur wenige bis keine Nanopartikel erkennen lassen. Die hellen Flecken in Abbildung 37b sind auf Aufladungsartefakte zurückzuführen.



**Abbildung 37:** HIM Bilder von (a, b) Referenz-Silikonoberflächen und (c-f) den gleichen Oberflächen nach 12 h jeweils kontaminiert mit MDI und H<sub>12</sub>MDI-basierten Isocyanaten. (c<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>, e<sub>1</sub>, f<sub>1</sub>) Eingefügte Histogramme mit Normalverteilungen der Durchmesser der gewölbten Strukturen mit Mittelwert und Standardabweichung von je 100 gemessenen Strukturen. Pfeile deuten auf Mikrorisse im Silikon [WFKB+20].

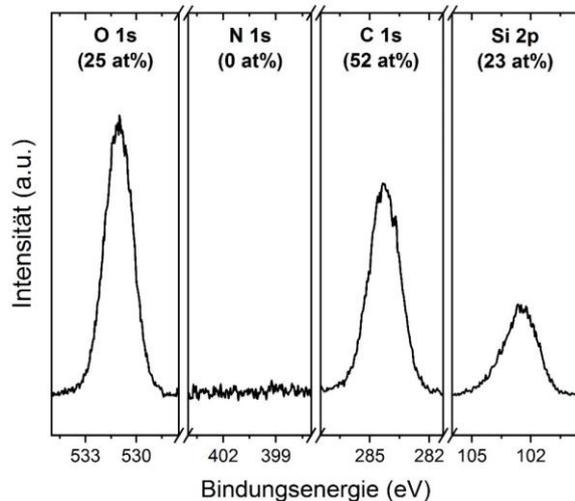
Alle untersuchten Silikon-Isocyanat-Kombinationen weisen deutliche topologische Veränderungen auf, die sich teils stark unterscheiden. Interessant ist, dass beide Isocyanate im härteren SE42 deutlich größere topologische Erhebungen (Abbildung 37c und d) ausbilden als im weicheren SE13 (Abbildung 37e und f). Auffällig ist weiterhin, dass MDI-Iso kantigere (Abbildung 37c und e) und H<sub>12</sub>MDI-Iso rundere Strukturen (Abbildung 37d und f) ausbildet. Die Größe der Wölbungen scheint somit maßgeblich vom Silikon und ihre Form vom Isocyanat abzuhängen. Grundsätzlich lassen sich diese Strukturen durch die PH-Bildung erklären. Sehr ähnliche Strukturen wurden auch von CHEN *et al.* bei der Bildung eines IPN aus MDI-basiertem Polyurethan und Vinylesterharz beobachtet [CCYW+92]. Die Bildung solcher gewölbten Strukturen lässt sich nicht erklären, wenn man von einer molekular homogenen Konzentrationsverteilung des Isocyanats im PDMS ausgeht. Es handelt sich hierbei sehr wahrscheinlich um Isocyanat/PH-Cluster, die mit fortschreitender Isocyanat-Exposition expandieren und die PDMS-Matrix an der Oberfläche nach außen wölben. Der morphologische Unterschied zwischen den beiden kontaminierten Silikonoberflächen lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass größere Aggregate pyrogener Kieselsäure als Keime für die Akkumulation des Isocyanats bzw. des PH dienen.

Das SE13 zeigt aufgrund seines geringeren Anteils an pyrogener Kieselsäure und der damit vermutlich einhergehenden homogeneren Verteilung weniger Nanopartikelaggregate, weshalb sich das Isocyanat zunächst homogener verteilt und schließlich viele kleine Cluster bildet. Auch MOST und BARRIE *et al.* beobachteten einen höheren Diffusionskoeffizienten mit steigendem Füllstoffgehalt und führten dies auf die Adsorption des Permeats an den Füllstoffpartikeln zurück [Mos70; BBR62].

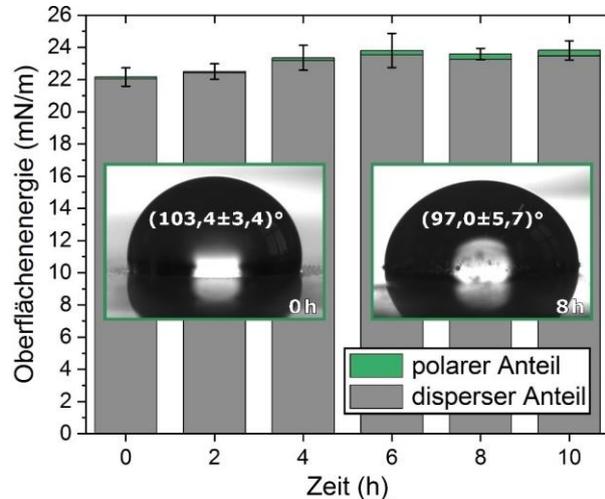
In Abbildung 37c<sub>2</sub> und f<sub>3</sub> lässt sich gut erkennen, dass sich bei beiden Silikonem auch zwischen den Hauptclustern topologische Erhebungen bilden. Ein tatsächliches (Semi-)IPN liegt wahrscheinlich nur in den Zwischenräumen zwischen den größtenteils PDMS-armen Isocyanat/PH-Clustern vor.

Die von STRUBE *et al.* untersuchten REM Bilder von gealterten Silikonoberflächen (24 h H<sub>12</sub>MDI-Iso-Exposition von geschnittenen SE42-Würfeln bei 50 °C) zeigen deutliche Unterschiede zu den mittels HIM beobachteten Strukturen [SBBH15]. Wie ein Vergleich zwischen HIM und REM Bildern zeigt, könnten die flachen Oberflächenstrukturen von einer leitfähigen Beschichtung womöglich teilweise verdeckt worden sein (vergleiche HIM-Bilder von goldbeschichtetem Silikon in Anhang 10). Weitere Probleme mit Sputter-Beschichtungen, wie sie z. B. für REM Bilder erforderlich sind, werden in Kapitel 5.1 näher erläutert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die Abbildung solcher Strukturen äußerst zeitaufwendig und anspruchsvoll ist. Kleinste Abweichungen vom Optimum der Abbildungsparameter können bereits die Oberflächen als nahezu glatt erscheinen lassen.

In Abbildung 37c<sub>3</sub>, d<sub>3</sub>, e<sub>3</sub> und f<sub>3</sub> lässt sich erkennen, dass sich bei allen vier Silikon/Isocyanat-Kombinationen Mikrorisse an den Grenzflächen der Cluster gebildet haben, obwohl keinerlei mechanische Belastung auf die Proben ausgeübt wurde. Dies deutet einerseits darauf hin, dass es sich bei den Clustern um einen Feststoff, d. h. polymerisierten PH handelt, und andererseits darauf, dass keine Haftung zwischen den Clustern und der PDMS-Matrix vorliegt. Es scheint, als wären die Cluster von einer PDMS-Haut überzogen, die beim Wachsen der Cluster gedehnt wird und schließlich reißt. Diese Annahme wird untermauert durch das in Abbildung 38 gezeigte XP-Spektrum einer sehr stark gealterten Silikon-Oberfläche (MDI-Iso auf SE42 für 24 h).



**Abbildung 38:** XP-Spektrum einer SE42-Oberfläche, die 24 h mit MDI-Iso in Kontakt war [WFKB+20].

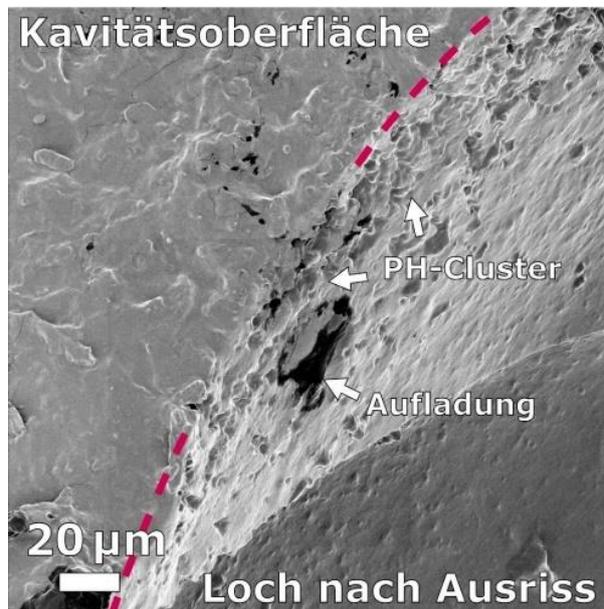


**Abbildung 39:** Polarer und disperser Anteil der Oberflächenenergie von SE42 über Dauer der MDI-Iso-Exposition [WFKB+20].

Das Spektrum zeigt keinerlei Hinweise auf die Isocyanat oder PH-Bestandteile, die sich in Form eines Stickstoffpeaks bemerkbar machen würden. Da die Informationstiefe des XPS nur etwa 5 nm beträgt [LMSM+02], lässt sich die Abwesenheit eines Stickstoffsignals durch die Abschirmung der Cluster durch eine PDMS-Haut erklären. Im Rahmen der Messungenauigkeit zeigt die quantitative Auswertung die erwartete relative Atom-Zusammensetzung des PDMS (ein XP-Spektrum einer Referenzprobe ist Anhang 11 zu entnehmen). Aufgrund der geringen Informationstiefe ist kein Einfluss der pyrogenen Kieselsäure auf die Messung zu erwarten [EWG02]. Auch die Messung der Oberflächenenergie, wie in Abbildung 39 dargestellt, zeigt keine signifikante Veränderung über der Dauer der Isocyanat-

Exposition, was jedoch zu erwarten wäre, wenn die Cluster nicht mit einer PDMS-Schicht überzogen wären. Die polaren Isocyanat- bzw. Harnstoffgruppen werden somit an der Oberfläche vom PDMS abgeschirmt. Eine geringe Veränderung der Oberflächenenergie und des Wasser-Kontaktwinkels lässt sich durch die Entstehung von Mikrorissen erklären.

Obwohl die Dauer der Isocyanat-Exposition hier mit 12 h länger ist, als die akkumulierte Dauer der Isocyanat-Exposition über die maximale Standzeit eines realen Gießwerkzeugs, lässt sich hieran bereits gut erkennen, wie sich eine gealterte Kavitätsoberfläche unter Entformungsspannung verhalten würde. Die Bildung von Mikrorissen wird durch die Schubspannung bei der Entformung an der Kavitätsoberfläche beschleunigt, wodurch mikroskopische Hinterschnitte entstehen, die im Sinne des mechanischen Adhäsionsmodells die Haftung zwischen Bauteil und Kavität erhöhen [Wak78]. Ausrisse auf einer flachen Oberfläche, wie sie etwa in der Mitte der Kavitätsoberfläche in Abbildung 27f zu sehen sind, deuten darauf hin, dass das aushärtende Gießharz ggf. auch durch chemische Verbindungen zwischen eingelagertem Polyharnstoff und vernetztem PUR am Silikon adhäriert. Dies wurde bereits von STRUBE *et al.* gemutmaßt [SBH14]. Hierdurch lassen sich auch größere Werkzeugschäden erklären, die über oberflächliche Silikon-Ausrisse hinausgehen, wie etwa das Ausreißen formgebender Strukturen wie Stege und Stifte (siehe Abbildung 27f). Risse an der Oberfläche stellen Kerben dar, an denen Spannungsspitzen entstehen. Wenn zwischen den Clustern und der PDMS-Matrix keine intermolekularen Kräfte wirken, würde darüber hinaus der Weiterreißwiderstand des Bulkmaterials reduziert, da die Grenzflächen dem Risswachstum keinen Widerstand entgegensetzen.



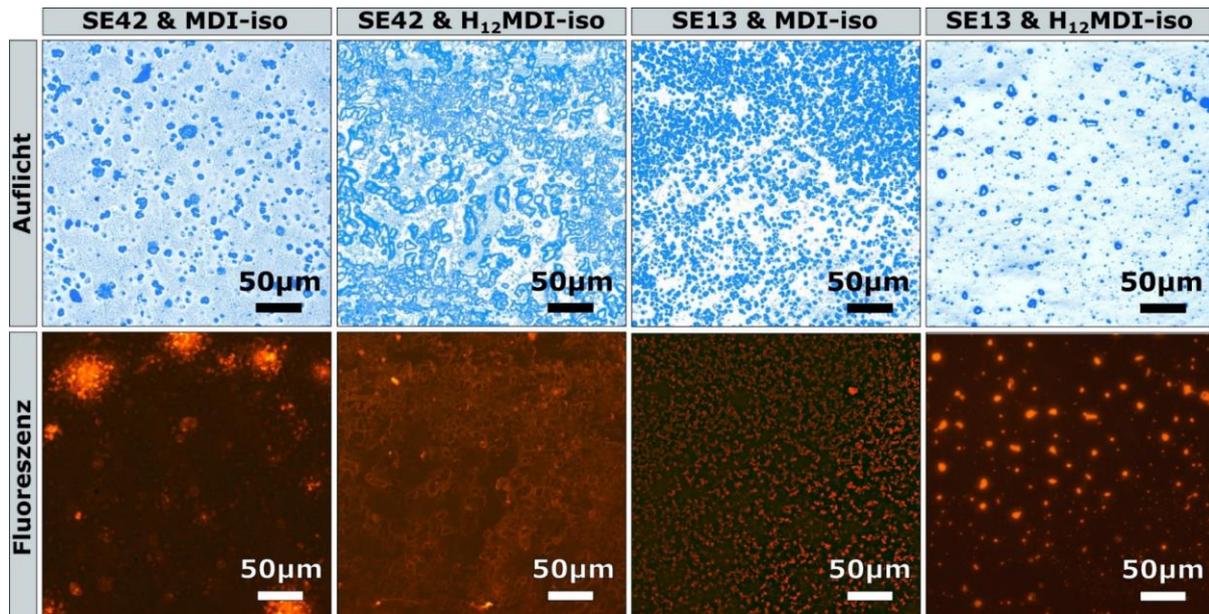
**Abbildung 40:** HIM Bild einer beschädigten Werkzeugoberfläche (siehe Abbildung 27). Die gestrichelte Linie zeigt die Rissante [WFKB+20].

Abbildung 40 zeigt hierzu ein HIM Bild der Rissante eines Silikon-Ausrisses aus der Oberfläche einer Werkzeugkavität nach dem 17. Abguss (MDI-Iso in SE42). Die Oberfläche wurde hierzu mit 15 nm Gold beschichtet.<sup>1</sup> Obwohl die Kavitätsoberfläche (links im Bild) den Strukturen ähnelt, die in Abbildung 37c gezeigt sind, ist hier zu beachten, dass diese Oberfläche nicht an Luft, sondern am SLA-Urmodell (siehe Abbildung 27a) vernetzt wurde. Deshalb sind die Oberflächen nicht direkt vergleichbar. Es fällt auf, dass sich unmittelbar unter der Kavitätsoberfläche an der Rissante zahlreiche Cluster zeigen, die mit steigendem Abstand zur Rissante in Größe und Anzahl abnehmen. Es zeigt sich somit, dass sich die Alterung eines realen Werkzeugs in Alterungsexperimenten mit reinem Isocyanat gut simulieren lässt.

Abbildung 41 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen kontaminierter Silikonoberflächen, auf denen die Cluster erkennbar sind. Aus der Literatur ist bekannt, dass viele Isocyanate, je nach Struktur, bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen fluoreszieren [AGO03, S. 405].<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Auf der Kavitätsoberfläche (links im Bild) sind dünne Risse in der Goldschicht zu erkennen. Die dunklen Flecken im Bild sind Löcher in der Goldschicht, die sich durch den He<sup>+</sup> Ionenstrahl positiv aufladen und deshalb die für die Bilderzeugung erforderlichen Sekundärelektronen nicht mehr aus der Probe entweichen lassen. Die hohe Tiefenschärfe des HIM erlaubt dabei auch in über 100 µm Tiefe noch topologische Erhebungen in der Lochoberfläche (rechts im Bild) mit hoher Auflösung zu sehen.

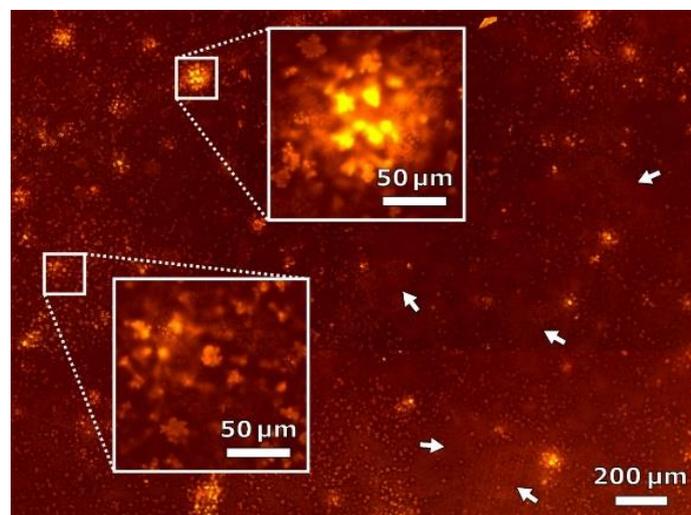
<sup>2</sup> Anhang 12 zeigt fluoreszenzmikroskopische Bilder von reinem MDI-Iso und aus Silikon extrahiertem PH.



**Abbildung 41:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der in Abbildung 37 gezeigten Proben: Auflichtmikroskopie (oben) mit Weißlicht und (unten) mit grünem Anregungslicht (533-557 nm) bzw. gelb/rotem Fluoreszenzlicht (570-640 nm) von identischen Probenbereiche [WFKB+20].

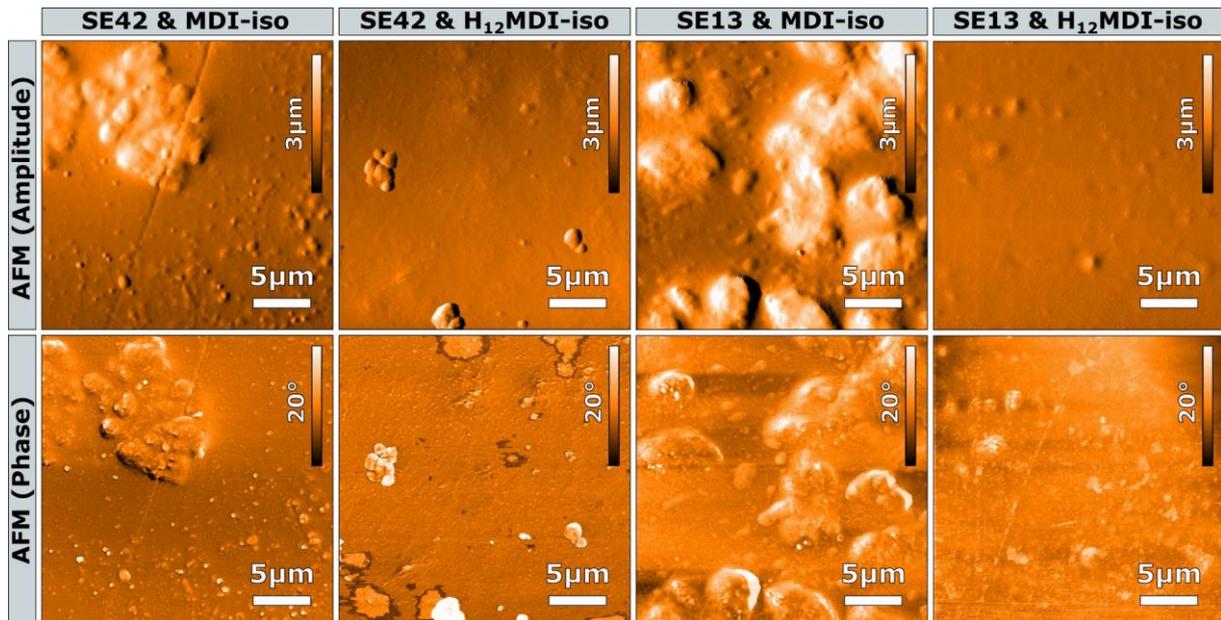
Anhand der fluoreszenzmikroskopischen Bilder ist zu sehen, dass sich die Cluster auf diese Weise deutlich vom restlichen Material hinsichtlich ihrer Morphologie und chemischen Zusammensetzung unterscheiden lassen. Besonders interessant sind die sehr großen Cluster, die nur bei kontaminiertem SE42 beobachtet wurden, deren emittiertes Licht durch die Oberfläche sichtbar wurde. Diese Strukturen wurden nur vereinzelt knapp unter der Probenoberfläche beobachtet. Um die Heterogenität der Cluster-Verteilung zu verdeutlichen, ist in Abbildung 42 eine Collage aus 9 Fluoreszenzmikroskopie Bildern einer mit MDI-Iso kontaminierten SE42-Probe gezeigt, die auch nahezu clusterfreie Region aufweist.

Wahrscheinlich handelt es sich dabei um große Agglomerate pyrogener Kieselsäure, an bzw. in denen das Isocyanat adsorbiert. Dieser Effekt ist bereits bekannt aus Untersuchungen der Gaspermeation in gefüllten Silikonmembranen. BARRER *et al.* beschreiben in diesem Zusammenhang auch Komplikationen bei der Messung des Diffusionskoeffizienten aufgrund der Heterogenität der Partikelverteilung [BC65]. Interessant ist auch, dass der hier verwendete Anregungswellenlängen-Bereich von 533-557 nm deutlich größere Wellenlängen aufweist, als die aus anderen Veröffentlichungen bekannten [HLÖV+03; KSK81]. Die gleichen Proben zeigten bei niedrigeren Anregungswellenlängen keine signifikante Fluoreszenz.



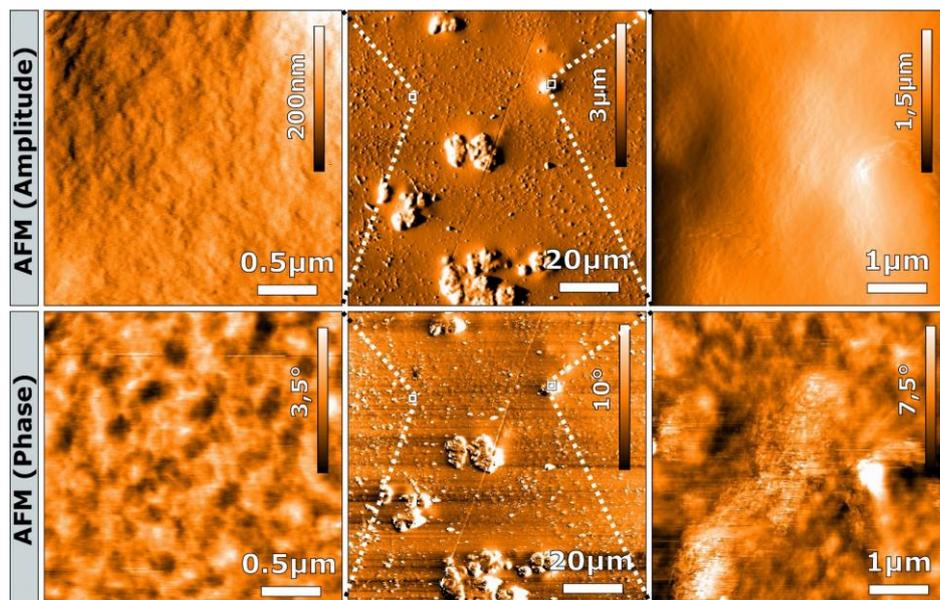
**Abbildung 42:** Collage aus fluoreszenzmikroskopischen Bildern einer mit MDI-Iso kontaminierten SE42-Probe mit einem Gesamtbildbereich von ca. (2,6×2,0) µm<sup>2</sup>. Die Pfeile deuten auf Regionen mit sehr wenigen Clustern [WFKB+20].

Während einige Bereiche nur wenige Cluster aufweisen, ist in anderen Bereichen die native Oberfläche kaum noch erkennbar. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die pyrogene Kieselsäure im SE42 aufgrund des hohen Gewichtanteils teilweise agglomeriert und ihrerseits Cluster bildet.



**Abbildung 43:** Amplituden- und Phasenkontrast-AFM Bilder von Regionen mit und ohne Cluster derselben Proben wie in Abbildung 37 und Abbildung 41 [WFKB+20].

Die AFM Bilder in Abbildung 43 und Abbildung 44 zeigen, dass die Cluster bis zu 3 µm aus der Oberfläche hervorstehen. Die Phasenkontrastbilder zeigen hingegen anhand lokaler Unterschiede im mechanischen Verhalten der Probenoberfläche Unterschiede der Oberflächenzusammensetzung. Die Phasenverschiebung zwischen der Cantilever-Anregung und der gemessenen Schwingung aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze entspricht der lokalen Energiedissipation an der Oberfläche. Die Phasenverschiebung ist somit proportional zur plastischen Verformungsenergie, die von der Spitze auf die Probenoberfläche übertragen wird. Folglich weisen Änderungen der Phasenverschiebung auf lokale Unterschiede im elastischen Verhalten hin, die im Allgemeinen unabhängig von der Topographie sind. Dabei lassen sich größere Phasenverschiebungen (helle Flecken) als härtere Oberflächenbereiche interpretieren. Ein Vergleich zwischen Amplituden- und Phasenbildern bestätigt, dass die PH-Cluster deutlich härter sind als die umgebende Silikonmatrix.

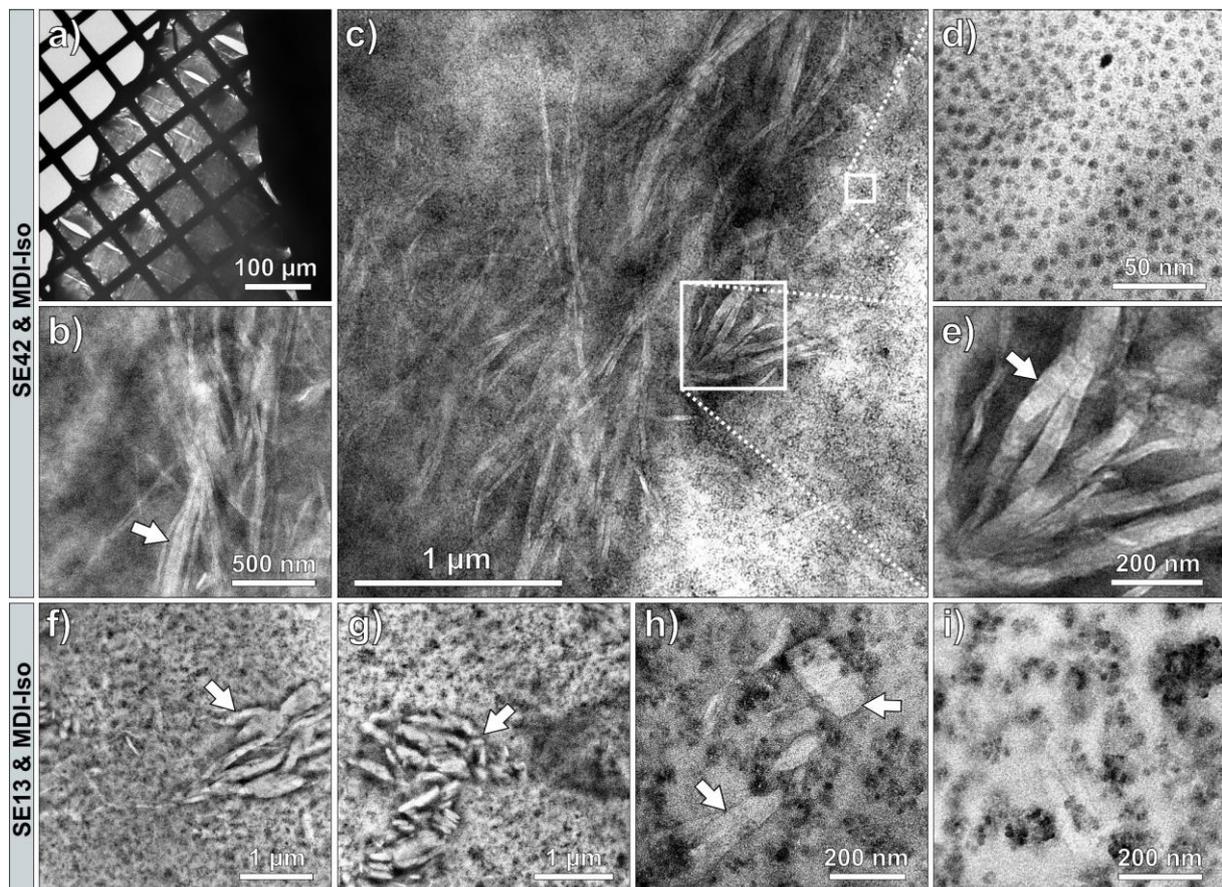


**Abbildung 44:** Amplituden- und Phasenkontrast-AFM Bilder einer mit MDI-Iso kontaminierten SE42-Probe: Die mittlere Spalte zeigt ein Überblicksbild der Probenoberfläche. Die linke Spalte zeigt einen clusterfreien Bereich und die rechte Seite zeigt einen PH-Cluster an der Oberfläche [WVWK+21].

Hochauflösende AFM-Bilder einer mit MDI-Iso kontaminierten SE42-Probe sind in Abbildung 44 zu sehen. Die Phasenkontrastbilder zeigen die Struktur des IPN in der Probenoberfläche im

Submikrometerbereich und verdeutlichen, wie die beiden Polymere teils getrennte Phasen bilden, wobei PH sich wie ein Netz durch die PDMS-Matrix zieht. Diese Beobachtung legt nahe, dass eine molekulare Durchdringung der Polymere wahrscheinlich nur partiell bzw. in den Grenzflächen der Polymerphasen vorliegt. Das Phasenkontrastbild des Clusters zeigt die zusammenhängende Struktur des PH, die aus dem IPN hervortritt und die weichere Silikonmatrix verdrängt. Da in der Topologie keine Poren erkennbar sind, liegt das monomere MDI außerhalb der PH-Phasen vermutlich in einer annähernd homogenen Verteilung vor.

Abbildung 45 zeigt TEM-Bilder der Querschnitte (nominell ~50 nm dicke Lamellen) des Bulk-Materials etwa 0,2 mm unterhalb der exponierten Oberfläche. Abbildung 45a zeigt eine mittels Kryo-Ultramikrotomie präparierte Probe auf einem Kupfer-Netz. Da die Dicke aufgrund der Wärmeausdehnung des Silikons nach der Kryo-Behandlung nur schwer kontrollierbar ist, wurden die Proben nachträglich mit Hilfe von Ionenbestrahlung nachgedünnt bis sie transparent für den Elektronenstrahl wurden. Hierfür müssen die Proben so dünn sein, dass sie sehr rissempfindlich werden. Nicht nur sind Risse von der Probenpräparation im Übersichtsbild in Abbildung 45a deutlich zu sehen, die transparenten Bereiche sind darüber hinaus so fragil, dass sie beim Durchstrahlen sehr schnell reißen.

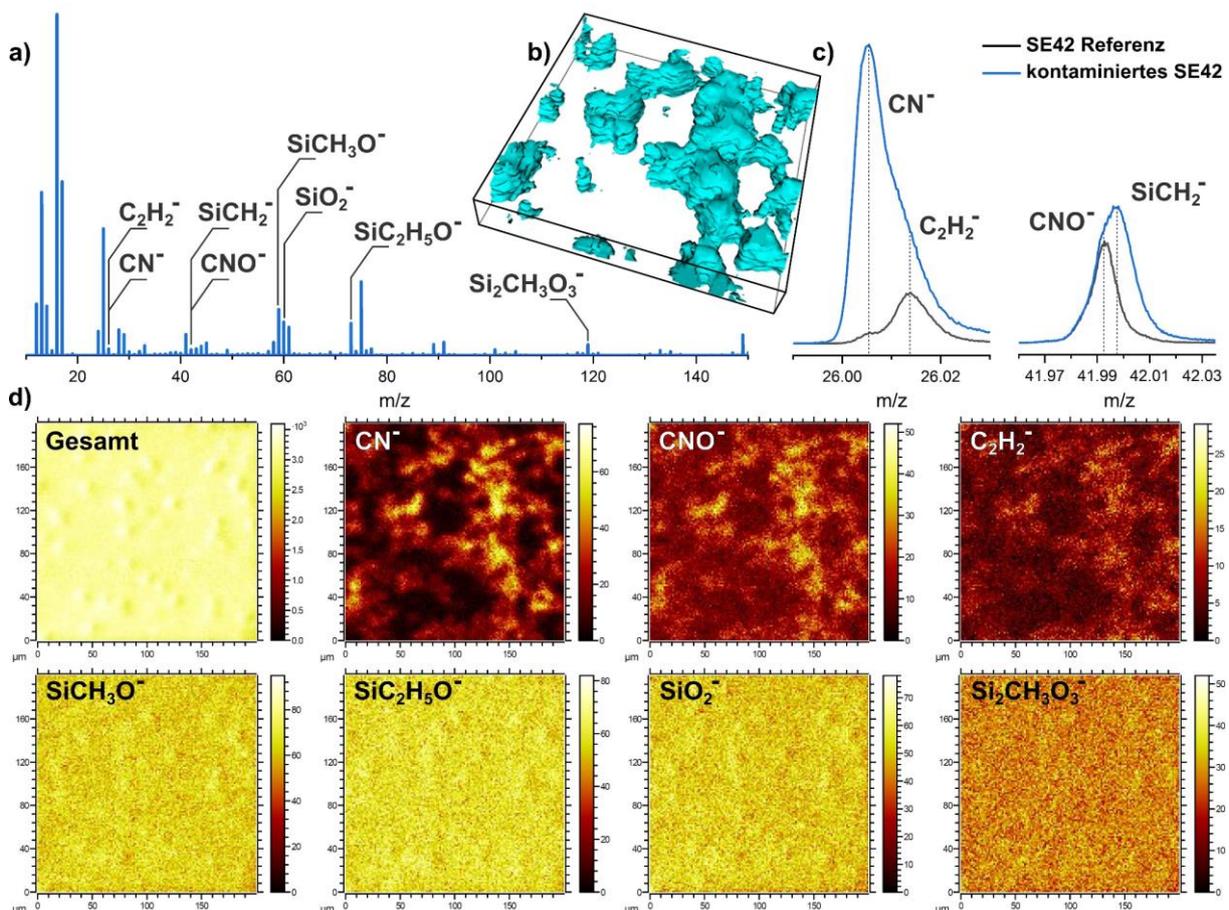


**Abbildung 45:** TEM-Bilder von (a-e) SE42 und (f-i) SE13 nach 12 h MDI-Iso-Exposition. Pfeile deuten auf eingelagerte PH-Phase [WVWK+21].

In allen Bildern lassen sich die PH-Cluster anhand des Materialkontrasts und der Morphologie deutlich vom umliegenden Silikon unterscheiden, was für eine Phasentrennung von PH und PDMS spricht. Es sind Querschnitte durch geschichtete Substrukturen erkennbar, die den Clustern ihre „kantige“ Erscheinung verleihen, die in den HIM Bildern in Abbildung 37 zu sehen ist. Dunklere Stellen zwischen den PH-Schichten lassen sich als unverdrängtes PDMS in den PH-Clustern deuten. Die Unterschiede zwischen SE42 und SE13 zeigen deutliche Parallelen zu den Strukturen, die mittels HIM an der Probenoberfläche gezeigt wurden. Die Cluster im SE13 sind wesentlich kleiner und zeigen ein vergleichsweise rundes, kompaktes Erscheinungsbild, was vermutlich auf die unterschiedliche Ausprägung von Tertiärstrukturen der pyrogenen Kieselsäure zurückzuführen ist. Abbildung 45f und i

zeigen hierzu die Verteilung der pyrogenen Kieselsäure im Silikon, die im SE42 deutlich homogener zu sein scheint als im SE13. Im SE42 wurden keine Tertiärstrukturen beobachtet. Insbesondere Abbildung 45h verdeutlicht die relative räumliche Verteilung der Cluster-Substrukturen inmitten der amorphen Tertiärstrukturen der pyrogenen Kieselsäure im SE13. Der genaue Gehalt pyrogenen Kieselsäure im SE13 ist zwar nicht bekannt, aber nach der Ähnlichkeit zu von EL-HAG *et al.* veröffentlichten TEM Bildern zu urteilen, könnte es sich um etwa 10 Gew.-% handeln [ESJ06]. Der genaue Zusammenhang zwischen dem Gehalt und der Verteilung der pyrogenen Kieselsäure wurde in dieser Arbeit nicht genauer untersucht. Es wäre denkbar, dass das vergleichsweise runde Erscheinungsbild der PH-Cluster an der Oberfläche von H<sub>12</sub>MDI-Iso-exponierten Proben auf die langsamere PH-Polymerisation zurückzuführen ist. Ein langsames Cluster-Wachstum könnte beispielsweise zu einer homogeneren Verdrängung des Silikons führen.

Abbildung 46a zeigt ein mittels ToF-SIMS gemessenes statisches Massenspektrum von Sekundärionen negativer Polarität einer für 12 h mit MDI-Iso-exponierten SE42-Oberfläche. Starke Signale von PDMS-Fragmenten wie u. a. SiCH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>, SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>-</sup> oder SiCH<sub>3</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> sind über den gesamten m/z-Bereich (Masse/Ladung) nachweisbar.



**Abbildung 46:** (a) Statisches Sekundärionen-Massenspektrum einer SE42-Probe nach 12 h MDI-Iso-Exposition. (b) Aus ToF-SIMS-Daten generierte 3D-Isflächen-Darstellung der überlagerten CN<sup>-</sup> und CNO<sup>-</sup> Signale (100×100 μm<sup>2</sup>, z-Achse nicht maßstabsgetreu). (c) CN<sup>-</sup>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> und CNO<sup>-</sup>/SiCH<sub>2</sub><sup>-</sup> Signale einer SE42-Referenzprobe und einer MDI-Iso-exponiertem SE42. Tiefenintegrierte Signale von Erosionsexperiment mit 5 keV Ar<sub>1300</sub>-Clustern (bis zu einer Gesamtdosisdichte von 1,17×10<sup>16</sup> Ionen/cm<sup>2</sup>). (d) Tiefenintegrierte laterale Verteilung von CN<sup>-</sup>, CNO<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup> und einigen PDMS-Fragmenten (untere Reihe) [WVWK+21].

Durch den Argon-Cluster-Ionenbeschuss können einige Oberflächenkontaminationen entfernt und tiefere Schichten der Probe erreicht werden, ohne dass charakteristische große Molekülfragmente verloren gehen. Trotz kurzer Primärionen-Impulslänge und Ladungskompensation mittels Floodgun war die Massenauflösung aufgrund sehr starker und unregelmäßiger elektrischer Aufladung der Probe während der Messung erheblich eingeschränkt. Dies führte zur Überlappungen der CN<sup>-</sup> und CNO<sup>-</sup>

Peaks, die auf MDI bzw. PH schließen lassen, mit den Peaks der PDMS-Fragmente. Für den  $\text{SiOCH}_3$ -Peak wurde in statischen sowie Tiefenprofil-Experimenten eine Massenauflösung von 4800 bis 5000  $\text{m}/\Delta\text{m}$  beobachtet.

Wie in Abbildung 46c dargestellt, wird jeweils das  $\text{CN}^-$  Signal (26,0036  $\text{m/z}$ ) von einem  $\text{C}_2\text{H}_2^-$  Signal (26,0162  $\text{m/z}$ ) und das  $\text{CNO}^-$  Signal (41,9985  $\text{m/z}$ ) von einem  $\text{SiCH}_2^-$  Signal (41,9931  $\text{m/z}$ ) begleitet, wobei letztere mit gegebener Masseauflösung nicht klar voneinander trennbar sind. Es konnte jedoch eindeutig gezeigt werden, dass die Referenzprobe praktisch frei von organischen Aminen ist.

Die Messungen zeigen die laterale Verteilung des MDI/PH innerhalb der ersten paar hundert Nanometer der Probe. Wie in Abbildung 46d dargestellt, zeigen die von PDMS stammenden Fragmente erwartungsgemäß eine gleichmäßige laterale Verteilung. Die  $\text{CN}^-$  und  $\text{CNO}^-$  Signale zeigen hingegen, beide in guter Übereinstimmung miteinander, eine inhomogene laterale Verteilung. Das Bild, das auf dem starken  $\text{CN}^-$  Signal basiert, wird durch das benachbarte  $\text{C}_2\text{H}_2^-$  Signal kaum beeinflusst. Obwohl das  $\text{C}_2\text{H}_2^-$  Signal auch von der platin-katalysierten Ethylenvernetzung des PDMS stammen könnte, gibt es eine deutliche Korrelation mit den  $\text{CN}^-$  und  $\text{CNO}^-$  Signalen. Für die  $\text{CNO}^-$  und  $\text{SiCH}_2^-$  Signale ist hingegen keine Peaktrennung mehr möglich, was zu einem verminderten lateralen Kontrast führt, weil das  $\text{SiCH}_2^-$  Signal, wie auch die anderen Signale der PDMS-Fragmente, homogen über das gesamte Sichtfeld verteilt ist.

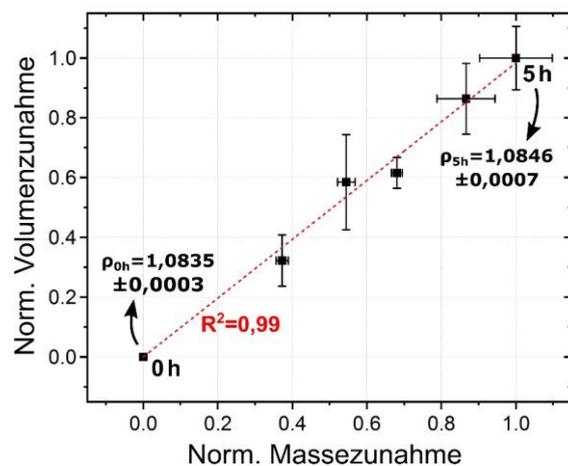
Die in Abbildung 46b gezeigte überlagerte 3D-Darstellung der  $\text{CN}^-$  und  $\text{CNO}^-$  Signale vermittelt einen Eindruck von der MDI/PH-Verteilung innerhalb des Silikons. Die gezeigten Strukturen ähneln in Größe und Form den beobachteten PH-Clustern, was die räumliche Trennung der Polymer-Phasen auf der Mikrometerebene bestätigt. Im Gegensatz zu den PDMS zugeordneten Signalen, zeigt das  $\text{CN}^-$  Signal zunächst eine Zunahme der Intensität im Tiefenprofil (siehe Anhang 13), was die Hypothese einer submikrometerdicken PDMS-Schicht an der Probenoberfläche untermauert, die bereits von den XPS- und Kontaktwinkel-Messungen nahegelegt wurde.

Wie in Abbildung 47 gezeigt, besteht eine lineare Korrelation zwischen der normierten Massezunahme des Silikons durch Isocyanat-Absorption und der normierten Volumenzunahme. Die Dichtezunahme des Silikons ist hingegen äußerst gering. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass PH und PDMS größtenteils als getrennte Phasen vorliegen und dass das Silikon von den Clustern verdrängt wird.

Welcher Mechanismus der Cluster-Nukleierung letztendlich zugrundeliegt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Die Ursache für die räumliche Verteilung und die Häufigkeit der Cluster bleibt somit ungewiss.

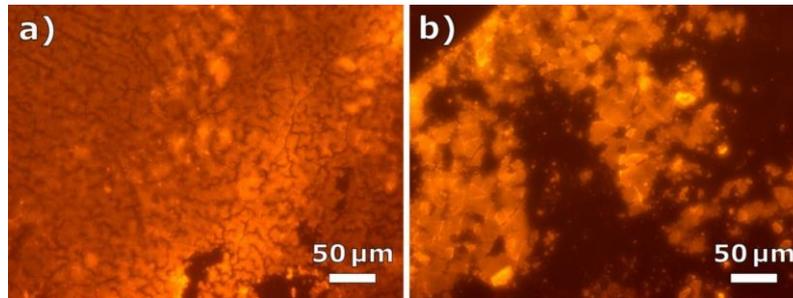
Abschließend lässt sich sagen, dass die Alterung des Silikons nicht nur während des direkten Kontakts mit Isocyanat temperatur- und zeitabhängig ist. Auch während der Lagerung der Gießwerkzeuge kommen die molekularen Prozesse nicht zum Stillstand. Durch die Oberfläche wird, abhängig von den Lagerbedingungen, stetig Feuchtigkeit aufgenommen oder abgegeben, verteilt sich im Silikon und reagiert mit der Zeit mit monomerem Isocyanat zu PH. Insbesondere die Reaktion von

Wasser mit  $\text{H}_{12}\text{MDI}$  hat sich als deutlich langsamer herausgestellt als die mit MDI. Das monomere Isocyanat bleibt somit auch nach dem Kontakt mit dem Gießharz noch teilweise mobil und kann sich im Werkzeug verteilen. Silikonproben, die unmittelbar nach der Isocyanat-Exposition nur an der Oberfläche eine Weißfärbung zeigten, sind, je nach Dauer der Exposition, schon nach einigen Tagen vollständig weißverfärbt. MDI und PH zeigen durch thermische Zersetzung eine deutliche



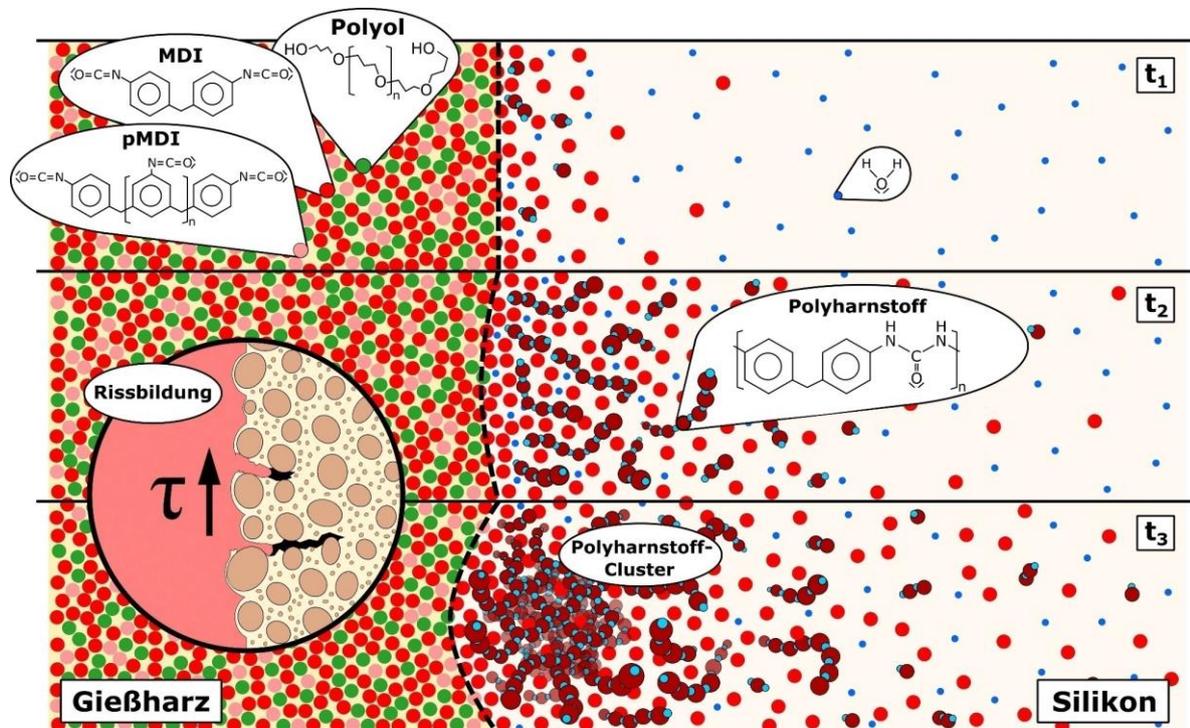
**Abbildung 47:** Lineare Korrelation zwischen normierter Volumen- und Massezunahme einer SE42-Probe durch MDI-Iso-Absorption [WFKB+20].

Braunfärbung, anhand derer sichtbar gemacht werden kann, dass sich die Kontamination nicht nur auf die weiß gefärbten Bereiche des Silikons beschränkt. Wie die Fotos in Anhang 14 zeigen, ist die Braunfärbung nach einer Ofenlagerung bei 250 °C für 2 h auch in deutlich tieferen Bereichen der kontaminierten Probe zu sehen. Diese ist bei unkontaminiertem Silikon hingegen nicht zu beobachten. Die thermische Zersetzung von MDI und seinen Polymerisaten ist aus der Literatur hinlänglich bekannt [DM91; SCLT99] und soll hier nicht weiter thematisiert werden. Da sich die Zersetzungsgebiete von MDI bzw. PH und PDMS größtenteils überlappen, lässt sich eine thermische Behandlung nicht zur gezielten Zersetzung der Kontamination zwecks Standzeiterhöhung nutzen.



**Abbildung 48:** Fluoreszenzmikroskopie-Bilder (a) einer Kavitätsoberfläche eines Gießwerkzeugs aus SE42 nach mehreren Abgüssen mit H<sub>12</sub>MDI-Harz (Abbildung nach einigen Tagen Ofenlagerung) und (b) einer SE42-Probe nach 12 h H<sub>12</sub>MDI-Iso-Exposition (Abbildung nach ca. 8 Wochen Lagerung luftdichtem Beutel).

Es hat sich gezeigt, dass H<sub>12</sub>MDI nach einiger Zeit von alleine wieder aus dem Silikon hervortreten und mit Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche zu PH reagieren kann. Dieser Effekt konnte auch an Gießwerkzeugen, z. B. nach Ofenlagerung über Wochenenden, in Form von sporadischen Verunreinigungen an der Oberfläche der Werkzeugkavität beobachtet werden. Abbildung 48 zeigt hierzu fluoreszenzmikroskopische Bilder der Oberflächen von H<sub>12</sub>MDI-kontaminiertem SE42, auf denen eine größtenteils zersplitterte PH-Schicht zu sehen ist. Diese PH-Fragmente haften aufgrund der elektrostatischen Aufladung leicht am Silikon. Ihre Verteilung auf der Oberfläche ist sehr unregelmäßig und hängt vermutlich von der Ausgangskonzentration und den Lagerbedingungen ab.



**Abbildung 49:** Schematische Darstellung des Diffusions- bzw. Alterungsprozesses [WFKB+20].

Da dieser Effekt bei dem verwendeten MDI-basierten Gießharz nicht beobachtet wurde, lässt sich hieraus schließen, dass die vergleichsweise schnellere PH-Reaktion von MDI mit Wasser das MDI, im

Vergleich zum H<sub>12</sub>MDI, in der Silikonmatrix schneller immobilisiert. Diese Schlussfolgerung wird ebenfalls von der Beobachtung gestützt, dass sich H<sub>12</sub>MDI im Lösungsmittelbad deutlich leichter als MDI wieder aus dem Silikon herauslösen lässt.

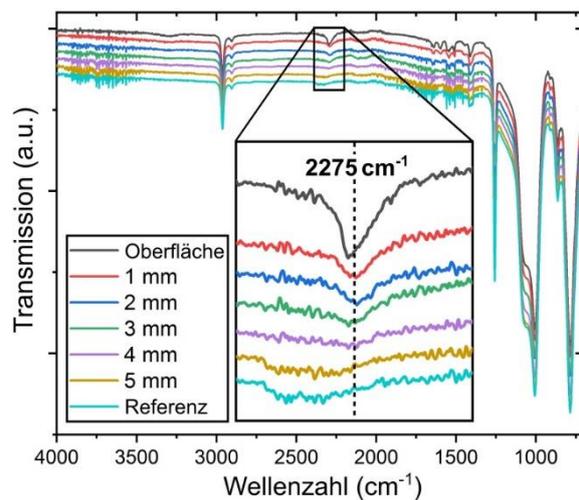
Abbildung 49 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der chemischen und physikalischen Mechanismen, die der Alterung des Silikons im Kontakts mit dem PUR-Gießharz zugrundeliegen.

### 4.3 Ortsaufgelöste Konzentrationsmessung

Große Teile dieses Kapitels basieren auf oder sind direkte Übersetzungen der Veröffentlichung *Anomalous Bulk Diffusion of Methylene Diphenyl Diisocyanate in Silicone Elastomer* [WVWK+21].

Für die Modellierung des Diffusionsprozesses ist die experimentelle Bestimmung der ortsaufgelösten MDI/PH-Konzentration im Silikon erforderlich. Es wurden verschiedene Messmethoden anhand der Materialpaarung SE42 & MDI-Iso getestet und verglichen – darunter TGA, <sup>1</sup>H NMR, XPS, FTIR und CHN-EA. Für alle diese Messmethoden wurden die Proben präpariert wie in Kapitel 3.2 erläutert. Für die experimentelle Bestimmung von Konzentrationsprofilen sind sehr viele Messungen erforderlich, weshalb zunächst FTIR und TGA in Betracht gezogen wurden, da beide Messmethoden verhältnismäßig schnell und vor allem unmittelbar und dauerhaft zugänglich waren.

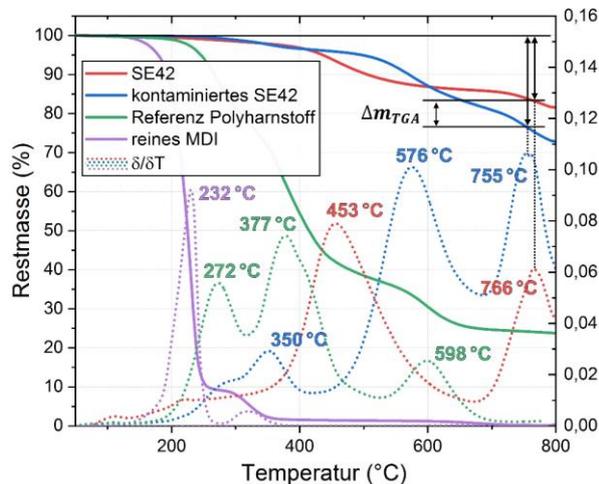
FTIR ist grundsätzlich kein quantitatives Verfahren, erlaubt jedoch anhand eines Vergleichs relativer Peakflächen eine quantitative Auswertung. Da der charakteristische Isocyanat-Peak bei 2275 cm<sup>-1</sup> im FTIR-Spektrum üblicherweise mit keinen anderen relevanten Peaks überlagert ist, wäre beispielsweise eine Kalibrierung mit Hilfe eines quantitativen Verfahrens denkbar. Abbildung 51 zeigt hierzu ein ATR-FTIR-Tiefenprofil einer Silikon-Probe nach 5 h Isocyanat-Exposition. Während der Isocyanat-Peak an der Oberfläche noch klar erkennbar ist, liegt die Konzentration an Isocyanat-Gruppen ab etwa 3 mm Tiefe bereits unterhalb der Nachweisgrenze des FTIR. Die Messmethode hat mit einem Diamant-ATR-Element eine Informationstiefe von etwa 1 bis 2 µm, was die Messung anfällig für Oberflächeneffekte macht, wie etwa die zeitabhängige Desorption von Isocyanat (siehe Kapitel 4.2.2, Abbildung 48). Des Weiteren repräsentiert der Peak lediglich Isocyanat-Gruppen, die noch nicht mit Wasser reagiert haben, weshalb das Messergebnis zeitabhängig ist und darüber hinaus keine Aussage über die Gesamtkonzentration zulässt. Es hat sich nach ausgiebigen Experimenten mit verschiedenen Materialkombinationen (siehe Anhang 15) gezeigt, dass die Methode aufgrund der großen Varianz der Messergebnisse und des geringen Auflösungsvermögens niedriger Konzentrationen ungeeignet für präzise Messungen von Konzentrationsprofilen ist.



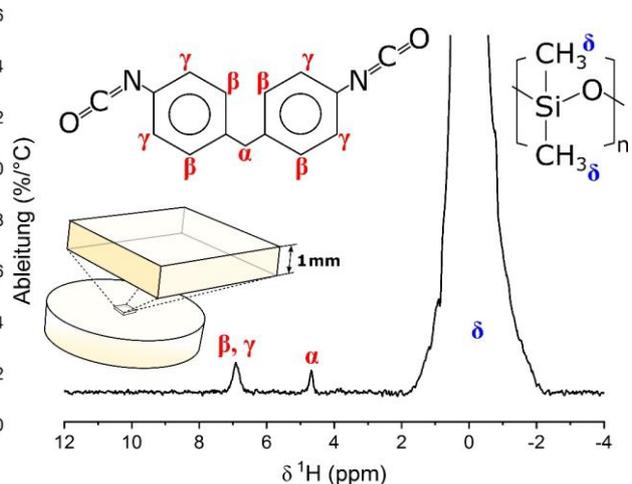
**Abbildung 50:** ATR-FTIR-Spektren einer SE42-Probe nach 5 h MDI-Iso-Exposition. Spektren zeigen ein Tiefenprofil über 5 mm unter der exponierten Oberfläche, gemessen unmittelbar nach der MDI-Iso-Exposition [WFKB+20].

Die TGA hat sich als wesentlich zuverlässigere Messmethode herausgestellt, birgt jedoch ebenfalls gewisse Nachteile. Da die TGA nur Bulkmaterial analysieren kann, ist das räumliche Auflösungsvermögen beschränkt. Eine eindeutige, quantitative Unterscheidung verschiedener Bestandteile ist mittels TGA i. d. R. nur möglich, wenn sich die jeweiligen Zersetzungstemperaturen nicht überlagern. Da sich die hier zu untersuchenden Bestandteile jedoch, u. a. aufgrund breiter Molekulargewichtsverteilungen, auch bei geringer Heizrate in einem verhältnismäßig breiten Temperaturbereich zersetzen, lassen sich die gemessenen Masseverluste nicht eindeutig zuordnen. Weiterhin ist aus der Literatur hinlänglich bekannt, dass Füllstoffe, wie insbesondere pyrogene

Kieselsäure, einen signifikanten Einfluss auf die thermische Stabilität des PDMS haben. EL-HAG *et al.* untersuchten die Rolle von pyrogener Kieselsäure in Silikon-Elastomeren und zeigten dabei auch deren Auswirkung auf die thermische Stabilität mit Hilfe der TGA [ESJ06]. Die Restmasse-Kurve der SE42-Referenz sowie deren Ableitung in Abbildung 51 zeigen eine gute Übereinstimmung mit der von EL-HAG *et al.* veröffentlichten Messung von PDMS mit 10 Gew.-% Füllstoffgehalt [ESJ06]. Reine pyrogene Kieselsäure zeigt selbst bis 800 °C keine Masseabnahme [ESJ06]. Hieran wird deutlich, dass mit Hilfe der TGA keine Absolutwerte für die MDI/PH-Konzentration gemessen werden können.



**Abbildung 51:** TGA-Messungen von SE42 vor und nach 5 h MDI-Iso-Exposition. Das kontaminierte SE42 wurde aus der Probenoberfläche (0-1 mm) entnommen, wie in der Skizze rechts gezeigt. Ein qualitativer Vergleich erfolgt am letzten Peak in der ersten Ableitung (Peak-Werte sind im Diagramm angegeben). Die Messungen zeigen, dass der größte Teil des MDI und des PH an diesem Punkt verdampft sind (Ableitung der grünen und lila Messkurve um den Faktor 4 bzw. 15 gestaucht) [WVWK+21].



**Abbildung 52:** <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrum von SE42 nach 5 h MDI-Iso-Exposition. Das kontaminierte SE42 wurde aus der Probenoberfläche (0-1 mm) entnommen, wie in der Skizze gezeigt. Methylprotonen von PDMS zeigen einen ausgeprägten Peak bei 0,05 ppm. Die Protonen α, β und γ sind dem MDI bzw. PH zugeordnet. Die in Tabelle 4 gezeigte Zuordnung basiert auf einer Simulation mit Hilfe der Software ChemBioDraw [WVWK+21].

Wie Abbildung 51 zeigt, erfolgt die thermische Zersetzung des PDMS in zwei wesentlichen Schritten: der Auflösung der Si-CH<sub>3</sub>-Bindung ab ca. 350 °C [LLP09] und der Depolymerisation der Si-O-Si-Hauptkette ab ca. 750 °C, wobei volatile, niedermolekulare Cyclosiloxane (mehrheitlich Tri- und Tetramere) entstehen [MCXL+14; Rad99]. Der erste Peak in der Ableitung der Messkurve von reinem SE42 zwischen 400 und 500 °C signalisiert die Abtrennung und Verdampfung der Methylseitengruppen des PDMS [Sir00]. Dieser Peak ist bei kontaminiertem SE42 hin zu höheren Temperaturen verschoben. Darüber hinaus weist kontaminiertes SE42 einen zusätzlichen Peak bei 350 °C auf, der den Beginn der Zersetzung des MDI/PH signalisiert. Während die Anwesenheit des MDI/PH einen signifikanten Einfluss auf die Zersetzung der Methylgruppen zeigt, scheint sie keinen Einfluss auf die Depolymerisation der Si-O-Si-Hauptkette des PDMS zu haben. Bis zu dieser Temperatur ist ein Großteil des MDI/PH bereits sublimiert (siehe Abbildung 33c), sodass sich der entsprechende Peak in der Ableitung als Referenzpunkt eignet, einen qualitativen Vergleich der Messkurven vorzunehmen.<sup>1</sup> Die Differenz der Restmassen wird, wie in Abbildung 51 gezeigt, hier als Wert  $\Delta m_{TGA}$  definiert. Da zumindest PH bis zu dieser Temperatur nicht vollständig zersetzt ist, handelt es sich dabei nicht um die gesuchte MDI/PH Konzentration, sondern lediglich um einen qualitativen, relativen Vergleichswert, der mit der MDI/PH Konzentration korreliert.

Die so ermittelten  $\Delta m_{TGA}$ -Werte könnten nun durch eine weitere Messmethode korrigiert werden, die eine quantitative Konzentrationsmessung erlaubt. Diese Korrektur erfolgt anhand eines

<sup>1</sup> Da die TGA-Messkurven bei moderaten Heizraten aufgrund unterschiedlicher Probengeometrie und -masse in x-Richtung eine gewisse Varianz aufweisen, eignet sich ein Peak in der Ableitung besser als Referenzpunkt als eine definierte Temperatur.

Korrekturfaktors  $f_K$ , der dem Verhältnis der tatsächlichen lokalen MDI/PH-Konzentration zum entsprechenden  $\Delta m_{TGA}$ -Wert entspricht. Alle Messungen zur Bestimmung des Korrekturfaktors, die im folgenden erläutert werden, wurden an SE42 durchgeführt, das (wie in Abbildung 52 gezeigt) aus der Oberfläche einer Probe entnommen wurden, die für 5 h MDI-Iso ausgesetzt war. Das korrigierte isotherme Konzentrationsprofil entspricht dann:

$$C(x, t) = \Delta m_{TGA}(x, t) \cdot f_K \quad \text{mit} \quad f_K = \frac{C(0,5 \text{ mm}, 5 \text{ h})}{\Delta m_{TGA}(0,5 \text{ mm}, 5 \text{ h})} \quad (54)$$

$C(x, t)$	MDI/PH Konzentrationsprofil im Silikon
$\Delta m_{TGA}(x, t)$	qualitatives Konzentrationsprofil der Restmasse-Differenzen aus den TGA-Messungen
$f_K$	Korrekturfaktor einer quantitativen Messmethode
$C(0,5 \text{ mm}, 5 \text{ h})$	quantitativ gemessene MDI/PH Konzentration nach 5 h in einer Tiefe von 0,5 mm

Um die Konzentration  $C(x \approx 0,5 \text{ mm}, 5 \text{ h})$  zu ermitteln, wurden  $^1\text{H-NMR}$ , CHNS-EA und XPS getestet. Diese Messmethoden wären für die große Anzahl erforderlicher Messungen ohnehin viel zu aufwendig und nicht unbegrenzt zugänglich. Die durchschnittliche Gesamtkonzentration  $\bar{C}_{Ges}$  in der Probe der Dicke  $d$  ist aus der gravimetrisch gemessenen prozentualen Massezunahme durch Isocyanat-Absorption bekannt und beträgt für  $d = 10 \text{ mm}$  ca. 1,518 Gew.-%.

$$\bar{C}_{Ges} = \frac{1}{d} \int_0^d C(x, t) dx \quad (55)$$

$\bar{C}_{Ges}$  liefert für die gesuchte oberflächennahe Konzentration  $C(0,5 \text{ mm}, 5 \text{ h})$  einen entsprechend höheren Erwartungswert.

Abbildung 52 zeigt ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das unter MAS bei 7 kHz aufgenommen wurde. Das Spektrum zeigt 3 Peaks, die den Protonen des MDI (identisch mit PH) und des PDMS zugeordnet werden können. Die entsprechenden Peakflächen sind in Tabelle 4 gegeben.

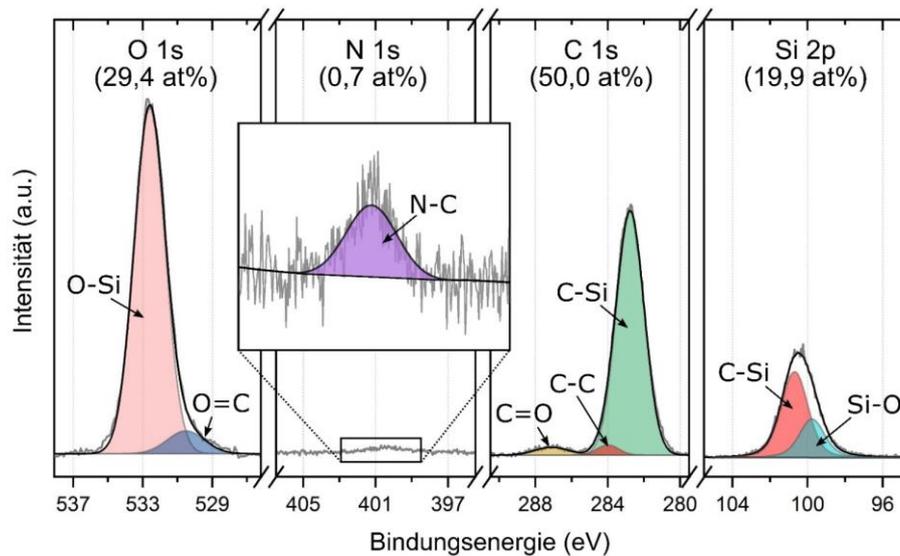
**Tabelle 4.** Chemische Verschiebung und Peakflächen des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in Abbildung 52.

$^1\text{H-Signal}$	Chemische Verschiebung (ppm)	Peakfläche (A)
$\alpha$	4,72	0,24
$\beta, \gamma$	6,97	1
$\delta$	0,05	1288

MDI hat 10 Protonen und die Wiederholeinheit des PDMS hat 6, auf die sich die jeweiligen Signalintensitäten aufteilen. Daraus folgt mit gegebenen Peakflächen, dass sich jedem MDI-Molekül (250,26 g/mol) 1731 PDMS-Wiederholeinheiten (74,15 g/mol) zuordnen lassen. Unter Berücksichtigung eines Füllstoffgehalts von 21 Gew.-%, der nicht vom  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfasst wird, folgt daraus eine Konzentration von etwa 0,154 Gew.-%. Der so ermittelte Wert entspricht der durchschnittlichen MDI/PH Konzentration im Bulkmaterial  $C(0,5 \text{ mm}, 5 \text{ h})$ . Warum dieser Wert so deutlich unter dem Erwartungswert liegt, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Weiterhin wurde die CHN-EA zur Konzentrationsbestimmung getestet. Diese ergab für die gleiche zuvor erwähnte Probe einen Kohlenstoffgehalt von 27,2 Gew.-%, einen Wasserstoffgehalt von 6,95 Gew.-% und einen Stickstoffgehalt von 0,10 Gew.-%. Da Stickstoff 28 g/mol von 250 g/mol des MDI bzw. 224 g/mol der PH-Wiederholeinheit ausmacht, ergibt sich daraus eine Konzentration zwischen 0,80 Gew.-% (bei vollständig zu PH polymerisiertem MDI) und 0,89 Gew.-% (bei vollständig monomerem MDI), je nach Verhältnis von MDI zu PH. Diese Messung stimmt nicht mit dem Ergebnis der  $^1\text{H-NMR}$  überein und liegt ebenfalls unterhalb des Erwartungswertes. Interessant ist, dass sich aus den gemessenen Kohlenstoff und Wasserstoffgehalten (30 von 74 g/mol der PDMS-Wiederholeinheit) ein PDMS-Anteil am Probengewicht von ca. 85 Gew.-% ergibt. Die daraus folgende Diskrepanz von ca. 14 - 15 Gew.-% lässt sich der pyrogenen Kieselsäure zuordnen, die bei der CHN-EA nicht verbrennt. Auch dieser Wert entspricht nicht dem vom Hersteller angegebenen Anteil von 21,0 Gew.-%. Diese Unstimmigkeiten sind sehr wahrscheinlich auf das zu geringe Stickstoff-Auflösungsvermögen der CHN-EA zurückzuführen.

Abbildung 53 zeigt ein XP-Spektrum der Oberfläche einer SE42 Probe nach 5 h MDI-Iso-Exposition. Im Gegensatz zum Spektrum, das in Abbildung 38 gezeigt ist, wurde dieses Spektrum aufgenommen, nachdem die unmittelbare Probenoberfläche mit Argon-Ionen abgetragen wurde. Auf diese Weise lässt sich das MDI anhand des N 1s-Stickstoff-Peaks bei einer Bindungsenergie von ca. 400 eV nachweisen. Eine quantitative Auswertung des Spektrums durch Peakintegration ergibt eine relative Stickstoffkonzentration von 0,7 at%. Nach der bereits in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Berechnungsmethode ergibt sich daraus eine Stickstoffkonzentration von 0,58 Gew.-% und damit eine MDI/PH Konzentration zwischen 4,64 Gew.-% (bei vollständig zu PH polymerisiertem MDI) und 5,18 Gew.-% (bei vollständig monomerem MDI), je nach Verhältnis von MDI zu PH. Das Ergebnis liegt damit deutlich näher am Erwartungswert als die mittels <sup>1</sup>H-NMR und CHNS-EA bestimmten Konzentrationswerte, könnte jedoch aufgrund der geringen Informationstiefe durch an die Oberfläche diffundierende Siloxane verfälscht werden.



**Abbildung 53:** Hocho aufgelöstes XP-Spektrum einer SE42-Probe nach 5 h MDI-Iso-Exposition. Die Probenoberfläche wurde vor der Aufnahme des Spektrums in der Präparationskammer des UHV-Systems für 15 min mit 10 mA Argonionen ( $\text{Ar}^+$ ) gesputtert [WVWK+21]. Die Sputterrate und damit die Menge des abgetragenen Materials ist unbekannt, liegt jedoch basierend auf Erfahrungswerten im Submicrometerbereich.

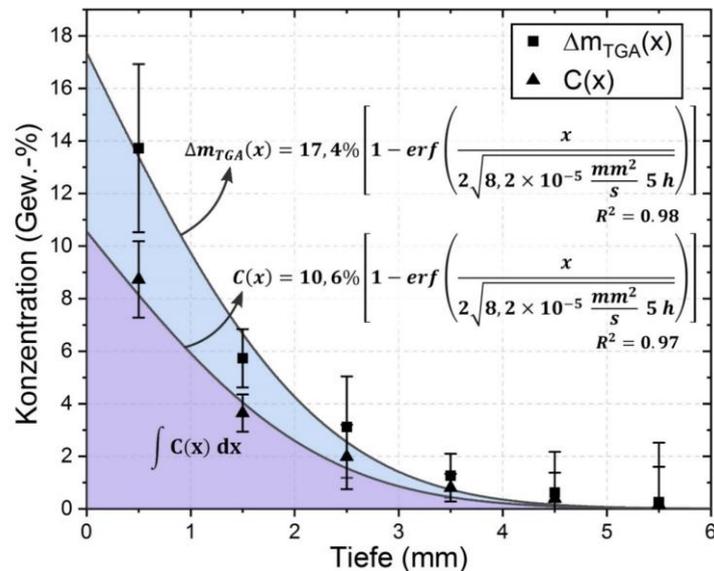
Da die getesteten Messmethoden keine übereinstimmenden Ergebnisse geliefert haben, wurde der gesuchte Korrekturfaktor stattdessen aus dem qualitativen Konzentrationsprofil  $\Delta m_{TGA}(x, t)$  und der gravimetrisch bestimmten durchschnittlichen Gesamtkonzentration  $\bar{C}_{Ges}$  berechnet.<sup>1</sup> Grundsätzlich gilt nach Gleichung 55, dass  $\bar{C}_{Ges}$  gleich dem Integral des gesuchten Konzentrationsprofils  $C(x, t)$ , geteilt durch die Dicke der Probe  $d$  ist. Somit lässt sich  $\Delta m_{TGA}(x, t)$  mit dem Korrekturfaktor  $f_K$  so skalieren, dass diese Bedingung erfüllt ist:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{Ges} &= f_K \frac{\int_0^d \Delta m_{TGA}(x) dx}{d} = f_K \frac{\int_0^d C_S \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] dx}{d} \\ &= -C_S f_K \left[ \frac{2\sqrt{Dt} \left( e^{-\frac{d^2}{4Dt}} - 1 \right)}{d\sqrt{\pi}} + \operatorname{erf}\left(\frac{d}{2\sqrt{Dt}}\right) + 1 \right] \end{aligned} \quad (56)$$

$\bar{C}_{Ges}$	Gravimetrisch bestimmte durchschnittliche Gesamtkonzentration in Probe	$C(x)$	Konzentrationsprofil über Probenquerschnitt
$d$	Probendicke	$C_S$	Oberflächenkonzentration
$D$	Diffusionskoeffizient	$t$	Dauer der Isocyanat-Exposition

<sup>1</sup> Die Masseänderung durch Isocyanat-Absorption gilt als verlässliche Messgröße, da sie sehr gut reproduzierbar ist und potentielle Fehlerquellen bekannt bzw. verhältnismäßig gut kontrollierbar sind.

Hierzu wurden die Messergebnisse mit Hilfe der Software *OriginPro2020* mit dem häufig verwendeten Modell nach CRANK (siehe Gleichung 15) für die Randbedingung  $C(0, t) = konst.$  gefittet. Hierdurch lassen sich die unbekannt Parameter  $D$  und  $C_S$  bestimmen. Die resultierende Regressionsfunktion ist in Abbildung 54 gezeigt. Gleichung 56 lässt sich nun nach  $f_K$  umstellen und mit den aus der Regression approximierten Werten lösen.<sup>1</sup> Das Ergebnis ist  $f_K = 0,636$ . Nach Gleichung 52 wird aus dem *qualitativen* Konzentrationsprofil  $\Delta m_{TGA}(x, t)$ , wie in Abbildung 54 gezeigt, ein *quantitatives* Konzentrationsprofil  $C(x, t)$ .



**Abbildung 54:** Restmasse-Differenzen  $\Delta m_{TGA}(x)$  aus TGA-Messungen von SE42 (7 Messungen pro Versuchspunkt) und korrigierte (mit  $f_K$  skalierte) MDI/PH-Konzentrationen  $C(x)$  über der Tiefe (Abstand zur Probenoberfläche) nach 5 h MDI-Iso-Exposition mit Regressionsen nach CRANK (Gleichung 15). Der exakte durchschnittliche Probendurchmesser der verwendeten Proben betrug  $d = (9,71 \pm 0,55)$  mm [WVWK+21].

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurde mit dem gleichen Modell nach CRANK auch  $C(x)$  gefittet, integriert und durch die Dicke der Probe geteilt. Das Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit  $\bar{C}_{Ges}$ :

$$\frac{1}{d} \int_0^d C(x) dx = 1,462 \text{ Gew.-%} \approx \bar{C}_{Ges}(5h) = 1,518 \text{ Gew.-%} \quad (57)$$

Der Ordinatenabschnitt des korrigierten Konzentrationsprofils  $C(0)$  – d. h. die tatsächliche MDI/PH-Oberflächenkonzentration der SE42-Probe nach 5 h MDI-Iso-Exposition – beträgt 10,56 Gew.-%. Diese Oberflächenkonzentration ist etwa doppelt so hoch wie die, die mittels XPS bestimmt wurde. Wie bereits beschrieben, lässt sich dies vermutlich auf die geringe Informationstiefe des XPS von ca. 5 nm zurückführen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle orts aufgelösten MDI/PH Konzentrationen mit Hilfe der TGA gemessen und, wie beschrieben, mit  $f_K$  korrigiert. Im Folgenden werden die Konzentrationen in  $g/cm^3$  statt in Gew.-% angegeben.

$$C^V(x, t) = C^M(x, t) / (100 \rho_{SE}) \quad (58)$$

$C^V$  Volumenkonzentration ( $g/cm^3$ )       $C^M$  Massekonzentration (Gew.-%)       $\rho_{SE}$  Dichte des Silikons ( $g/cm^3$ )

<sup>1</sup> Hier ist zu beachten, dass es sich an dieser Stelle bei  $D$  und  $C_S$  lediglich um Regressionsparameter handelt, die nur unter der Prämisse einer konstanten Oberflächenkonzentration gelten. Wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt werden wird, ist dies jedoch nicht der Fall.

## 4.4 Modellierung der Diffusion

Große Teile dieses Kapitels basieren auf oder sind direkte Übersetzungen der Veröffentlichung *Modelling Anomalous Bulk Diffusion of Methylene Diphenyl Diisocyanate in Silicone Elastomer with Time-dependent Diffusion Coefficient and Surface Concentration* [WVWK+21].

In diesem Kapitel werden vier verschiedene geschlossene Lösungen der Diffusionsgleichung mit unterschiedlichen physikalischen Implikationen vorgestellt, um das experimentell ermittelte Konzentrationsprofil zu modellieren. Die Konzentration  $C$  (von hier an in der Einheit  $\text{g/cm}^3$ ), die durch die Diffusionsgleichung beschrieben wird, und die mit der im letzten Kapitel beschriebenen Methode gemessen wird, bezieht sich sowohl auf MDI als auch auf PH. Es wird somit im Folgenden nicht zwischen den beiden Stoffen differenziert.

Die Diffusionsgleichung ist eine partielle Differentialgleichung, die für  $C(x, t)$  mittels der Laplace-Transformation gelöst werden kann. Die Laplace-Transformation einer Funktion  $f(t)$  ist für alle reellen Zahlen  $t \geq 0$  wie folgt definiert:

$$\mathcal{L}_t\{f\}(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad \text{mit } s \in \mathbb{C}, \Re(s) > 0 \quad (59)$$

Die Anwendung der Laplace-Transformation auf die Diffusionsgleichung eliminiert die Zeitabhängigkeit und führt zu der gewöhnlichen Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{L}_t\{C\}(s) = \frac{1}{D} \mathcal{L}_t\left\{\frac{\partial C}{\partial t}\right\}(s) = \frac{s}{D} \mathcal{L}_t\{C\}(s). \quad (60)$$

Unter Verwendung der inversen Laplace-Transformation ergibt die Lösung von Gleichung 60

$$\mathcal{L}_t\{C\}(s) = \mathcal{L}_t\{C(0, t)\}(s) e^{-x\sqrt{s/D}} \quad (61)$$

die gesuchte Lösung  $C(x, t)$ . Diese Lösungen können auch für einen zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D(t)$  verwendet werden. CRANK weist darauf hin, dass dieser Lösungsweg nur sinnvoll ist, wenn der Diffusionskoeffizient nicht auch noch von weiteren Variablen, wie etwa der Konzentration, abhängt [Cra79, S. 104]. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 dargelegt, lässt sich die Diffusionsgleichung durch die Substitution

$$T(t) = \int_0^t D(\tau) d\tau \quad (62)$$

reduzieren auf

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (63)$$

Mit Hilfe von Gleichung 62 lässt sich eine Lösung der Form  $C(x, T)$  dann in die Form  $C(x, t)$  überführen [Cra79, S. 104]. Ein Nachteil der Laplace-Transformation ist, dass es immer schwieriger wird, die Rücktransformation

$$\mathcal{L}_s^{-1}\left\{\mathcal{L}_T\{C(0, T)\}(s) \cdot e^{-x\sqrt{s/D}}\right\}(x, T) \quad (64)$$

zu handhaben, je spezifischer die Randbedingungen sind. Für die kombinierte Zeitabhängigkeit von  $C_s(t)$  und  $D(t)$  ergeben sich damit Lösungen, die in der Regel kaum anwendbar sind. Ein alternativer Ansatz basiert auf einem von MEJLBRO [SAN96] vorgestellten und bewiesenen Theorem, welches besagt, dass

$$C(x, T) = \int_0^T \frac{d}{d\tau} \varphi(\tau) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4(T-\tau)}}\right) d\tau \quad (65)$$

unter der Annahme, dass die Funktion  $T \mapsto C(0, t(T)) =: \varphi(T)$  für  $T \geq 0$  kontinuierlich, für  $T > 0$  differenzierbar und dass  $\varphi(0) = 0$  ist.  $T$  ist hier wieder die transformierte Zeitvariable, wie durch Gleichung 62 definiert, und  $\operatorname{erfc}$  ist die komplementäre Fehlerfunktion, die gegeben ist durch

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-\vartheta^2} d\vartheta. \quad (66)$$

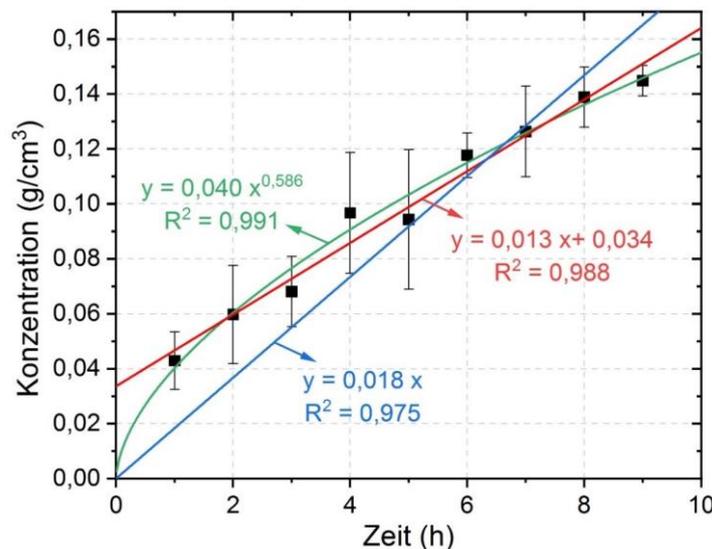
Das Integral der gesuchten Lösung  $C(x, t)$  über der  $x$ -Koordinate ergibt die Absorptionsisotherme, d. h. die Gesamtmasse des absorbierten Isocyanats pro Fläche  $M_t$  als Funktion der Zeit:

$$M_t(t) = \int_0^{\infty} C(x, t) dx \quad (67)$$

Es ist zu beachten, dass  $C(x, t)$  im Gegensatz zu Gleichung 55 hier die Einheit  $\text{g/cm}^3$  hat, sodass  $M_t$  die Einheit  $\text{mg/mm}^2$  hat.

#### 4.4.1 Diffusionsmodelle

Abbildung 55 zeigt den zeitlichen Verlauf der oberflächennahen Konzentration  $C(0,5 \text{ mm}, t)$ . Hierbei handelt es sich um eine Näherung der entsprechend höheren Konzentration  $C_S(0, t)$  in der unmittelbaren Oberfläche des Silikons. Da die Oberflächenkonzentration im vorliegenden Fall nicht konstant ist, lässt sich die im vorherigen Kapitel für die Regression verwendete Lösung der Diffusionsgleichung nach CRANK nicht für die Modellierung verwenden.



**Abbildung 55:** Approximation der Oberflächenkonzentration  $C(0,5 \text{ mm}, t)$  als Funktion der Dauer der MDI-Iso-Exposition mit verschiedenen Regressionsmodellen (7 Messungen pro Datenpunkt) [WVWK+21].

Der zeitabhängige Anstieg der Oberflächenkonzentration lässt sich durch die molekulare Phasentrennung von PH und PDMS erklären. Wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt wurde, führt die Isocyanat-Absorption zu einer signifikanten Schwellung des Silikons. Eine mögliche Erklärung für den Anstieg der Oberflächenkonzentration ist, dass die Silikonoberfläche, wie üblicherweise angenommen, unmittelbar nach Beginn der Isocyanat-Exposition mit monomerem MDI gesättigt ist, darüber hinaus jedoch zusätzlich überschüssiges MDI während der Clusterbildung immobilisiert wird, das selbst nicht zur Sättigungskonzentration beiträgt, da es nicht mehr im PDMS-Medium gelöst ist. Der y-Achsenabschnitt von  $C_S(t)$  (Abbildung 55, roter Graph) lässt sich als anfängliche

Oberflächenkonzentration von monomerem MDI interpretieren. Die anschließende Zunahme der Oberflächenkonzentration lässt sich durch die Phasentrennung bei der Clusterbildung erklären.

Um  $C(x, t)$  zu modellieren, wurden Lösungen der Diffusionsgleichung für die zeitabhängigen Randbedingungen  $C_S(t)$  und  $D(t)$  bestimmt. Alle hier beschriebenen Lösungen der Diffusionsgleichung gelten für einen unendlichen, unveränderlichen Vorrat an Isocyanat, aus dem das MDI von der Oberfläche bei  $x = 0$  unidirektional in ein semi-infinites Medium diffundiert. Die verwendete Probengeometrie kann als semi-infinit betrachtet werden, solange die Konzentration auf der Rückseite der Probe vernachlässigbar klein ist. Experimentell gilt dies nur für eine begrenzte Expositionszeit.

Obwohl der untersuchte Diffusionsvorgang sehr fallspezifisch ist, könnten die Lösungen der Diffusionsgleichung auch in anderen Forschungsbereichen relevant sein, in denen zeitabhängige Oberflächenkonzentrationen und Diffusionskoeffizienten beobachtet wurden, wie z. B. die Diffusion von Chlorid in Beton [SAN96; NBHT06; LG07], von Gasen im Erdreich [RB77], von Wasser in Quarzglas [TD99] oder von Wasser in Polyamid [CHK02].

### 1. Modell

Das erste untersuchte Modell ist eine bekannte Lösung der Diffusionsgleichung nach CRANK für eine lineare Funktion der Oberflächenkonzentration [Cra79, S. 34].

$$C(x, t) = 4 m t i^2 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right) + b \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right) + C_0 \quad (68)$$

für  $C_S(t) = m t + b$  und  $D = \text{konst.}$

$m$  Steigung der Oberflächenkonzentration       $b$  y-Achsen-Abschnitt der Oberflächenkonzentration  
 $C_0$  Ausgangskonzentration (hier  $C_0 = 0$ )

Der Term  $i^2 \operatorname{erfc}(z)$  steht für die iterative Integration der komplementären Fehlerfunktion zweiter Ordnung und ist wie folgt definiert:

$$i^2 \operatorname{erfc}(z) = \frac{1}{4} \left[ \operatorname{erfc}(z) - 2 z \left( \frac{e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - z \operatorname{erfc}(z) \right) \right] \quad (69)$$

Für die Annahme eines y-Achsenabschnitts der linearen Regression von  $b = 0$  entfällt der zweite Term der Funktion. Die Integration der Funktion nach Gleichung 67 ergibt den folgenden Ausdruck für das entsprechende Absorptionsmodell:

$$M_t(t) = \frac{8 m D t^2 + 6 b D t}{3 \sqrt{D t \pi}} \quad (70)$$

### 2. Modell

Alternativ kann die Oberflächenkonzentration auch durch eine Potenzfunktion approximiert werden (Abbildung 55, grüner Graph). Dies setzt voraus, dass die anfängliche Oberflächenkonzentration  $C_S(0) = 0$  ist, was nicht den üblichen Annahmen gängiger Diffusionsmodelle entspricht. CRANK liefert hierzu eine Lösung für die Potenzfunktion von  $C_S(t)$  nur für den sehr spezifischen Fall  $C_S(t) = a t^{0,5 n}$ , wobei  $n$  einen positiven ganzzahligen Wert hat. Die folgende Funktion ist eine Lösung der Diffusionsgleichung für beliebige Werte von  $n$ , die durch Laplace-Transformation bestimmt wurde:

$$C(x, t) = a t^n \left[ M\left(-n; 0,5; \frac{-x^2}{4 D t}\right) - \frac{x \Gamma(n+1)}{\Gamma(n+0,5)\sqrt{D t}} \cdot M\left(0,5-n; 1,5; \frac{-x^2}{4 D t}\right) \right] + C_0 \quad (71)$$

für  $C_S(t) = a t^n$  und  $D = \text{konst.}$

$n$  Exponent der Potenzregression       $M$  Kummers konfluente hypergeometrische Funktion  
 $\Gamma$  Gammafunktion

Die konfluente hypergeometrische Funktion  ${}_1F_1$ , auch bekannt als Kummers Funktion  $M$  [Kum36], ist wie folgt definiert:

$$M(a, b, z) = {}_1F_1(a, b, z) = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a(a+1)(a+2) \cdot \dots \cdot (a+k-1)}{b(b+1)(b+2) \cdot \dots \cdot (b+k-1)} \cdot \frac{z^k}{k!} \quad (72)$$

Das Integral von Gleichung 71 über das Intervall  $[0, \infty)$  kann nicht in einer geschlossenen Form angegeben werden. Stattdessen ist im Folgenden nur das unbestimmte Integral von 0 bis  $x$  angegeben, wobei  $x$  einen beliebige Wert annimmt, der groß genug ist, um den relevanten Bereich des Konzentrationsprofils abzudecken.

$$M_t(t) = a t^n \left[ x M\left(-n; 1,5; \frac{-x^2}{4 D t}\right) - \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+0,5)} \cdot \frac{2 \sqrt{D t}}{2 n + 1} \left( M\left(-0,5 - n; 0,5; \frac{-x^2}{4 D t}\right) - 1 \right) \right] \quad (73)$$

### 3. Modell

Um den zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen, der von der Zunahme des Molekulargewichts des MDI impliziert wird, wurde der Lösungsansatz von MEJLBRO nach Gleichung 78 angewandt. Der Laplace-Ansatz erwies sich als ungeeignet für die Lösung der Diffusionsgleichung unter gleichzeitiger Berücksichtigung von  $C_S(t)$  und  $D(t)$ .<sup>1</sup>

Da zu erwarten ist, dass der durchschnittliche Diffusionskoeffizient aufgrund der Polymerisation von MDI stetig abnimmt, aber definitionsgemäß immer grösser als Null ist, wird er hier durch eine Exponentialfunktion mit negativem Exponenten  $\lambda$  beschrieben, wobei der Präfaktor  $D_0$  als der initiale Diffusionskoeffizient von monomerem MDI bei  $t = 0$  interpretiert werden kann.

$$C(x, t) = \int_0^{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})} \frac{m}{D_0 - \lambda \tau} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t}) - \tau}}\right) d\tau + b \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})}}\right) + C_0 \quad (74)$$

$$\text{für } C_S(t) = m t + b \quad \text{und} \quad D(t) = D_0 e^{-\lambda t} \quad \text{und} \quad D_0, \lambda, m > 0$$

Auch hier kann der zweite Term der Funktion entfallen, wenn ein  $y$ -Achsenabschnitt der Oberflächenkonzentration von  $b = 0$  angenommen wird. Das entsprechende Absorptionsmodell ist gegeben durch

$$M_t(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})} \frac{m}{D_0 - \lambda \tau} \sqrt{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t}) - \tau} d\tau + \frac{2 b}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})} \quad (75)$$

Obwohl diese Lösung recht unhandlich wirkt, sind eine lineare Funktion für  $C_S(t)$  und eine Exponentialfunktion für  $D(t)$  wahrscheinlich die denkbar einfachste Annahme, wenn beide als zeitabhängig betrachtet werden.

### 4. Modell

Die oben erwähnte Methode nach MEJLBRO wurde erneut verwendet, um eine allgemeinere Lösung für eine Potenzfunktion mit einem  $y$ -Achsenabschnitt der Oberflächenkonzentration  $b \neq 0$  zu erhalten:

<sup>1</sup> Eine Lösung nach dem Laplace-Ansatz, die für beide Zeitabhängigkeiten eine Exponentialfunktion vorsieht, ist in Anhang 16 gezeigt.

$$C(x, t) = \int_0^{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})} \frac{a n e^{(n-1) \ln\left(-\ln\left(1-\frac{\lambda \tau}{D_0}\right)\right) \lambda^{-1}}}{D_0 - \lambda \tau} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})} - \tau}\right) d\tau$$

$$+ b \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})}}\right) + C_0 \quad (76)$$

$$\text{für } C_S(t) = a t^n + b \quad \text{und} \quad D(t) = D_0 e^{-\lambda t} \quad \text{und} \quad D_0, \lambda, a > 0$$

Wenn  $n = 1$  ist, reduziert sich diese Lösung zu Gleichung 74. Das entsprechende Absorptionsmodell ist gegeben durch

$$M_t(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})} \frac{a n \left(-\frac{1}{\lambda} \ln\left(1 - \frac{\lambda}{D_0} \tau\right)\right)^{n-1}}{D_0 - \lambda \tau} \sqrt{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t}) - \tau} d\tau$$

$$+ \frac{2 b}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_0}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})} \quad (77)$$

#### 4.4.2 Fitting der experimentellen Daten

Die Konzentration  $C$ , die durch die Diffusionsgleichung beschrieben und mit der in Kapitel 4.3 beschriebenen Methode gemessen wird, bezieht sich sowohl auf MDI als auch auf den daraus entstehenden PH. Die Diffusionsgleichung vernachlässigt die Tatsache, dass es sich um verschiedene Spezies handelt, die unterschiedlich schnell diffundieren. Der als Regressionsparameter erhaltene Diffusionskoeffizient ist daher nicht der tatsächliche Diffusionskoeffizient von MDI oder PH, sondern eine Kombination von beiden, wobei der tatsächliche Diffusionskoeffizient von PH wahrscheinlich schon nach wenigen Reaktionsschritten gegen Null geht. Um die Existenz verschiedener diffundierender Spezies zu berücksichtigen, müsste jede Spezies separat betrachtet werden. Da jedoch der mobilere MDI-Anteil experimentell nicht von dem weniger mobilen (oder teilweise vollständig immobilisierten) PH-Anteil in räumlicher Auflösung unterschieden werden kann, muss das System als *Black Box* betrachtet und modelliert werden. Da die hier beschriebenen Diffusionsanomalien vermutlich vollständig durch die PH-Reaktion erklärbar sind, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass das monomere MDI im Grunde klassischer Fick'scher Diffusion unterliegt. Wäre die Unterscheidung von MDI und PH experimentell möglich, ließe sich die Diffusion des MDI durch eine Anpassung der DGL wie folgt beschreiben [Pir07]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k C \quad (78)$$

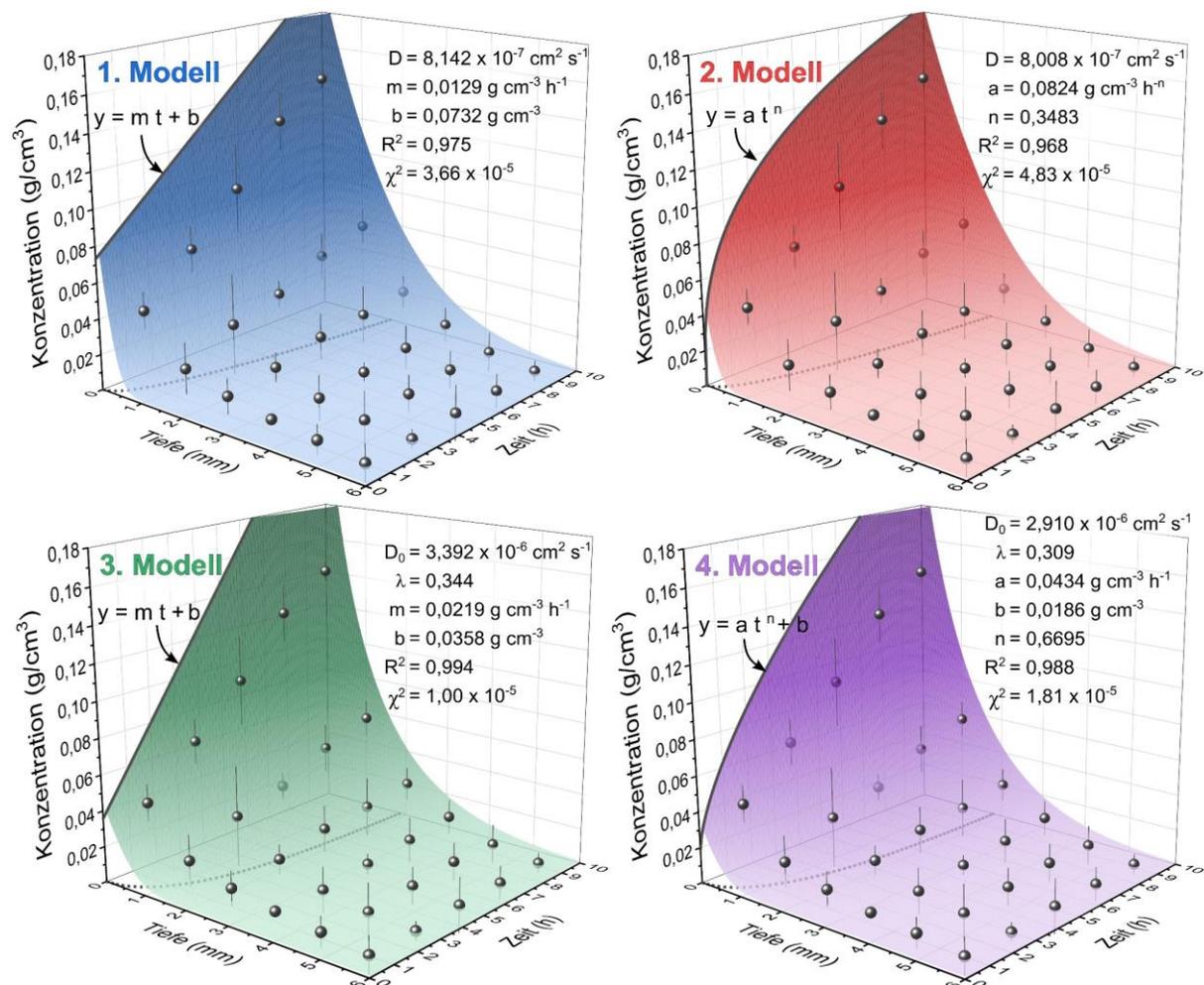
$k$  Geschwindigkeit der PH-Reaktion

Abbildung 56 zeigt alle vier Modelle, die durch nichtlineare Oberflächenapproximation mit Hilfe der Software *OriginPro 2020* auf experimentell ermittelte Konzentrationsprofile gefittet wurden. Der C-Programcode für die Implementierung des 2. Modells ist in Anhang 17 gegeben. Die Funktionsparameter der Randbedingungen  $D(t)$  und  $C_S(t)$  wurden als Fitting-Parameter von der Software bestimmt. 2D-Projektionen der 3D-Diagramme sind in Anhang 18 gezeigt. Zusätzliche Varianten vom 1. und 2. Modell für  $b = 0$ , wie in Anhang 19 gezeigt, erwiesen sich als signifikant schlechter als für  $b \neq 0$ , insbesondere für kurze Expositionszeiten.

Das 3. und 4. Modell zeigen die akkuratesten Approximationen der Messdaten mit  $R^2 = 0.994$  und  $R^2 = 0.988$  und untermauern damit die vermutete Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten,

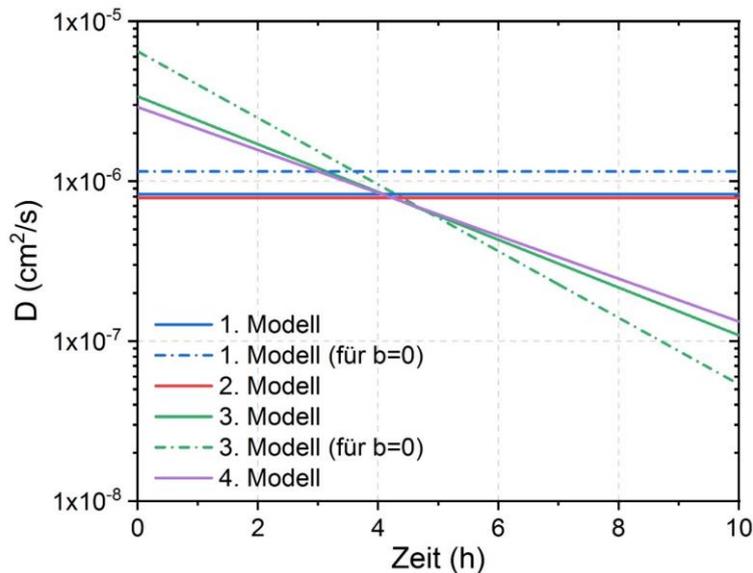
die von der Polymerisation des MDI impliziert wird. Diese Modelle zeigen insbesondere bei kurzen Diffusionszeiten von bis zu 3 h eine sehr zufriedenstellende Approximation der Messdaten (am besten zu sehen in Anhang 18), was wiederum auf eine initiale Oberflächenkonzentration von  $b \neq 0$  schließen lässt. Es wurde jedoch festgestellt, dass das 4. Modell so viele Parameter hat, dass die Approximation manuell angepasst werden muss, um ein physikalisch sinnvolles Resultat zu erhalten. Daraus lässt sich schließen, dass noch spezifischere Randbedingungen für die praktische Anwendung ungeeignet sind.

Je nachdem, ob MDI oder Wasser den Engpass der PH-Reaktion darstellt, könnte der Diffusionskoeffizient möglicherweise auch von der lokalen MDI-Konzentration abhängen. Wenn eine Lösung der Diffusionsgleichung für die Randbedingung  $D(C, t)$  überhaupt möglich ist, ist fraglich, ob dies noch eine sinnvolle Bestimmung der Parameter durch bloßes Fitting der Daten erlaubt. Wie das 4. Modell gezeigt hat, ist die Einführung zusätzlicher Parameter mathematisch zwar möglich, das Fitting liefert jedoch ohne weitere Annahmen oder experimentelle Daten keine aussagekräftigen Informationen mehr über das System.



**Abbildung 56:** 3D-Diagramme der experimentell ermittelten Konzentrationsdaten (jedes Diagramm zeigt den gleichen Datensatz mit 7 TGA-Messungen pro Datenpunkt) aufgetragen über Schnitttiefe und Dauer der Isocyanat-Exposition. Farbige 3D-Graphen zeigen die Approximationen der jeweiligen Modelle mit den dazugehörigen Modellparametern im Diagramm. Die gestrichelten Graphen zeigen die Diffusionslänge  $L_D$  gemäß Gleichung 79. Die ersten beiden Modelle sind in Anhang 19 auch für  $b = 0$  dargestellt [VWVK+21].

Abbildung 57 zeigt einen Vergleich der durch das Fitting bestimmten Diffusionskoeffizienten als Funktion der Zeit. Während die beiden ersten Modelle einen konstanten Diffusionskoeffizienten in einem engen Bereich zwischen  $8 \times 10^{-7}$  und  $8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  ergeben, gehen die Diffusionskoeffizienten im 3. und 4. Modell gegen Null. Der initiale Diffusionskoeffizient  $D_0$  kann als Diffusionskoeffizient des monomeren MDI interpretiert werden, der im Bereich zwischen  $3 \times 10^{-6}$  und  $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  liegt.



**Abbildung 57:** Diffusionskoeffizienten über der Dauer der Isocyanat-Exposition, bestimmt durch Fitting des Konzentrationsprofils  $C(x, t)$ , wie in Abbildung 56 dargestellt [WVWK+21].

Interessanterweise fanden BALMER *et al.* etwas höhere Werte für den Diffusionskoeffizienten von Hexadecantriol in PDMS ( $4 \times 10^{-7}$  bis  $8 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ), das mit einem Molekulargewicht von 258,5 g/mol vergleichbar ist mit dem von MDI von 250,3 g/mol [BSSD+05]. Typischerweise wären bei ähnlichen Molekulargewichten höhere Diffusionskoeffizienten für aliphatische als für aromatische Verbindungen zu erwarten, aber angesichts der sehr unterschiedlichen Methoden und Materialien sind geringfügige Abweichungen nicht überraschend.

Für einen zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten kann die Diffusionslänge  $L_D$  als Maß für die durchschnittliche Ausbreitung der diffundierenden Substanz definiert werden als

$$L_D(t) = \sqrt{\int_0^t D(\tau) d\tau}. \quad (79)$$

Die Diffusionslänge wurde entsprechend für jedes Modell in den Diagrammen in Abbildung 54 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Diffusionslänge in den Modellen, die einen zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten annehmen, nach etwa 4 h einen Grenzwert erreicht, wenn der Diffusionskoeffizient gegen Null geht. Dies deutet darauf hin, dass das Isocyanat nicht weiter in das Silikon vordringt und lässt erwarten, dass die gesamte Absorption irgendwann zum Erliegen kommt.

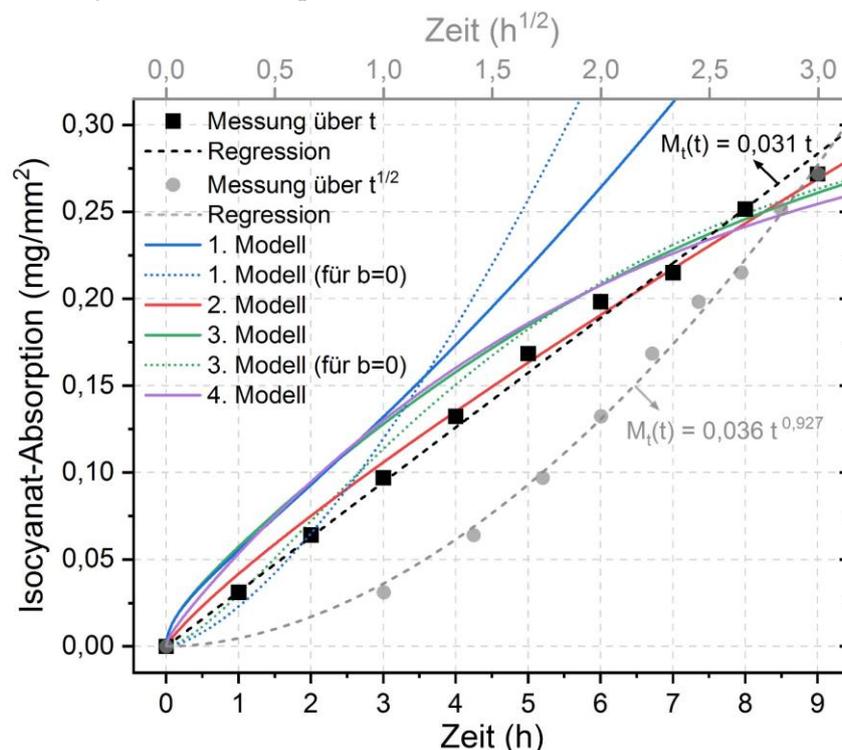
Abbildung 58 zeigt die gravimetrisch bestimmte Absorptionsisotherme  $M_t(t)$  aufgetragen über einer linear und quadratwurzel-skalierten Zeitachse. Ein linearer Anstieg der Absorptionsisotherme über einer linearen Zeitskala ist sowohl für eine zeitabhängige Oberflächenkonzentration [Cra75, S. 33] als auch für *Case II* Diffusion typisch [Cra75, S. 255]. Für jedes Modell wurde  $M_t(t)$  mit den Fitting-Parametern der Konzentrationsprofile, wie in Abbildung 56 gezeigt, aufgetragen.

Unter normalen Bedingungen, d. h. bei klassischer Fick'scher Diffusion, ist die Oberfläche sofort gesättigt, die Absorptionsrate und die Oberflächenkonzentration sind konstant und im Falle des semi-infiniten Mediums kommt die Absorption niemals zum Erliegen. Aufgrund des linearen Anstiegs der Oberflächenkonzentration sagt das 1. Modell eine Beschleunigung der MDI-Absorption bei kurzen Expositionszeiten voraus. Die Variante des 1. Modells für  $b = 0$  zeigt zunächst eine geringere Steigung und anschließend eine höhere Steigung aufgrund eines größeren Wertes von  $m$ . Ein ähnliches Verhalten wird für die Variante des 3. Modells für  $b = 0$  beobachtet. Nach etwa 4 h weicht die vom 1. Modell vorhergesagte Absorptionsisotherme signifikant von den gemessenen Daten ab.

Das 2. Modell, das eine Potenzfunktion der Oberflächenkonzentration vorgibt, liefert eine ausgezeichnete Vorhersage der gemessenen Absorptionsdaten. Die Tatsache, dass das Modell eine

anfängliche Oberflächenkonzentration von  $b = 0$  vorgibt, weicht jedoch erheblich von der konventionellen Modellvorstellung ab und entspricht wahrscheinlich bei sehr niedrigen Expositionszeiten nicht der Realität. Da in diesem Fall die Oberflächenkonzentration eine Sättigung erreicht, tritt eine Abweichung von den Modellen, die eine konstante Oberflächenkonzentration vorgeben (wie z. B. Gleichung 15), nur bei kurzen Expositionszeiten auf.

Obwohl das 3. Modell eine lineare Zunahme der Oberflächenkonzentration vorgibt, bringt die exponentielle Abnahme des Diffusionskoeffizienten die Absorption schließlich zum Erliegen. Das Modell sagt voraus, dass die Absorptionsrate nach etwa 30 h Isocyanat-Exposition gegen Null geht. Der Grund dafür ist, dass auch der durchschnittliche Diffusionskoeffizient gegen Null geht. Da in Wirklichkeit monomeres MDI, welches mit  $D_0$  diffundiert, weiterhin durch die Oberfläche in das Medium eintritt, ist es fraglich, ob der mittlere Diffusionskoeffizient tatsächlich gegen Null geht. Experimente haben jedoch gezeigt, dass sich das Isocyanat oberhalb der Probenoberfläche nach sehr langer Expositionszeit zunehmend verfestigt, was darauf hindeutet, dass der PH schließlich aus dem Silikonmedium herauswächst. Dies könnte als Bildung einer undurchlässigen Oberflächenschicht mit einer hohen PH-Konzentration interpretiert werden. In den experimentellen Untersuchungen konnte der abgeschiedene Feststoff nicht von der Probe entfernt werden ohne sie zu beschädigen, sodass gravimetrisch kein endgültiges Erliegen der Absorptionsrate bei sehr langen Expositionszeiten nachgewiesen werden konnte. Für eine maximale Expositionszeit von 10 h geben das 3. und 4. Modell sehr ähnliche Vorhersagen für die Absorption.



**Abbildung 58:** Isocyanat-Absorption pro Fläche über linear (schwarz) und quadratwurzel-skaliertes (grau) Expositionszeit. Alle Modelle wurden mit den Modellparametern geplottet, die durch die in Abbildung 56 gezeigten 3D-Oberflächen-Approximation bestimmt wurden (hier mit linearer Skalierung) [WVWK+21].

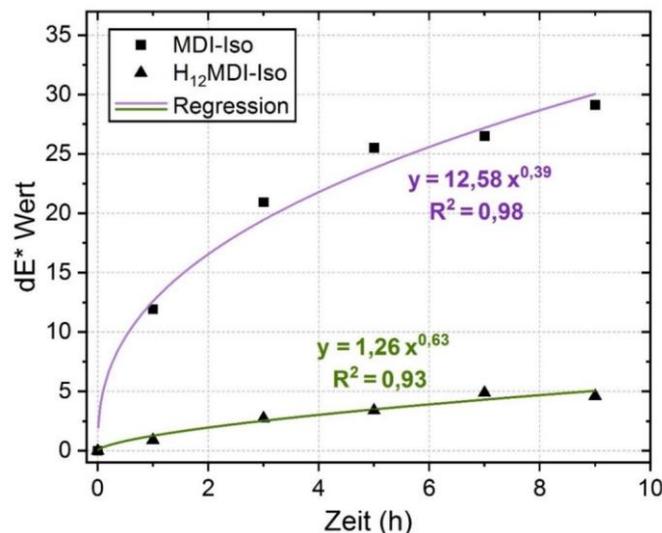
Mit Ausnahme vom 1. Modell stimmen die Vorhersagen der Modelle im Allgemeinen sehr gut mit den gemessenen Absorptionsdaten überein, wodurch die verwendete Methode der ortsaufgelösten Konzentrationsmessung durch die TGA validiert wird.

Die Isocyanat-Absorption und die Konzentrationsverteilung im Gießwerkzeug geben Aufschluss über die relative Änderung der mechanischen Materialparameter. Dieser Zusammenhang wird im folgenden Kapitel thematisiert. Ob bzw. wann die Alterung zur Beschädigung eines Gießwerkzeugs führt, lässt sich dadurch lediglich grob abschätzen. Entscheidender ist die Höhe der Entformungsspannungen, die letztendlich von der Geometrie der Werkzeugkavität diktiert wird.

## 4.5 Einfluss der Alterung auf die Materialeigenschaften

Große Teile dieses Kapitels basieren auf oder sind direkte Übersetzungen der Veröffentlichung *Effect of Isocyanate Absorption on Mechanical Properties of Silicone Elastomers in Polyurethane Vacuum Casting* [WKFM+21]. Die für dieses Kapitel verwendeten Daten sind auch in Teilen der Masterarbeit von CHRISTIAN TIEKMANN [Tie20] entnommen worden.

Die Alterung des Silikons macht sich bemerkbar anhand einer fortschreitenden Weißfärbung der Oberfläche. Abbildung 59 zeigt dies anhand des spektralphotometrisch gemessenen Farbwerts  $dE^*$  in Abhängigkeit des Alterungszustands. MDI-Iso zeigt dabei erwartungsgemäß eine stärkere Weißfärbung, da  $H_{12}$ MDI-Iso transparent ist und zu transparentem PUR bzw. auch zu transparentem PH reagiert. Dass sich dennoch eine Weißfärbung zeigt, lässt sich durch die bei der Einlagerung des  $H_{12}$ MDI entstehenden, in den HIM Bildern sichtbaren Phasengrenzen erklären, an denen das Licht aufgrund unterschiedlicher Lichtgeschwindigkeiten in den PH- und PDMS-Phasen gebrochen wird.



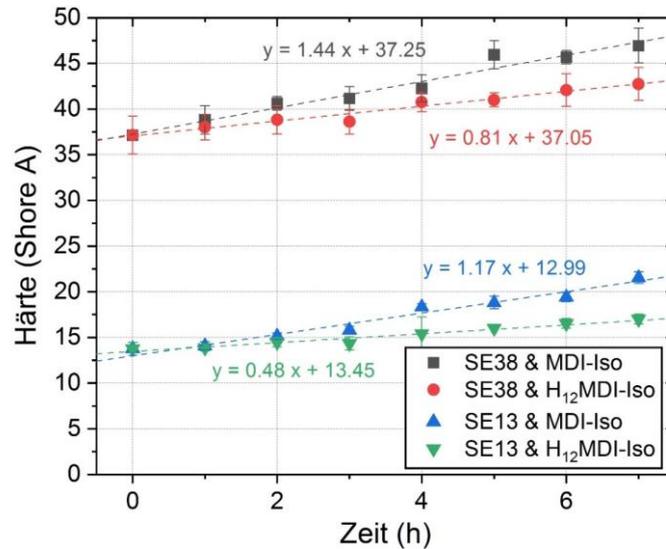
**Abbildung 59:** Änderung des dimensionslosen Farbwerts von SE42-Proben über Dauer der Isocyanat-Exposition jeweils mit MDI-Iso und  $H_{12}$ MDI-Iso. Gemessen unmittelbar nach Exposition [WFKB+20].

Deutlich wichtiger im Hinblick auf die Alterung des Silikons ist hingegen die Veränderung der mechanischen Eigenschaften aufgrund der Isocyanat-Absorption. Diese wurden anhand der Materialkennwerte Härte, E-Modul, Reißfestigkeit, Reißdehnung und komplexes Schubmodul quantifiziert. Bei der Messung dieser Kennwerte stellt die inhomogene Verteilung des Isocyanats bzw. des PH in den jeweiligen Silikon-Probekörpern eine besondere Herausforderung dar. Da das Isocyanat nur durch die Probenoberfläche absorbiert wird, sich jedoch innerhalb der relevanten Expositionsdauer nicht über dem Probenquerschnitt homogenisiert, können keine allgemeingültigen Kennwerte ermittelt werden. Die experimentell ermittelten Kennwerte sind inhärent anisotrop und richten sich nach der geometrieabhängigen Konzentrationsverteilung im Prüfkörper, die bereits in Kapitel 4.4 beschrieben wurde. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse sind somit nur im Rahmen des jeweiligen Experiments gültig und dienen hauptsächlich dem relativen Vergleich der untersuchten Materialpaarungen.

Grundsätzlich sind die PH-Cluster härter als die umgebende Silikon-Matrix<sup>1</sup>. Da PDMS ohnehin praktisch keine intermolekularen Wechselwirkungen eingeht, ist durch die Präsenz von MDI und PH zwischen den Clustern kein Weichmachereffekt auf das Silikon zu erwarten. Die Härtemessungen nach Shore A, die in Abbildung 60 zusammengefasst sind, bestätigen, dass die Härte der exponierten Silikon-Oberfläche für alle untersuchten Materialpaarungen mit der Dauer der Isocyanat-Exposition zunimmt. Darüber hinaus zeigt sich, dass der Effekt für MDI-Iso stärker ausgeprägt ist als für  $H_{12}$ MDI-Iso, was

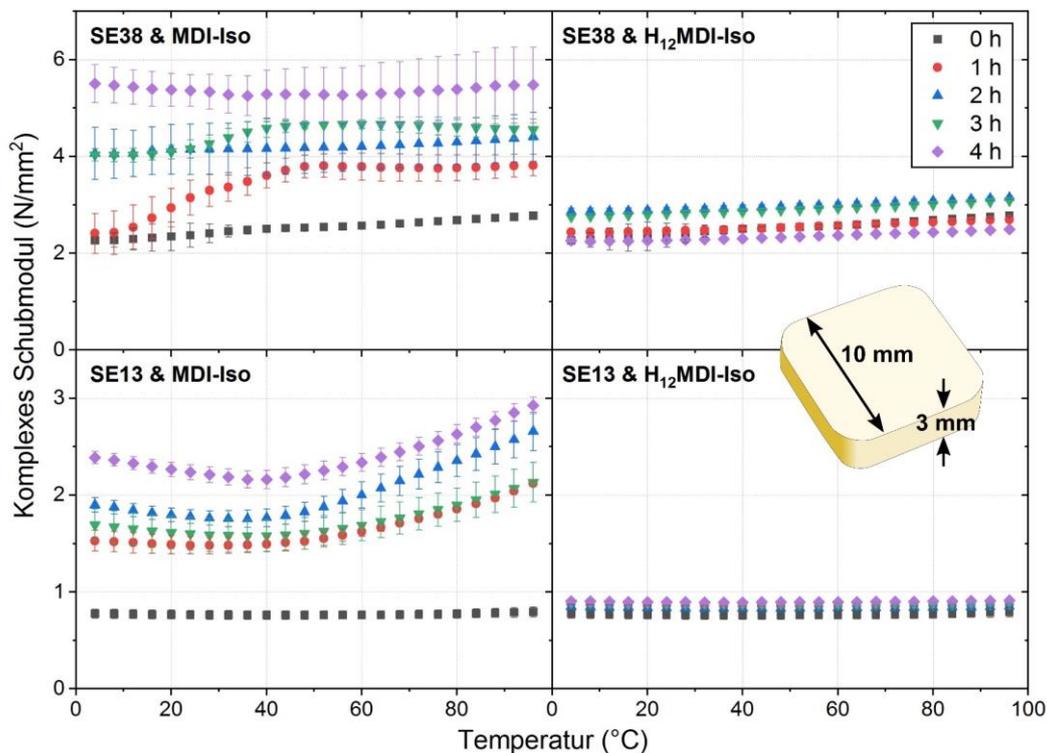
<sup>1</sup> Die aromatische Hauptkette des PH deutet auf ein starres mechanisches Verhalten und eine hohe Glasübergangstemperatur (gemessen:  $T_g > 140$  °C) hin, was sich auch im spröden Charakter der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen, *in vitro* synthetisierten PH-Referenz zeigt.

sich hinsichtlich der Werkzeugstandzeit auch mit Erfahrungswerten deckt. Grund hierfür ist vermutlich die ausgeprägtere Clusterbildung des MDI-Iso, die bereits im vorherigen Kapitel thematisiert wurde. Da sich die Clusterbildung, je nach Dauer der Isocyanat-Exposition, auf oberflächennahe Bereiche beschränkt, ist der Effekt generell verhältnismäßig schwach ausgeprägt.



**Abbildung 60:** Shore A Härte über der Dauer der Isocyanat-Exposition (je 5 Messungen auf 3 Proben pro Versuchspunkt; Experiment und Probengeometrie wie in Kapitel 3.2 beschrieben) [WKFM+21].

Weiterhin wurde mit Hilfe der DMA das komplexe Schubmodul des Silikons in Abhängigkeit der Temperatur und der Dauer der Isocyanat-Exposition gemessen. Hierfür wurde die in Abbildung 61 gezeigte Probengeometrie entwickelt, die für den Schersandwich-Probenhalter der DMA geeignet ist (siehe Kapitel 3.4.4).



**Abbildung 61:** Mittels DMA gemessener Betrag des komplexen Schubmoduls über der Temperatur für 0, 1, 2, 3 und 4 h Isocyanat-Exposition. Diagramme der SE38-Proben und der SE13-Proben haben jeweils die gleiche Skalierung, um den relativen Einfluss des Isocyanats zu verdeutlichen. Das eingefügte Bild zeigt die verwendete Probengeometrie [WKFM+21].

Die gemessene Dicke der vernetzten Proben betrug  $(3,12 \pm 0,16)$  mm mit einem gemessenen Volumen von  $(313,23 \pm 15,20)$  mm<sup>3</sup> und einer berechneten Oberfläche von 312 mm<sup>2</sup>, woraus eine

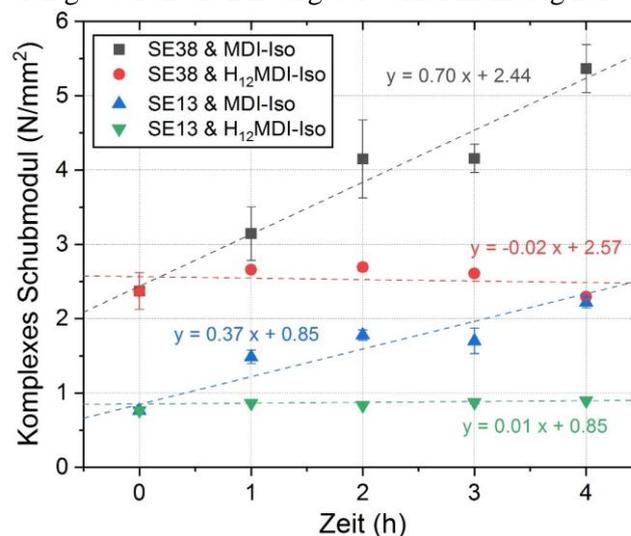
durchschnittliche spezifische Oberfläche von  $1,04 \text{ mm}^{-1}$  resultiert. Mit Hilfe der in Abbildung 28 und Abbildung 31 gezeigten Absorptionsverläufe lässt sich bei Bedarf die Dauer der Isocyanat-Exposition in eine Konzentration umrechnen. Die Proben wurden vollständig in Isocyanat eingetaucht. D. h., die Absorption erfolgt durch die gesamte Probenoberfläche:

$$\bar{C}_{\text{Ges}} = M_{\text{Iso}} t A_{\text{spez.}} \quad (80)$$

$\bar{C}_{\text{Ges}}$	Durchschnittliche Konzentration in der Probe ( $\text{g}/\text{mm}^3$ )	$M_{\text{Iso}}$	Isocyanat-Absorption pro Fläche und Zeit
$t$	Dauer der Isocyanat-Exposition	$A_{\text{spez.}}$	Spezifische Oberfläche

Die meisten DMA-Messungen in Abbildung 61 zeigen einen leichten Anstieg des komplexen Schubmoduls über der Temperatur, der wahrscheinlich auf eine Zunahme der Entropieelastizität zurückzuführen ist, die bei Elastomeren üblicherweise zu beobachten ist [ACG42; LLCA11; VT09].

Abbildung 62 zeigt einen Überblick über die DMA-Ergebnisse bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse bestätigen die bereits bekannte (aber nie quantifizierte) Abnahme der Elastizität [SBH14] durch einen linearen Anstieg des komplexen Schubmoduls mit zunehmender Dauer der MDI-Iso-Exposition. Interessant ist auch hier, dass die qualitative Änderung wesentlich vom Isocyanat und nicht vom Silikon abhängt. Während sich das MDI-Iso-kontaminierte Silikon signifikant verhärtet hat, zeigt das  $\text{H}_{12}$ MDI-Iso-kontaminierte Silikon praktisch keine Veränderung, was das Ergebnis der Härtemessungen untermauert. Hierin liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit auch die Erklärung für die aus der Praxis bekannte, deutlich höhere Werkzeugstandzeit bei der Verwendung von  $\text{H}_{12}$ MDI-basierten Gießharzen. Auch dieser Effekt lässt sich gut durch die Bildung der verhältnismäßig harten PH-Phase erklären.

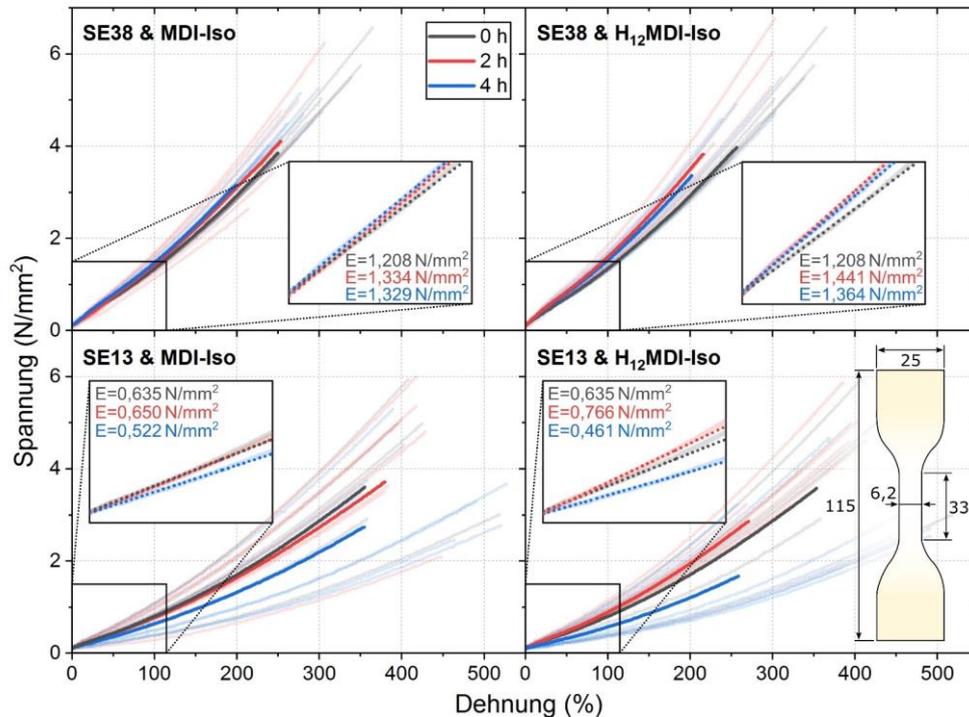


**Abbildung 62:** Mittels DMA gemessener Betrag des komplexen Schubmoduls bei  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  über der Dauer der Isocyanat-Exposition. Die Daten basieren auf den Messkurven in Abbildung 61 [WKFM+21].

Da den chemischen Mechanismen der Alterung durch  $\text{H}_{12}$ MDI-Iso in dieser Arbeit deutlich weniger Aufmerksamkeit geschenkt wurde, lassen sich dessen verhältnismäßig geringe Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Silikons hier nicht zufriedenstellend erklären. Vermutlich ist dieses Verhalten und die damit verbundene höhere Werkzeugstandzeit auf die bereits in Kapitel 4.2.1 thematisierte deutlich langsamere PH-Polymerisation zurückzuführen. Diese auch für MDI-Iso weiter zu inhibieren, könnte eine wirksame Methode sein, Alterungserscheinungen deutlich zu mindern. Dieser Ansatz wird in Kapitel 5.2 näher thematisiert.

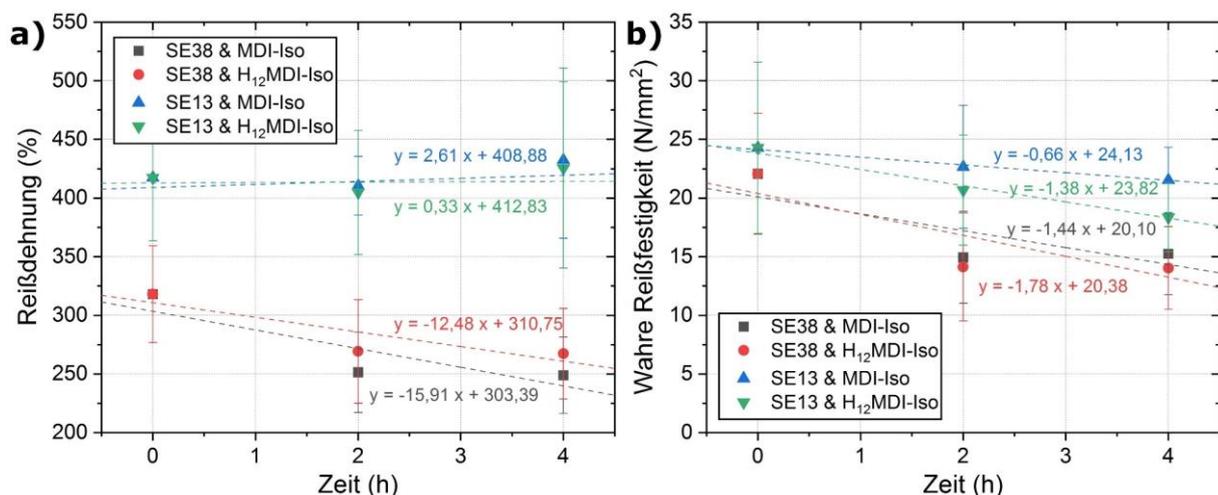
Abbildung 63 zeigt alle Messkurven der Zugprüfungen. Grundsätzlich zeigt auch nach der Isocyanat-Exposition keine der Messungen Anzeichen für eine plastische Deformation. Wie zu erwarten war, zeigt SE38 einen deutlich höheren E-Modul im Bereich geringer Dehnung und eine geringere Reißdehnung als SE13. Mit der höheren Reißdehnung geht auch eine höhere Standardabweichung einher. Die farblich hervorgehobenen Kurven sind gemittelt aus allen Kurven des jeweiligen Versuchspunkts. Obwohl der Einfluss der Isocyanat-Exposition auf den E-Modul im Allgemeinen gering ist, lässt sich bei den SE38-Proben eine Tendenz hin zu höheren, bzw. für die SE13-Proben eine Tendenz zu niedrigeren, E-

Modulen ablesen, wobei letztere aufgrund der hohen Varianz der Ergebnisse nicht signifikant ist. Ein eindeutiger Unterschied zwischen den verschiedenen Isocyanaten lässt sich hier nicht erkennen. Der geringe Einfluss der Isocyanat-Exposition auf das E-Modul lässt sich dadurch erklären, dass sich der größte Teil des Polyharnstoffs in Clustern befindet, die – wie in den letzten Kapiteln gezeigt – kaum intermolekulare Wechselwirkungen mit der PDMS-Matrix eingehen. Die elastische Deformation erfolgt somit fast ausschließlich im Silikon und nicht im PH.



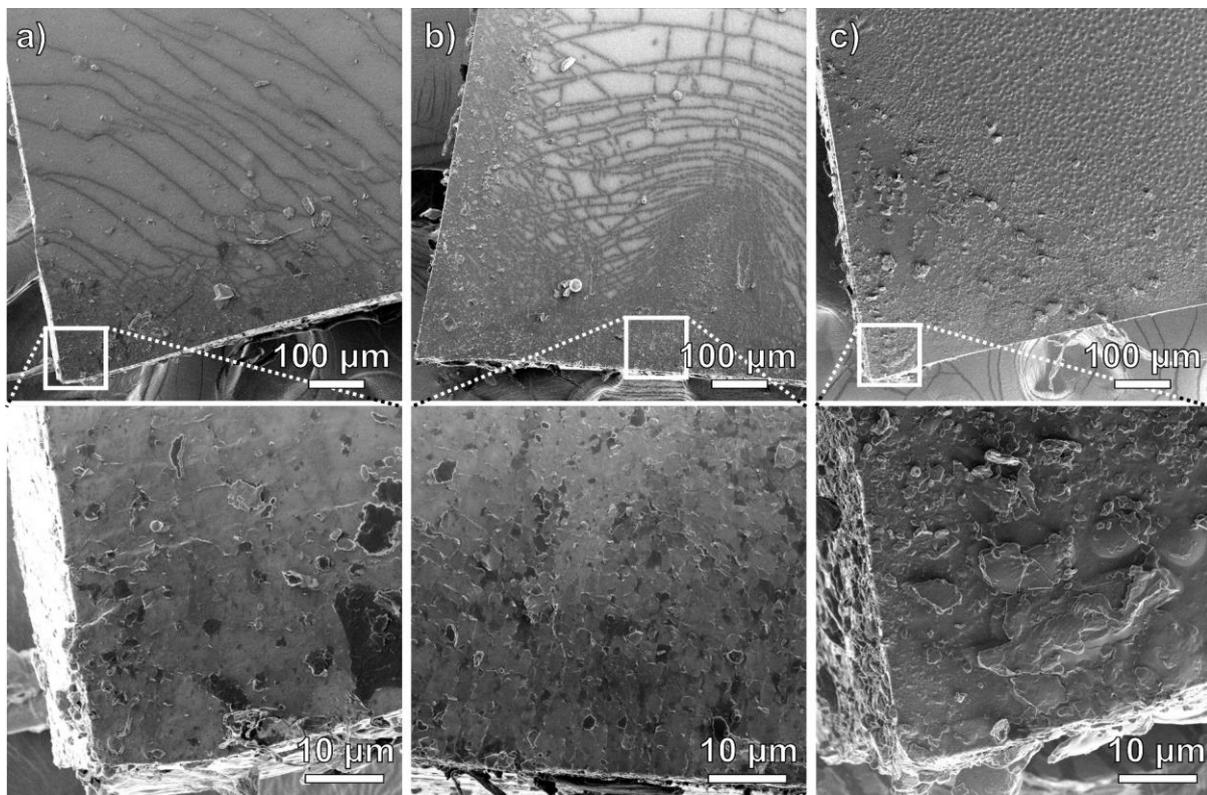
**Abbildung 63:** Mittels Zugprüfung gemessene Spannungs-Dehnungs-Diagramme nach 0, 2 und 4 h Isocyanat-Exposition mit 7 Zugstäben pro Versuchspunkt. Farblich hervorgehoben sind jeweils die aus den 7 Messkurven gemittelten Durchschnittskurven, die bis zum Riss der ersten Probe dargestellt sind. Die vergrößerten Diagrammbereiche zeigen lineare Regressionen der gemittelten Kurven bis zu einer Dehnung von 120 %, deren Steigung der Elastizitätsmodul  $E$  für diesen Bereich ist [WKFM+21].

Eine genauere Betrachtung der Reißdehnung und Reißfestigkeit zeigt hingegen eine deutliche Abnahme der Kennwerte mit steigender Isocyanat-Exposition. Eine Reduzierung der Reißfestigkeit mit fortschreitender Isocyanat-Exposition bestätigt die in Kapitel 4.2.2 (siehe Abbildung 49) entwickelte Hypothese, dass die eingebetteten PH-Cluster die Rissbildung begünstigen. Auch hier lässt sich, vermutlich aufgrund der hohen Standardabweichung, kein deutlicher Einfluss des Isocyanats erkennen.



**Abbildung 64:** Mittels Zugprüfung ermittelte Reißdehnung und wahre Reißfestigkeit (siehe Gl. 47, Kap. 3.4.4) über der Dauer der Isocyanat-Exposition. Die Daten basieren auf den Messkurven, die in Abbildung 63 gezeigt sind [WKFM+21].

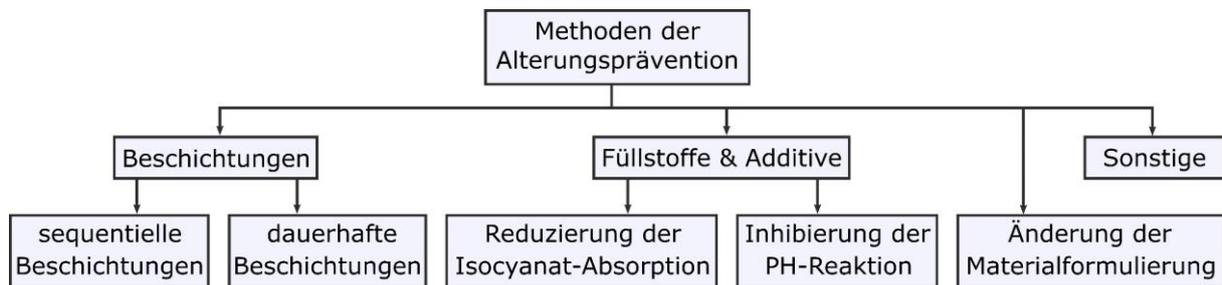
Abbildung 65 zeigt die Rissquerschnitte der Zugstäbe jeweils an der Stelle, wo der Rissursprung vermutet wurde. Es ist zu erkennen, dass im Gegensatz zur Referenz die äußeren Bereiche der Isocyanat-exponierten Zugstäbe deutlich rauer sind als die weiter von der Oberfläche entfernten Bereiche. Grundsätzlich geht man davon aus, dass bei Elastomeren eine höhere Oberflächenrauheit auf dem Rissquerschnitt aus der Überschneidung des sich ausbreitenden Risses mit wachsenden Hohlräumen resultiert [TBDT00]. Während bei der MDI-Iso-exponierten Probe nur die oberflächennahen Bereiche rau erscheinen, zeigt die H<sub>12</sub>MDI-Iso-exponierte Probe auch in tieferen Bereichen deutlich sichtbare topologische Erhebungen. Hieraus lässt sich schließen, dass sich der Polyharnstoff bei MDI-Iso-Exposition aufgrund der schnelleren PH-Reaktion eher an der Oberfläche akkumuliert und bei H<sub>12</sub>MDI-Iso-Exposition auch noch in tieferen Bereichen vorzufinden ist. In der Fraktographie von Abbildung 65a und b lassen sich darüber hinaus konzentrische Linien, ähnlich zu Rastlinien, bis zum Ursprung des Risses am Rand des Probenquerschnitts zurückverfolgen. Diese Linien sind ausschließlich auf weitgehend homogenen Bereichen der Oberfläche zu sehen und deuten auf eine diskontinuierliche Rissausbreitung hin [SYK85]. Abbildung 65c lässt hingegen eher auf einen großflächig homogenen Restbruch schließen.



**Abbildung 65:** HIM-Bilder von den Querschnitten der Zugstäbe, die die Bereiche des Initialrisses zeigen: (a) SE38-Referenz, (b) SE38 nach 4 h MDI-Iso-Exposition und (c) SE38 nach 4 h H<sub>12</sub>MDI-Iso-Exposition [WKFM+21].

## 5 Prävention der Alterung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Methoden zur partiellen oder vollständigen Prävention der Alterung von Silikon-Gießwerkzeugen untersucht, die in diesem Kapitel näher erläutert werden. Es ist zu beachten, dass die Alterung hierbei nicht gleichzusetzen ist mit der Absorption des Isocyanats. Mit der Alterung ist stets die unerwünschte Änderung relevanter Materialeigenschaften gemeint. Zur Alterungsprävention zählen somit auch Methoden, die nicht das Ziel haben, die Absorption des Isocyanats zu reduzieren oder zu unterbinden. Abbildung 66 zeigt einen Überblick über die verschiedenen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit erwogen und mehr oder weniger tiefgehend untersucht wurden. Viele dieser Methoden bergen großes Potential für zukünftige Forschung, das weit über die hier vorgestellten experimentellen Untersuchungen hinausgeht. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen für jeden methodischen Ansatz die wesentlichen Herausforderungen und möglichen Lösungswege auf.



**Abbildung 66:** Überblick über Methoden der Alterungsprävention.

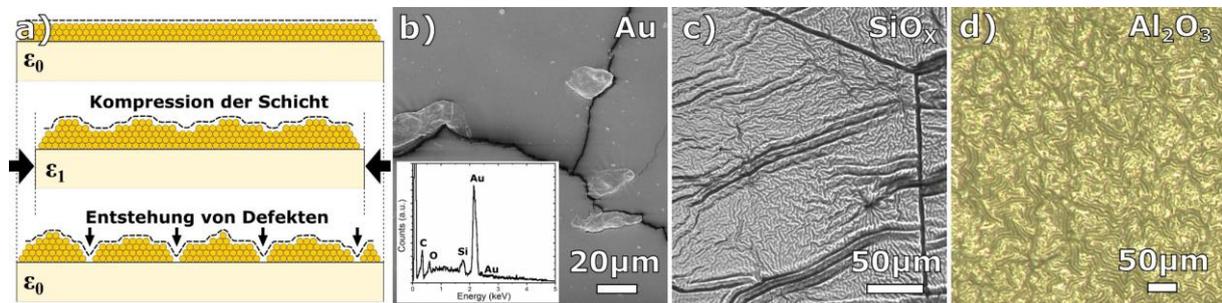
Das Ziel einer Beschichtung des Silikons ist eine Diffusionsbarriere, die die Absorption des Isocyanats stark reduziert oder gar vollständig unterbindet. Bei Einsatz von Füllstoffen und Additiven für das Silikon wird hingegen nicht der Versuch unternommen, die Absorption des Isocyanats vollständig zu unterbinden, sondern sie entweder zu reduzieren oder ihre negativen Auswirkungen auf die makroskopischen Eigenschaften des Silikons zu mindern, indem die Polymerisation des Isocyanats zu PH inhibiert wird. Zu den *sonstigen* Methoden zählen etwa die Regeneration der Werkzeuge mit Lösungsmitteln, eine partielle Vorvernetzung des Gießharzes, eine dauerhafte Trockenlagerung oder der Einsatz von Trennmitteln. Diese sind in vorherigen Kapiteln (z. B. Kapitel 2.1.5) und anderswo näher ausgeführt [SBBH15; SBH14; SBHB+15]. Die Einflüsse der Materialformulierung von Silikon und Gießharz wurden in den vorherigen Kapiteln detailliert dargelegt, weshalb dieses Thema in diesem Kapitel nicht erneut aufgegriffen wird. Da die Alterungsbeständigkeit des Silikons nur eine von vielen Anforderungen ist, die an die verwendeten Materialien gestellt werden, ist grundsätzlich fraglich, ob und inwieweit Materialhersteller und Anwender gewillt sind, die Materialformulierungen zu ändern, um die Werkzeugstandzeit zu erhöhen.

Es ist wichtig festzuhalten, dass die Anzahl erzielbarer Abgüsse bis zum Versagen des Werkzeugs zwar aus Gründen des Marketings gerne herangezogen wird, jedoch alleine keine verlässliche Aussage über die Anwendbarkeit, Wirtschaftlichkeit oder Bauteilqualität zulässt. Dieses Kapitel versucht die vorgestellten Lösungsansätze kritisch und differenziert auch nach diesen Kriterien zu bewerten.

### 5.1 Beschichtungen

Die Beschichtung von Silikon-Gießwerkzeugen stellt sich in vielerlei Hinsicht als problematisch heraus. Das beim Vakuumgießen eingesetzte PDMS weist eine sehr geringe Oberflächenenergie auf (siehe Abbildung 39), da die Methylgruppen des PDMS kaum intermolekulare Bindungen eingehen, was die Haftung einer etwaigen Beschichtung signifikant erschwert. An der Oberfläche desorbierendes Silikonöl oder volatile Siloxane kommen insbesondere bei selbsttrennenden Silikonen erschwerend hinzu. Für eine möglichst gute Haftung empfiehlt sich somit, bereits bei der Materialauswahl auf einen möglichst geringen Anteil niedermolekularer Bestandteile zu achten. Eine weitere Herausforderung besteht darin,

dass das Silikon spätestens bei der Bauteilentformung teils stark deformiert wird. Unterschiedliche mechanische Eigenschaften von Beschichtung und Silikon können deshalb auch zu Haftungsproblemen beitragen. Abbildung 67 verdeutlicht diese Problematik am Beispiel von Beschichtungen, die mittels Sputtermethode oder Atomlagenabscheidung (engl. *atomic layer deposition*, ALD) erzeugt wurden.



**Abbildung 67:** (a) Schematische Darstellung der Entstehung von Defekten in einer Sputter-Beschichtung bei der Kompression des Silikons; (b) REM-Bild einer Gold-Sputter-Beschichtung (15 nm) auf SE42 mit EDX-Spektrum, welches mit einer Informationstiefe von mehreren Mikrometern die Bestandteile des PDMS durch die Goldschicht hindurch zeigt; (c) Lichtmikroskop-Bilder einer Siliziumoxid ( $\text{SiO}_x$ )-Sputter-Beschichtung (50 nm) und (d) einer Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-ALD-Beschichtung (50 nm) auf Silikon.

Selbst kleinste Kompressions- oder Deformationsbewegungen des Silikons führen dazu, dass Beschichtungen mit geringem Rückstellvermögen, d. h. geringen kohäsiven Kräften, Falten werfen oder gar reißen. Beschichtungen aus reinen Metallen, wie etwa eine Gold-Sputter-Beschichtung, weisen ausschließlich metallische Bindungen auf, die verhältnismäßig schwach sind und zu einer überwiegend plastischen Deformation führen. Es hat sich gezeigt, dass in Sputter-Beschichtungen mit reinen Metallen bereits durch geringe thermische Deformation Risse entstehen (siehe Anhang 10). Da für die Abbildung einer elektrisch isolierenden Oberfläche mittels REM aufgrund von Aufladungseffekten eine elektrisch leitfähige Metall-Beschichtung notwendig ist, wurden in dieser Arbeit fast alle Mikroskop-Bilder mit Hilfe des HIM aufgenommen.

Metalloxidschichten, wie sie beispielsweise durch Sputtern oder ALD abgeschieden werden können, weisen aufgrund der meist ionischen oder stark polaren Bindungen i. d. R. stärkere Kohäsionskräfte auf. Wie Abbildung 67c und d zeigen, neigen die Metalloxid-Schichten zwar weniger zur Rissbildung, jedoch führen die großen Unterschiede zwischen den E-Modulen der Beschichtung und des Silikons zur Faltenbildung. Hierdurch werden die Kontaktfläche bzw. die Anzahl intermolekularer Bindungen reduziert und dadurch die Haftung der Beschichtung auf dem Silikon vermindert. Keine der in dieser Arbeit getesteten anorganischen Beschichtungen (Sputter: Au, Au/Pt,  $\text{SiO}_x$ ; ALD:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) zeigte vielversprechende Resultate hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und/oder der Barrierewirkung gegenüber den Isocyanaten MDI-Iso und  $\text{H}_{12}\text{MDI-Iso}$ .<sup>1</sup>

Neben der Haftung zwischen Silikon und Beschichtung besteht eine weitere wesentliche Herausforderung darin, dass eine dauerhafte Beschichtung zwar am Silikon, jedoch nicht am vernetzenden Gießharz haften darf. Andernfalls ließe sich das Bauteil nicht entformen. Eine potentielle, dauerhafte Barriere-Beschichtung muss somit mindestens die folgenden Merkmale erfüllen:

- Dauerhafte, verformungsresistente Haftung zum Silikon
- Sehr geringe Permeabilität für das verwendete Isocyanat
- Keine Haftung am vernetzenden Gießharz

Hinzu kommen für eine möglichst breitgefächerte Anwendbarkeit weitere wichtige Aspekte wie u. a.

- Abdeckung von Hinterschnitten, d. h. möglichst keine gerichteten Verfahren,
- Resistenz gegen mechanische Beschädigung,

<sup>1</sup> Die genannten Beschichtungen wurden nicht im Detail, sondern nur im Rahmen von Voruntersuchungen jeweils einmal getestet. Beim ALD-Verfahren hatten sich zu hohe Prozess-Temperaturen teilweise als problematisch herausgestellt. Eine stark erhöhte Masseabnahme in der TGA legte einen partiellen molekularen Abbau nahe.

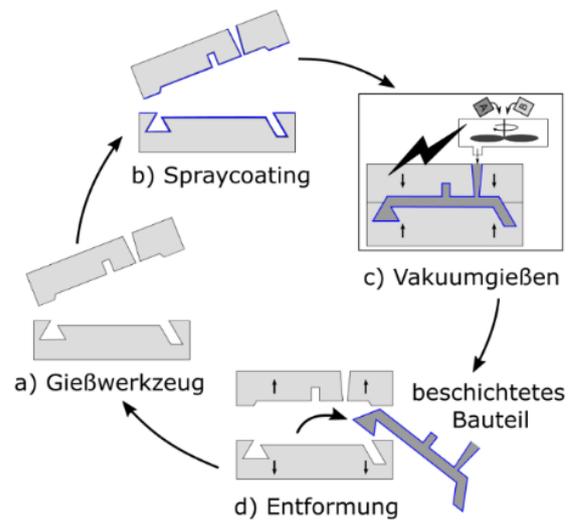
- geringe Schichtdicke, um die Abformgenauigkeit nicht zu beeinträchtigen,
- Erhalt der Silikoneigenschaften,
- kurzzeitige Wärmebeständigkeit bis ~100 °C,
- Anwendbarkeit für große Werkzeuge (*Upscaling*),
- und geringe Kosten.

Darüber hinaus ist es essenziell wichtig, dass eine etwaige Beschichtung vollständig geschlossen und homogen ist, da ein Gießwerkzeug nur so viele Gießzyklen erzielt wie seine empfindlichste Stelle.

### 5.1.1 Sequentielle Beschichtungen

Die für dieses Kapitel verwendeten Daten sind in Teilen den Bachelorarbeiten von RICHARD PETKAU [Pet19] und IGOR KAUFMANN [Kau18] entnommen worden.

Das Konzept sequentieller Beschichtungen besteht darin, während der Vernetzung des PUR die Diffusion des Isocyanats in das Silikon zu verhindern, dabei mit dem Bauteil zu verschmelzen und dann bei der Entformung als Beschichtung der Bauteiloberfläche mitentformt zu werden. Diese Herangehensweise umgeht zwei wesentliche Herausforderungen einer dauerhaften Beschichtung: zum einen die Haftung zwischen Werkzeug und Beschichtung und zum anderen die Haftung zwischen Beschichtung und Urmodell. Es handelt sich hierbei somit um eine wesentlich einfachere technische Lösung als eine dauerhafte Beschichtung. Die Kehrseite ist, dass diese Methode, wie in Abbildung 68 dargestellt, erfordert, nach jedem Gießzyklus eine neue Beschichtung aufzutragen. Um dabei gleichzeitig wirtschaftlich produzieren zu können, muss die Opferschicht schnell, reproduzierbar und großflächig auftragbar sein. Die hier vorgestellte Methode sieht vor, eine auf einem volatilen Lösungsmittel basierende Polymerlösung, beispielsweise per Spraycoating (ähnlich einem Trennmittel), auf die Werkzeugoberfläche aufzusprühen. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist (ggf. durch Vakuum oder Wärme beschleunigt), bleibt eine homogene Polymerbeschichtung auf dem Werkzeug zurück, die alle Werkzeugbereiche bedeckt, die im Anschluss mit dem Gießharz in Kontakt kommen. Die Beschichtung haftet dabei am vernetzten Bauteil, jedoch nicht an der Werkzeugoberfläche.



**Abbildung 68:** Schematische Darstellung eines Gießzyklus beim Vakuumgießen mit einer nach jedem Zyklus erneut aufzutragenden Beschichtung.

Ziel der hier präsentierten Experimente ist nicht nur, die Werkzeugstandzeit durch das Aufbringen einer Beschichtung zu erhöhen, sondern auch potentiell geeignete Polymere mit einer hohen Sperrwirkung bzw. geringen Permeabilität gegenüber dem verwendeten Isocyanat für ein dauerhaftes Beschichtungssystem zu identifizieren. Die Identifikation vielversprechender Basis-Polymere dient letztlich nur als Ausgangspunkt für eine gezielte Materialentwicklung im Rahmen zukünftiger Forschungsarbeiten.

Aus einer breiten Vielfalt an amorphen Polymeren wurden in Löslichkeits- und Beschichtungsexperimenten 8 Polymere ausgewählt, mit denen sich eine geschlossene, homogene Beschichtung auf dem Silikon SE42 erzeugen ließ. Poly(acrylnitril-butadien-styrol) (ABS), Poly(acrylnitril-co-acrylat-co-styrol) (ASA), Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH), Poly( $\epsilon$ -caprolactam-co-hexamethylenadipindiamid-co-diamindicyclohexamethylen) (PCHD), Poly(vinylpyrrolidon) (PVP), Poly(methyl-2-methylpropenoat) (PMMA), Poly(1-chlorethylen) (PVC)

und Poly(acrylnitril-co-styrol) (SAN) wurden auf ihre Sperrwirkung gegenüber MDI-Iso untersucht.<sup>1</sup> Hierzu wurde eine experimentelle Methode zur Messung der Isocyanat-Permeabilität entwickelt. Diese Methode und die Ergebnisse der Permeationsexperimente werden im Folgenden beschrieben.

### 5.1.1.1 Präparation der Beschichtungen

Für alle hier beschriebenen Experimente wurden das Silikon SE42 und das Isocyanat MDI-Iso verwendet. In Tabelle 5 sind alle getesteten Polymerlösungen zusammen mit den in Vorexperimenten ermittelten Lösungsmitteln, Polymerkonzentrationen und passenden Substratvorbehandlungen aufgeführt. Die entsprechenden Strukturformeln sind Anhang 20 zu entnehmen.

**Tabelle 5:** Polymere, Lösungsmittel, Polymerkonzentrationen und Vorbehandlungsmethoden.

Abk.	Polymer	Lösungsmittel	Polymer-anteil (Gew.-%)	Vorbehandlung
ABS	Poly(acrylnitril-butadien-styrol)	Aceton	10	IL+AP
ASA	Poly(acrylnitril-co-acrylat-co-styrol)	Aceton	10	IL+AP
EVOH <sup>a</sup>	Poly(ethylen-co-vinylalkohol)	DMSO/Aceton 7:3	7	IL+SP+AP
PCHD	Poly( $\epsilon$ -caprolactam-co-diamindicyclohexamethylen)	Ethanol	5	IL
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)	DMSO/Aceton 1:9	7	IL+SP+AP
PMMA	Poly(methyl-2-methylpropenoat)	Acetone	10	IL+PL
PVC	Poly(1-chlorethylen)	DMSO/Aceton 3:7	7	IL+SP+AP
SAN <sup>b</sup>	Poly(acrylnitril-co-styrol)	Aceton	10	IL+PL

IL = ionisierte Luft, SP = Silanprimer, AP = Atmosphärendruck-Plasmabehandlung, DMSO = Dimethylsulfoxid

<sup>a</sup> 27 mol% Ethylen; <sup>b</sup> 25 Gew.-% Acrylonitrile

Die meisten amorphen, polymeren Feststoffe haben tendenziell einen hohen polaren Anteil der Oberflächenenergie und sind somit in polaren Lösungsmitteln löslich<sup>2</sup>. Dies führt dazu, dass das Polymer einerseits am Bauteil und andererseits nicht an der Werkzeugoberfläche haftet. Problematisch hingegen ist, dass es aufgrund mangelnder Benetzung beim Auftragen des Lösungsmittels zu Fehlstellen in der Beschichtung kommen kann. Je nach verwendetem Lösungsmittel ist somit ggf. eine Oberflächenvorbehandlung erforderlich.

Alle Polymerlösungen werden mit einer Pipette auf die zylindrischen Silikon-Proben (siehe Kapitel 3.2) aufgetragen, bis die Polymerlösung an den Rändern der Probe herunterläuft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich eine homogene Polymermembran, die leicht an der PDMS-Oberfläche anhaftet. Für jedes der Polymere wurden individuelle Beschichtungsverfahren in Hinblick auf Vorbehandlung, Lösungsmittel, Trocknung, Benetzung, Schichtdicke und Konzentration entwickelt. Da DMSO mit einem Dipolmoment von 3,96 D [Hay14] das polarste der verwendeten Lösungsmittel ist, wurde zur Verbesserung der Benetzung der größtmögliche Anteil von DMSO durch Aceton substituiert. Da Aceton mit einem Dipolmoment von 2,88 D [Hay14] noch immer recht polar ist, wurden alle Silikon-Proben, die für Lösungen auf Aceton- und/oder DMSO-Basis verwendet wurden, zunächst mit einem Atmosphärendruckplasma (AP) vorbehandelt (siehe Kapitel 3.4.5).

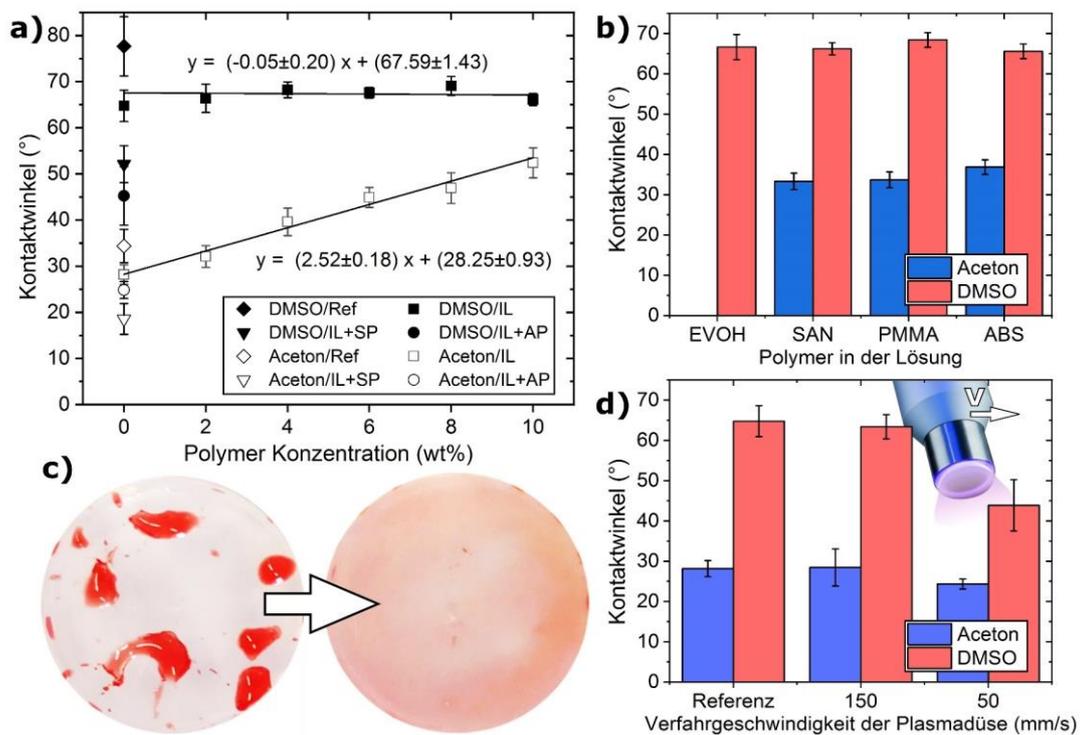
Um Fehler in den Beschichtungen durch statische Aufladungen der Silikonoberfläche zu vermeiden, wurden alle Proben zunächst für 2 min mit ionisierter Luft (IA) entladen. Es hat sich gezeigt, dass die Standardabweichung bei der Kontaktwinkelmessung durch die IA-Behandlung deutlich reduziert werden kann (siehe Abbildung 3a). Bei Membranen aus DMSO-basierten Lösungen wurden die Probenoberflächen zusätzlich für 5 min mit einem kommerziellen Silanprimer MM4 (Silikonfabrik) vorbehandelt. Der verwendete Silan-Primer besteht nach Angaben des Herstellers aus 70 - 85 %

<sup>1</sup> Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (PVDF-HFP) gelöst in reinem Aceton bildet zwar eine sehr homogene Beschichtung, kontrahiert und löst sich jedoch bei 70 °C vom Silikon, weshalb keine Permeationsmessungen durchgeführt wurden.

<sup>2</sup> Da Seitengruppen in Polymeren zu einer asymmetrischen Verteilung von Partialladungen führen und gleichzeitig den Abstand zu benachbarten Ketten erhöhen, sind polare Polymere abhängig von ihrer Taktizität tendenziell eher amorph und unpolare Polymere tendenziell eher teilkristallin (bei RT). Letztere sind bekanntlich schwerer löslich.

Hexamethyldisiloxan, 5 - 10 % Titantrabutoxid, 5 - 10 % Allyl-(Trimethoxy)silan und 5 - 10 % Tetrapropylorthosilikat. Aufgrund der relativ niedrigen Polarität des Ethanol, das ein Dipolmoment von 1,69 D [Hay14] aufweist, war keine weitere Vorbehandlung für die PCHD-Beschichtung erforderlich. Lösungen auf DMSO-Basis wurden bei 65 °C für 2 h, Lösungen auf Ethanol-Basis bei 50 °C für 10 min und Lösungen auf Aceton-Basis bei Raumtemperatur getrocknet. Es ist zu beachten, dass das Lösungsmittel auch vom Silikon absorbiert werden kann [LPW03], was ggf. beim späteren Ausgasen zu Blasen in der Beschichtung führen kann.

Die Resultate der Oberflächenbehandlung sind in Abbildung 69 dargestellt. Abbildung 69a zeigt den Einfluss der verschiedenen Oberflächenvorbehandlungsmethoden auf den Lösungsmittel-Kontaktwinkel. Die Oberflächenentladung mittels IA wurde verwendet, um statische Ladungen von der Silikon-Oberfläche zu entfernen, was häufig zu Problemen bei der Kontaktwinkelmessung aufgrund unregelmäßiger Bewegung des Tropfens führt. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass nicht nur, wie erwartet, die Standardabweichung bei der Messung reduziert wird, sondern auch der Mittelwert der Kontaktwinkelmessungen leicht abnimmt. IA wurde daher für alle Proben verwendet. Die Konzentrationen der Polymerlösungen wurden im Hinblick auf ihre jeweilige Viskosität gewählt, um die Homogenität der Membranen zu optimieren.



**Abbildung 69:** Kontaktwinkel von DMSO und Aceton auf einer unbehandelten Silikon-Oberfläche (SE42) (a) nach Vorbehandlung durch ionisierte Luft (IL), Silan-Primer (SP) und Atmosphärendruck-Plasmabehandlung (AP) und für verschiedene Polymerkonzentrationen (0-10 Gew.-% ABS) in der Lösung und (b) für verschiedene Polymere mit einer konstanten Konzentration von 3 Gew.-% in jeweils DMSO und Aceton. (c) Fotos eines vorher-/nachher-Vergleichs einer Silikon-Probe zeigen den Effekt der kombinierten Behandlung durch IL, SP und AP (50 mm/s) auf die Benetzung mit eingefärbtem DMSO. (d) Effekt der Verfahrensgeschwindigkeit der Plasmadüse (Bild der Plasmadüse, ©Plasmatrete) bei der Atmosphärendruck-Plasmabehandlung (Prozessgas: Druckluft) auf die Benetzung des Silikons mit Aceton und DMSO. Messungen wurden ca. 20 h nach der Behandlung durchgeführt. Die Messdaten sind in Teilen aus [ZMK19] entnommen.

Abbildung 69a zeigt, dass die Konzentrationen der DMSO-basierten Lösungen im Bereich zwischen 0 und 10 Gew.-% keinen Einfluss auf die Benetzung haben. Im Gegensatz dazu zeigen Lösungen auf Acetonbasis eine lineare Korrelation zwischen Kontaktwinkel und Konzentration. Daher wurde für jedes Polymer ein Kompromiss zwischen gut messbarer Schichtdicke und niedrigem Kontaktwinkel gewählt. Die getesteten Vorbehandlungsmethoden zeigen den größten Effekt für Lösungen auf DMSO-Basis, wobei der Einfluss auf die Benetzbarkeit in folgender Reihenfolge zunimmt:

AP > SP > IA > Referenz. Wie in Abbildung 69b zu sehen ist, bestimmt das Lösungsmittel die Benetzbarkeit signifikant, während das gelöste Polymer keinen signifikanten Einfluss hat.

ATR-FTIR-Spektren der unterschiedlichen Plasmabehandlungen zeigten aufgrund der großen Informationstiefe des Messverfahrens im Vergleich zur Tiefe der Oberflächenaktivierung keine messbaren Unterschiede. XPS-Messungen der behandelten Silikonoberflächen haben keine signifikanten Abweichungen vom unbehandelten Silikon gezeigt, was sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass zwischen Behandlung und Messung mehrere Tage verstrichen sind. In dieser Zeit könnten mobile Siloxanoligomere an die Probenoberfläche diffundiert und den Effekt der Behandlung negiert haben [HAGS+00; MKLP+03].<sup>1</sup> Es hat sich gezeigt, dass die Haftung der Beschichtung am Silikon signifikant höher ist, wenn die Polymerlösung unmittelbar nach der AP-Behandlung aufgetragen wird. Wie in Abbildung 69d zu sehen ist, war der Einfluss der AP-Behandlung nur bei der stärksten Behandlungsintensität nach 24 h noch messbar. Ein Kontaktwinkel von 43,9° des DMSO auf der mit einer Verfahrensgeschwindigkeit der Plasmadüse von 50 mm/s behandelten Silikon-Oberfläche hat jedoch bereits eine homogene Benetzung mit den DMSO-basierten Polymerlösungen ermöglicht. Die Wirkung der kombinierten Vorbehandlungsmethoden auf die Benetzung einer Silikon-Probe mit einer DMSO-Lösung ist in Abbildung 69c zu sehen.

### 5.1.1.2 Barriere-Eigenschaften der untersuchten Polymere

Es gibt kein genormtes Verfahren zur Messung der Permeabilität, das für den vorliegenden Fall geeignet wäre. Gründe hierfür sind etwa die Dicke der Membranen, der niedrige Diffusionskoeffizient, die Toxizität oder die mangelnde Volatilität des Isocyanats. Zur Quantifizierung der Permeabilität und damit der Barriere-Eigenschaften der Beschichtungen wird die Durchlässigkeit  $Q$  in den nachfolgend beschriebenen Experimenten wie folgt definiert:

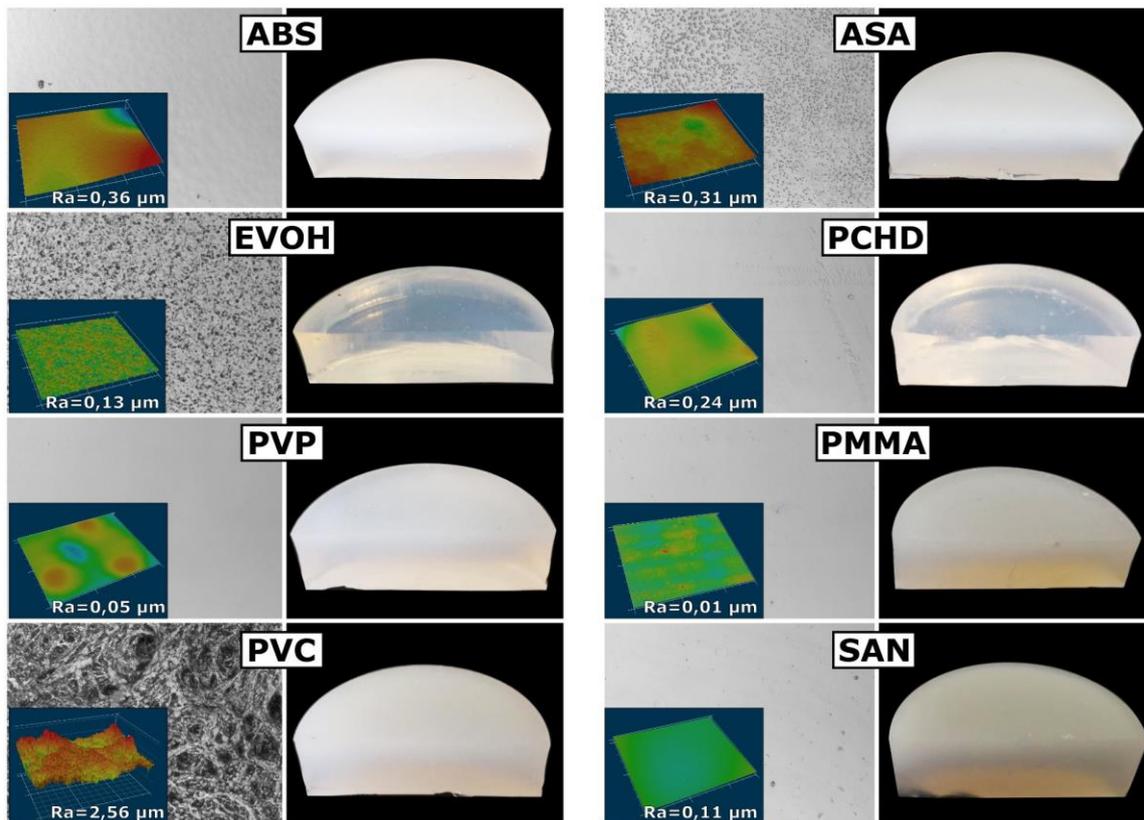
$$Q = J \cdot h = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad (81)$$

$h$	Dicke der Beschichtung	$\Delta m$	Masseänderung durch Isocyanat-Absorption
$A$	Probenoberfläche (=706,86 mm <sup>2</sup> )	$t$	Dauer der Isocyanat-Exposition (=5 h)

Somit ist die Teilchenstromdichte gleich der Durchlässigkeit pro Dicke der Beschichtung. Die beschichteten Proben wurden, wie auch bei den Diffusionsexperimenten, in einen Silikon-Dichtring eingefasst, sodass nur die Membranoberfläche dem reinen Isocyanat ausgesetzt ist. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurden die Proben zunächst getrocknet und dann für 5 h bei 70 °C dem Isocyanat ausgesetzt. Die in DIN EN ISO 6179 empfohlene Wartezeit bis zum Eintreten des stationären Zustandes wurde hier nicht berücksichtigt, weil davon auszugehen ist, dass aufgrund der zeitabhängigen Oberflächenkonzentration kein stationärer Zustand eintritt. Der Einfachheit halber wird hier deshalb nur der Mittelwert der Teilchenstromdichte während der fünfständigen Isocyanat-Exposition betrachtet.

Wie die CLSM-Bilder in Abbildung 70 zeigen, weist, mit Ausnahme von PVC, keine der Beschichtungen eine erkennbare Mikroporosität auf. Durchgehende Löcher durch die PVC-Membran, die auch nicht-diffusionsbasierte Permeation ermöglichen würden, konnten jedoch mittels CLSM nicht beobachtet werden. Aufgrund der hohen Viskosität des MDI-Iso (175 mPas bei 25 °C gemäß den Herstellerangaben) kann ohnehin davon ausgegangen werden, dass der Teilchenstrom im Wesentlichen diffusionsgetrieben ist. Beispielhafte HIM-Bilder einer PCHD-Beschichtung in Anhang 21 zeigen, dass die Oberfläche großflächig homogen ist und dass die Beschichtung dicht und lückenlos auf der Silikon-Oberfläche aufliegt. Wie in den Fotos in Abbildung 70 zu sehen ist, zeigt das anfänglich transparente Silikon eine teils starke Weißfärbung durch die Absorption von MDI (siehe Kapitel 4.5). Diese Verfärbung war auf allen Proben sichtbar, mit Ausnahme der Proben, die mit PCHD und EVOH beschichtet wurden.

<sup>1</sup> Die Zeitabhängigkeit der Plasmabehandlung sowie ihr Einfluss auf die Gaspermeation wurden von MARKOV *et al.* anhand von PDMS-Membranen untersucht [MLGM12].



**Abbildung 70:** (links) CLSM-Bilder, aufgenommen mit einer 2000-fachen nominellen Vergrößerung. Bildeinschübe zeigen die jeweiligen Topologien als Falschfarbendarstellungen der gemessenen Höhen (200 % vergrößert) sowie den flächenbezogenen Rauheitswert Ra. (rechts) Fotografien von SE42-Proben, die nach 5 h MDI-Iso-Exposition halbiert wurden (Beschichtungen wurden entfernt). Fotos aus [Pet19].

Anhang 22 zeigt die jeweiligen Rauheitswerte der Beschichtungen, die mittels CLSM für die in Abbildung 53 gezeigten Bildbereiche bestimmt wurden.

Tabelle 6 zeigt die gemessenen Teilchenstromdichten, die Dicken der Beschichtungen und die resultierenden Durchlässigkeiten. Die Teilchenstromdichte nimmt in folgender Reihenfolge ab: ASA > PVC > ABS > PMMA > SAN > PVP > EVOH > PCHD. Unter Berücksichtigung der Schichtdicke ergibt sich daraus die Durchlässigkeit. Diese nimmt in folgender Reihenfolge ab: ABS > PMMA > PVC > SAN > EVOH > ASA > PVP > PCHD. Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung ergibt sich ein durchschnittlicher relativer Fehler der Messmethode von 10,0 %, was im Vergleich mit gängigen Methoden der Permeationsmessung ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis ist [SC70].

**Tabelle 6:** MDI-Konzentration in der PDMS-Oberfläche, Teilchenstromdichte, Schichtdicke und resultierende Diffusionskoeffizienten von MDI in verschiedenen Polymeren. Schichtdicke gemessen mit amplitudensensitiver Wirbelstrommessmethode (ASEC).

Polymer	Teilchenstromdichte	Schichtdicke	Durchlässigkeit
	(mg/mm <sup>2</sup> s)	(µm)	(mg/mm s)
	$J \times 10^7$	h	$Q \times 10^7$
ABS	37,1 ± 0,5	16,9 ± 0,2	0,628 ± 0,014
ASA	38,5 ± 1,9	3,1 ± 0,3	0,117 ± 0,017
EVOH	14,7 ± 0,9	12,8 ± 1,0	0,189 ± 0,027
PCHD	9,6 ± 0,4	3,1 ± 0,5	0,030 ± 0,002
PVP	30,5 ± 1,1	2,0 ± 0,3	0,061 ± 0,010
PMMA	35,5 ± 0,7	13,8 ± 0,9	0,487 ± 0,041
PVC	38,1 ± 1,3	9,6 ± 0,7	0,367 ± 0,037
SAN	34,4 ± 0,3	6,9 ± 0,3	0,239 ± 0,013

Es ist wichtig zu beachten, dass die getesteten Beschichtungen bereits hinsichtlich der Polymerkonzentrationen, der Lösungsmittelverhältnisse und der Vorbehandlungen so ausgewählt wurden, dass sie möglichst fehlerfrei und homogen sind. Da die Schichtdicke von diesen Faktoren

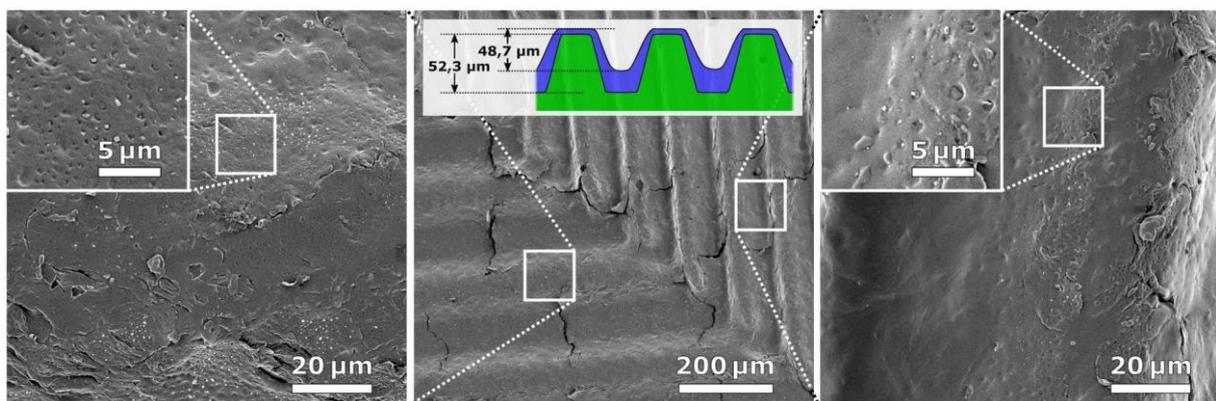
abhängt, lässt sie sich nicht beliebig einstellen. Während die Durchlässigkeit zwar Aufschluss über intrinsische Materialeigenschaften gibt, ist die gemessene Teilchenstromdichte für den Nutzen der Beschichtung im Vakuumgießen mindestens genauso relevant. Das Ethanol-lösliche PCHD zeigte hinsichtlich beider Parameter das beste Resultat. Für die Anwendung als sequenzielle Beschichtung sind volatilere Lösungsmittel wie etwa Aceton mit einer Verdunstungszahl von 2 dem Ethanol mit einer Verdunstungszahl von 8,3 tendenziell vorzuziehen, da die Verdampfung des Lösungsmittels einen Anteil der Zykluszeit ausmacht. Die Verdunstungszahl VD ist wie folgt definiert (Messung auf Filterpapier bei 25 °C und 50 %rF) [DIN09]:

$$VD = t_1/t_2 \quad (82)$$

$t_1$  Verdunstungszeit der zu prüfenden Flüssigkeit       $t_2$  Verdunstungszeit von Diethylether

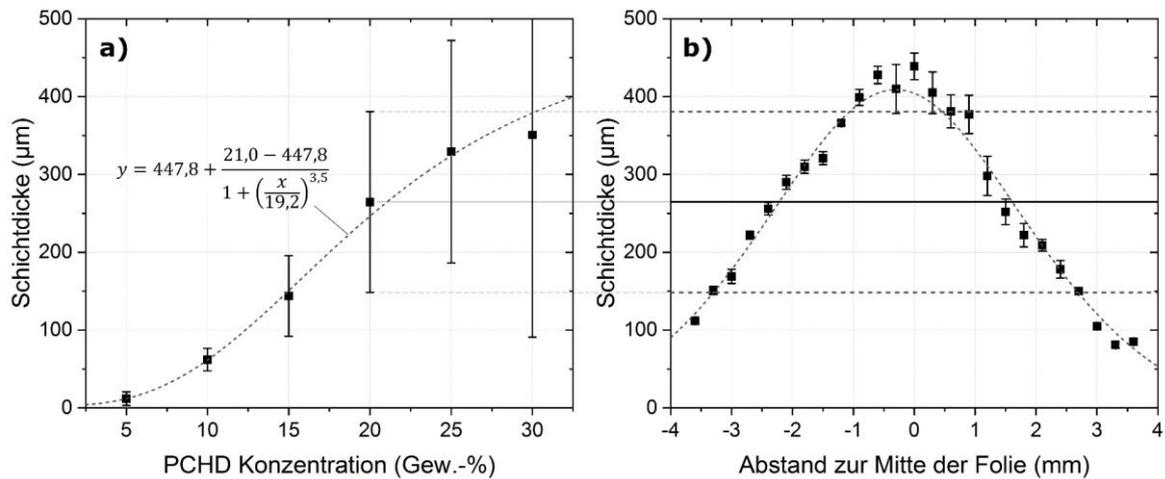
Da die PCHD-Beschichtung keiner Vorbehandlung bedarf, um eine durchgängige Benetzung zu erzielen, wurde diese in weiteren Experimenten auf ihre Anwendbarkeit im Vakuumgießen untersucht. Für die Durchlässigkeit der Beschichtung gegenüber H<sub>12</sub>MDI wurde experimentell ein Wert von (0,045±0,011) mg/(mm s) bestimmt. Die verhältnismäßig hohe Verdunstungszahl des Ethanols lässt sich durch Trocknung im Vakuum und/oder im Ofen kompensieren. Der Hersteller empfiehlt die Zugabe von bis zu 20 Gew.-% Wasser, worauf hier verzichtet wurde, um Wasserrückstände zu vermeiden, die beim Vakuumgießen zur Blasenbildung oder zur Inhibierung der PUR-Polymerisation führen können.

Abbildung 71 zeigt HIM Bilder einer PCDH-beschichteten Werkzeugkavität. Die Bilder verdeutlichen, dass Mikrostrukturen – hier ein Rillenprofil – von der Beschichtung geringfügig bedeckt werden (die durchschnittliche Profiltiefendifferenz beträgt hier 3,6 µm). Darüber hinaus sind Mikrorisse in der Beschichtung erkennbar. Ob diese nur oberflächlich (bzw. nicht durchgängig) sind und ob das relativ hochviskose Isocyanat durch diese Risse durch die Beschichtung hindurchgelangen kann, konnte nicht abschließend geklärt werden.



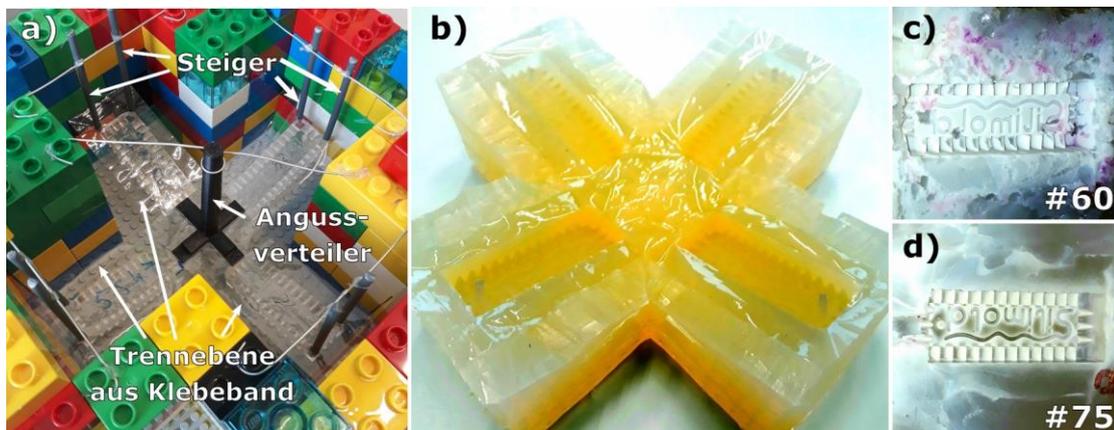
**Abbildung 71:** HIM-Bilder einer mit PCHD-beschichteten SE13-Werkzeugkavität. Die schematische Darstellung zeigt die durchschnittlichen Profiltiefen der Oberfläche mit und ohne Beschichtung (gemessen mittels CLSM). Die unbeschichtete Oberfläche des Urmodells und des Werkzeugs ist in Anhang 1 abgebildet.

Abbildung 72a zeigt den Zusammenhang von Schichtdicke und PCHD-Konzentration der Lösung. Erwartungsgemäß steigt die Viskosität der Lösung und damit auch die Dicke der Beschichtung mit steigender Polymerkonzentration. Mit über 10 Gew.-% PCHD ergeben sich – erkennbar an der steigenden Standardabweichung – sehr inhomogene und damit ungeeignete Beschichtungen. Eine Konzentration von 30 Gew.-% PCHD lässt sich bereits nicht mehr vollständig lösen. Abbildung 72a verdeutlicht, dass eine zu hohe Viskosität eine vollständige Spreitung der Polymerlösung unter Schwerkraft und Oberflächenspannung nicht gewährleistet. Basierend auf den Ergebnissen empfiehlt es sich, eine maximale PCHD-Konzentration von 10 Gew.-% nicht zu überschreiten. Für den Lösungsmittelauftrag mittels Spraycoating wäre eine noch geringere Konzentration sinnvoll.



**Abbildung 72:** (a) Schichtdicken von PCHD-Beschichtungen auf unbehandelten, ebenen Silikonoberflächen über der Polymerkonzentration in der Polymerlösung mit logistischer Regression (ca. 8 ml Polymerlösung pro Beschichtung, punktuell aufgetragen und unter Schwerkraft gespreitet). (b) Schichtdickenverteilung der Beschichtung mit 20 Gew.-% Polymerkonzentration mit logistischer Peakregression. Gemessen mittels ASEC.

Für einen ersten *Proof of Concept* wurde eine 5 %ige PCHD-Ethanollösung im Vakuumgießprozess getestet. Wie in Abbildung 73 gezeigt, wurde hierzu aus SE38 ein Gießwerkzeug hergestellt, dessen 4 Kavitäten über einen Angussverteiler befüllt werden. Als Urmodell wurde ein Schlüsselanhänger mit verschiedenen Geometrien, spezifischen Oberflächen und einem Durchgangsloch verwendet. Die Rückseite des Schlüsselanhängers bzw. die in Abbildung 73 nicht gezeigte obere Werkzeughälfte ist flach und glatt. Während eine Kavität als Referenz unbeschichtet blieb, wurde je eine Kavität mit einem Pinsel, mit einer Sprühflasche und mit einer Airbrushpistole (2 bar, 0,2 mm Düsendurchmesser) vor jedem Abguss manuell mit der PCHD-Lösung benetzt, sodass alle Gießharz-exponierten Oberflächen möglichst dünn und homogen beschichtet waren. Die Zeit während der Entgasung der Gießharz-Komponenten wurde genutzt, um das Werkzeug zu behandeln und die Beschichtung anschließend für ca. 10 min bei 70 °C zu trocknen.



**Abbildung 73:** (a) Foto des Gießrahmens aus Lego-Duplo® mit mittels FDM 3D-gedrucktem Angussverteiler bei der Werkzeugherstellung; (b) Foto der unteren Werkzeughälfte eines unbenutzten SE42-4-Kavitäten-Gießwerkzeugs zur Herstellung eines Schlüsselanhängers; Foto einer (c) unbeschichteten Referenzkavität nach 60 Gießzyklen und einer (d) nach jedem Gießzyklus mittels Sprühsystem sequenziell mit PCHD beschichteten Werkzeugkavität nach 75 Gießzyklen.

Insgesamt wurden 75 Gießzyklen mit dem Werkzeug durchgeführt, wobei die unbeschichtete Kavität, wie üblich, nach wenigen Abgüssen die ersten Schäden zeigte und nach dem 60. Abguss so stark beschädigt war, dass eine weitere Entformung nicht mehr möglich war. Die mit Sprühflasche behandelte Kavität zeigte nach 51 Abgüssen und die mit Pinsel behandelte Kavität nach 53 Abgüssen die ersten kleineren Schäden an filigranen Strukturen. Die mit Sprühsystem behandelte Kavität hingegen zeigte, auch bis zum Ende des Experiments nach 75 Abgüssen, keine Schäden. Das Experiment wurde nach 75

Abgüssen beendet, da das nicht vollständig beschichtete Angussystem starke Schäden aufwies. Auf den glatten Rückseiten der behandelten Kavitäten entstanden keine Schäden, nur eine sehr geringe Weißfärbung und keine messbare Änderung der Härte. Der Lösungsmittelauftrag mittels Sprühsystem zeigte hinsichtlich Homogenität, Zeitaufwand, Lösungsmittelverbrauch und Alterungsprävention die besten Ergebnisse [Kau18].

Das Experiment hat gezeigt, dass der Lösungsmittelauftrag für die Alterungsprävention von größter Bedeutung ist. Jeder kleinste Fehler in der Beschichtung führt zur Alterung des Werkzeugs. Wenn mit einem Werkzeug mehrere hundert Abgüsse erzielt werden sollen, können sich auch geringste Mengen absorbierten Isocyanats in der Kavitätsoberfläche akkumulieren und zum Versagen des Werkzeugs führen. Dabei gilt: *Eine Kette ist nur so stark wie ihr schwächstes Glied*. Insbesondere filigrane Strukturen oder schwer erreichbare Kavitätsbereiche sind Schwachstellen, die ggf. das Werkzeug unbrauchbar machen, obwohl alle anderen Bereiche noch intakt sind. Auch Mikrorisse auf strukturierten Oberflächen, wie sie in Abbildung 71 zu sehen sind, tragen vermutlich zu einer sukzessiven Werkzeugalterung bei.

## 5.1.2 Dauerhafte Beschichtungen

Wie im vorherigen Kapitel beschreiben, dienen die Untersuchungen sequenzieller Beschichtungen auch zur Identifizierung von Polymeren für die Entwicklung dauerhafter, mehrlagiger Beschichtungen. Ein Polymer, wie beispielsweise PCHD<sup>1</sup>, müsste hierzu so auf das Silikon aufgebracht werden, dass es einerseits dauerhaft am Silikon und andererseits nicht am Gießharz haftet. Die große Herausforderung besteht darin, dass das Silikon unpolar, eine Barriere wie PCHD polar und das PUR ebenfalls polar ist. Daraus lässt sich schließen, dass ein dauerhaftes Beschichtungssystem im Bereich weniger Mikrometer zwei starke Polaritätsgradienten überbrücken muss. Um dies zu ermöglichen, muss die Oberflächenenergie des Silikons erhöht und die Oberflächenenergie des Barriere-Polymers – etwa durch eine unpolare Trennschicht – abgeschirmt werden. Im Folgenden sollen einige Ansätze und erste experimentelle Resultate dargelegt werden.

Die erste – und vermutlich kleinere – Herausforderung besteht darin, die Haftung der Barrierschicht am Silikon zu ermöglichen. Hierzu wurden erste Voruntersuchungen mit vielversprechenden Resultaten durchgeführt. Beispielsweise wurde eine exzellente Haftung zwischen Silikon und PCHD durch eine Oberflächenaktivierung des Silikons mittels Atmosphärendruck-Plasmabehandlung erreicht. Im Gegensatz zu den Experimenten, die im vorherigen Kapitel beschrieben wurden, konnte ein irreversibler Verbund nur erreicht werden, wenn das Silikon unmittelbar nach der Aktivierung mit PCHD beschichtet wurde. Grund hierfür ist, wie bereits erläutert, die Desorption mobiler Siloxane an der Silikonoberfläche. Als Alternative zur Plasmabehandlung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht ständig verfügbar war, wurde eine auf das Silikon aufgeflamnte Silikat-Nanobeschichtung getestet. Die Silikatisierung wird manuell mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Brenners SurAChem VG 02 K (SurA Chemicals GmbH, Jena, Deutschland) appliziert. Laut Hersteller besteht die bis zu 40 nm dicke Schicht aus reaktiven, hydroxyfunktionellen Silikat-Verbindungen. Einerseits erhöhen diese, ähnlich wie bei einer Plasmaaktivierung, den polaren Anteil der Oberflächenenergie und andererseits wird dadurch eine kovalente Anbindung von Haftvermittlern ermöglicht [Sur19]. Letzteres wurde hier nicht weiter untersucht, da das verwendete PCHD bereits vollständig auspolymerisiert ist. Abbildung 74 zeigt hierzu die Änderung der Oberflächenenergie und des Kontaktwinkels sowie ein quantitativ ausgewertetes XP-Spektrum. Während das O:Si-Verhältnis von etwa 4:1 auf die abgeschiedenen Silikat-Verbindungen hindeutet, sind die Stickstoff- und Kohlenstoff-Signale vermutlich auf atmosphärische Kontamination bei der Beflammung zurückzuführen.

---

<sup>1</sup> Da selbst eine dünne PCHD-Schicht die Werkzeugtopologie im Mikrometerbereich teilweise bedeckt, ist zu beachten, dass ein dauerhaft beschichtetes Werkzeug nicht wie üblich die haptische Beschaffenheit des Urmodells abformt.

Nach einer Trocknung und Reinigung des Silikons mit Aceton wird die PCHD-Ethanollösung auf die frisch behandelte Oberfläche aufgetragen. Nach der Verdampfung des Acetons haftet die PCHD-Schicht am Silikon. Auf glatten Silikon-Oberflächen lässt sich die Beschichtung jedoch unter Krafteinwirkungen zerstörungsfrei vom Silikon abziehen. Auf einer rauen bzw. strukturierten Silikon-Oberfläche lässt sich die Beschichtung hingegen nicht mehr zerstörungsfrei entfernen.

Grundsätzlich gilt, dass eine etwaige Trennschicht, die die Barrierschicht vor dem Anhaften des PUR schützt, anfällig für Isocyanat-Permeation ist. Die Gesamtpermeabilität einer mehrlagigen Schicht berechnet sich (ungeachtet etwaiger Grenzflächeneffekte) nach der idealen Laminat-Theorie wie folgt [GGAF+16; GR04]:

$$\frac{h}{P} = \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{P_i} \quad (83)$$

h	gesamte Schichtdicke	P	gesamte Permeabilität
n	Anzahl der Schichten	h <sub>i</sub>	Dicke der jeweiligen Beschichtung
P <sub>i</sub>	Permeabilität der jeweiligen Beschichtung		

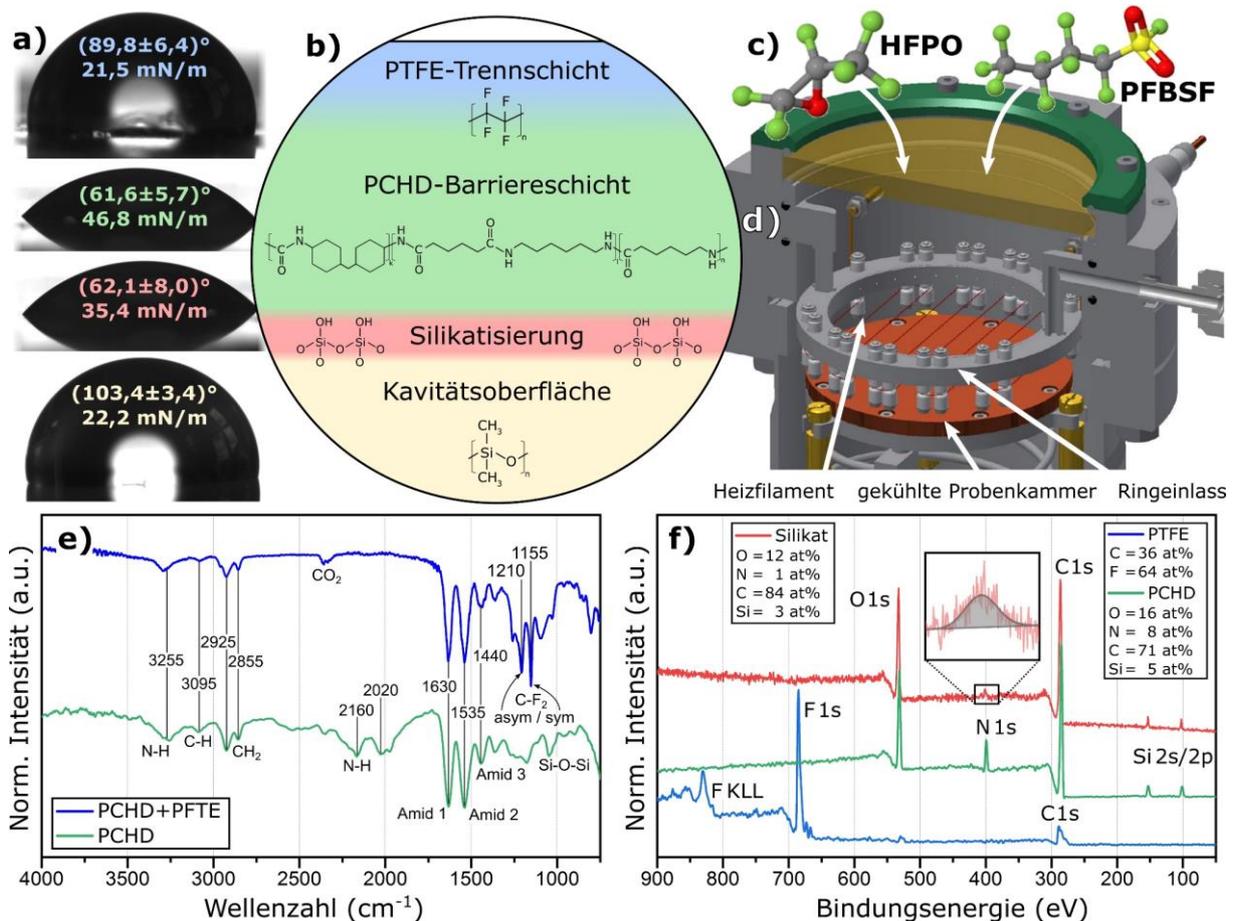
Problematisch daran ist, dass die Trennschicht ggf. durch Isocyanat-Absorption in ähnlicher Weise altert wie auch das Silikon. Um diese Problematik von vornherein zu umgehen, wäre ein möglicher Lösungsansatz, keine dauerhafte Trennschicht anzustreben, sondern sequenziell vor jedem Abguss ein herkömmliches Trennmittel zu applizieren. Hierbei kämen jedoch die bereits dargelegten Nachteile einer sequentiellen Werkzeugbehandlung zum Tragen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Applikation einer Trennschicht aus Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) die initiierte chemische Gasphasenabscheidung (engl. *initiated chemical vapor deposition*, iCVD) getestet. Dabei handelt es sich um ein relativ neues Verfahren, bei dem ein gasförmiges Monomer-Initiator-Gemisch in einem Niederdruck-Reaktor durch Heizfilamente geleitet wird, wobei durch thermische Zersetzung des Initiators Radikale entstehen. Das Substrat befindet sich unterhalb der Filamente und wird rückseitig gekühlt. Nach der Kondensation der Präkursoren auf der Substrat-Oberfläche findet eine radikalische Polymerisation statt. Das iCVD Verfahren ist für die PTFE-Dünnschichtabscheidung bereits gut etabliert [LMLC+03; PCG01]. Das Verfahren bewahrt aufgrund seiner schonenden Abscheidungsbedingungen die Funktionalität des abgeschiedenen Polymers und da das Substrat auf Raumtemperatur gekühlt wird, ist die Abscheidung auch auf flexiblen, organischen Substraten wie etwa Silikon möglich [CKKS+16; WWML+17]. Das konforme, CVD-typische Wachstum erhält die spezifische Substrat-Topographie, gewährleistet eine glatte Beschichtungsoberfläche und ermöglicht das Upscaling des Prozesses für große Substrate, was das Verfahren auch für industrielle Anwendungen interessant macht [LBWH09; SSRG+19; WWML+17]. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist, dass es durch graduelle Regulierung des Präkursor-Stroms möglich ist, innerhalb weniger Nanometer Polaritätsgradienten zu überbrücken [SPSF20]. Das Verfahren bietet dadurch eine breite Vielfalt an Variationsmöglichkeiten und ein hohes Potential für weitere Forschung, welches im Rahmen der hier vorgestellten Voruntersuchungen längst nicht ausgeschöpft wurde.

Die getestete PTFE-Beschichtung wurde, wie in Abbildung 74d dargestellt, in einem Heizfilament-Radialfluss-Reaktor mit Ringeinlass bei einem Basisdruck von 0,5 mBar abgeschieden. Hierfür wurde Perfluorbutansulfonylfluorid (PFBSF) als Initiator und Hexafluorpropylenoxid (HFPO) als Monomer verwendet, deren Strukturen in Abbildung 74c gezeigt sind. Die NiCr-Filamente wurden mit 40 W widerstandsbeheizt ( $\approx 400$  °C), wobei die Substrat-Oberfläche auf ca. RT abgekühlt wurde. PFBSF-Dampf wurde mit Hilfe eines Nadelventils und HFPO mit Hilfe eines Massenflussreglers in die Reaktorkammer eingeführt. Die Abscheidungszeit betrug 30 min, um eine Dicke von etwa 100 nm zu erhalten.

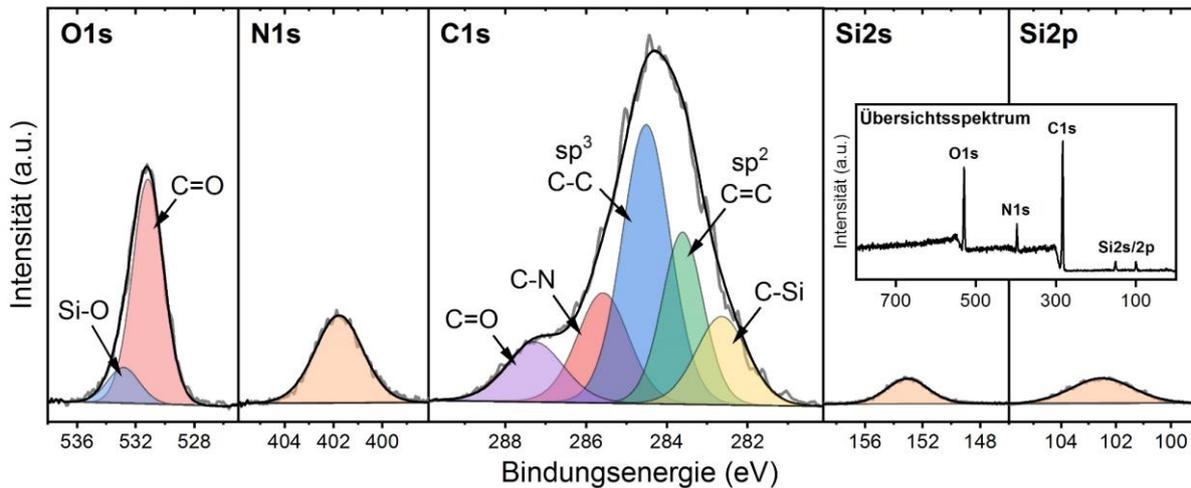
Abbildung 74e zeigt ATR-FTIR-Spektren der PCHD-Beschichtung vor und nach der Beschichtung mit PTFE. Das Spektrum des reinen PCHD zeigt die erwarteten Amid-Peaks in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Spektren von Polyamiden [ZRA15]. Der Vergleich mit der PTFE-

beschichteten Probe zeigt deutliche Peaks, die sich den symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen der C–F<sub>2</sub>-Bindung zuordnen lassen. Da die Informationstiefe mit dem verwendeten Diamant-ATR-Kristall etwa 1–2 µm beträgt, sind die Spektren von PCHD (~3 µm) und PTFE (~100 nm) überlagert. Der Peak zwischen 1050 und 1100 cm<sup>-1</sup> könnte als Si–O–Si-Schwingung gedeutet werden und auf die Präsenz von Siloxanen hindeuten. HIM-Bilder der Beschichtung sind in Anhang 21 gezeigt.



**Abbildung 74:** (a) Oberflächenenergien und Wasser-Kontaktwinkel der verschiedenen Oberflächen eines experimentellen Beschichtungsverbundes aus PTFE (blau), PCHD (grün), Silikatisierung (rot) und Silikon (gelb). (b) Schematische Darstellung des mehrlagigen Beschichtungssystems. (c) Monomer (HFPO) und Initiator (PFBSF) zur Abscheidung einer PTFE-Beschichtung im iCVD-Verfahren. (d) Darstellung eines iCVD-Heizfilament-Radialfluss-Reaktors. *Übersetzter und nicht-substanziell angepasster Nachdruck aus [SSRG+19].* (e) ATR-FTIR-Spektren und (f) XP-Übersichtsspektren mit quantitativer Auswertung der relativen Element-Anteile von der Silikatisierung (für die Messung appliziert auf reines Silber) sowie der PCHD-Beschichtung mit und ohne PTFE-Trennschicht, abgeschieden mittels iCVD-Verfahren auf SE38.

Abbildung 74f zeigt die XP-Übersichtsspektren der gleichen Proben mit quantitativer Auswertung der relativen Element-Anteile. Das XP-Spektrum des PTFE zeigt in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Spektren [SSRG+19] das erwartete F:C-Verhältnis von etwa 2:1. Wegen starker Aufladungseffekte wurden die C 1s- und F 1s-Peaks nicht qualitativ ausgewertet. Das hochaufgelöste Spektrum des PCHD in Abbildung 75 zeigt alle erwarteten chemischen Bindungen des Copolyamids, wobei der sp<sup>2</sup>-Anteil am C 1s-Kohlenstoffpeak vermutlich auf adsorbierten atmosphärischen Kohlenstoff zurückzuführen ist. Darüber hinaus zeigt das Spektrum auch deutliche Si 2s- und Si 2p-Peaks sowie Anteile von Si–O im O 1s- und C–Si im C 1s-Peak, was auf die Präsenz niedermolekularer Siloxane hindeutet (diese wurden in den vorangegangenen Kapiteln bereits thematisiert). Diese werden beim Auftragen der PCHD-Ethanollösung von der Silikonoberfläche gelöst und setzen sich nach der Verdunstung des Ethanol auf der Beschichtung ab.



**Abbildung 75:** Hochaufgelöstes XP-Spektrum einer PCHD-Beschichtung auf SE38.

Erste Experimente mit PUR-Abgüssen auf beschichtete Proben haben gezeigt, dass sich die Gießlinge zwar zunächst problemlos von der Beschichtung lösen, jedoch bereits nach vier bis fünf Abgüssen anfangen, an der Beschichtung zu haften. Weshalb die PTFE-Trennschicht so schnell ihre Wirkung verliert, konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Es wäre beispielsweise denkbar, dass die niedermolekularen Siloxane an der Oberfläche der PCHD-Schicht im iCVD-Verfahren zu Haftungsproblemen zwischen PTFE und PCHD führen. Um dies zu vermeiden, sollte das Silikon vor der Beschichtung vollständig getrocknet werden, wobei sich ohnehin anbietet, Silikone mit einem möglichst geringen Anteil mobiler Siloxane zu verwenden. Eine andere mögliche Ursache für den Verlust der Trennwirkung ist, dass die PTFE-Schicht eine ähnliche Alterung ereilt wie auch das Silikon.

Grundsätzlich birgt die Entwicklung dauerhafter Beschichtungssysteme in vielerlei Hinsicht noch großes Potential für zukünftige Forschung. Neben dem hier vorgestellten Lösungsansatz – der seinerseits noch kaum erschlossen ist – gibt es zahlreiche alternative Herangehensweisen zur Bewältigung der hier beschriebenen Problemstellungen.

Zur Funktionalisierung bzw. Erhöhung der Oberflächenenergie von PDMS wurden beispielsweise in der Literatur verschiedene Ansätze vorgestellt, darunter Sauerstoff-Plasmaaktivierung [GS03; HAGS+00; KPY10], Plasmapolymersation [BTLA+06], UV-Polymerisation [HRBS+03], Adsorption von Tensiden [LAB04] oder Silanisierung [HRDR+05; KPY10].

Als Alternative zur PCHD-Barrierschicht werden derzeit u. a. Carbon-Nanomembranen (CNM) untersucht. CNM sind Membranen, die aus einer oder mehreren amorphen Moleküllagen bestehen und weitgehend impermeabel für die meisten molekularen Stoffe sind [ASWZ+14; YHQK+20]. Sie werden durch Vernetzung verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoff-Präkursoren durch Elektronenbestrahlung synthetisiert [TG16]. Molekulare Monolagen werden i. d. R. durch die Vernetzung von selbstassemblierenden Monolagen (SAM) auf einem Gold- oder Silber-Substrat erzeugt und können dann freistehend transferiert werden [NBSE+08; NSFT+19]. Dickere bzw. mehrlagige CNM, wie sie aktuell zur Beschichtung von Silikon-Gießwerkzeugen untersucht werden, können auch mit Hilfe eines Lösungsmittels großflächig auf Silikon appliziert und durch Adsorption und anschließende Plasma-Vernetzung der Präkursoren erzeugt werden.

Eine hydrophobe Trennschicht lässt sich, alternativ zum iCVD-Verfahren, beispielsweise auch durch Plasmapolymersation [KRKL+20; WSRB03], plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung [SP17] oder Atomlagenabscheidung erzeugen [BSSS19; HDBG05]. Letzteres wird aktuell zur Versiegelung von CNM-Barrierschichten untersucht. Darüber hinaus sind in der Literatur verschiedene chemische Methoden für die Synthese hydrophober Beschichtungen bekannt [KM13; PZWG19].

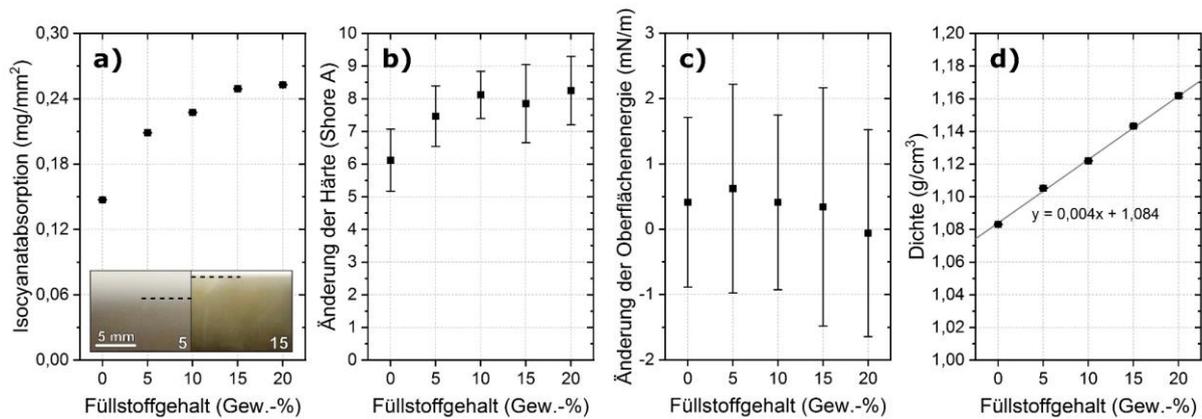
## 5.2 Füllstoffe und Additive

In den letzten Kapiteln wurden verschiedene Methoden der Alterungsprävention diskutiert. Im Gegensatz zum naheliegenden Lösungsansatz, eine Barrierebeschichtung auf das Silikon aufzubringen, können Füllstoffe und Additive im Silikon die Absorption des Isocyanats nicht verhindern. Eine Methode, die das Eindringen des Isocyanats durch die Kavitätsoberfläche nicht verhindert, kann also keine vollständige Lösung der Alterungsproblematik, sondern lediglich eine begrenzte Verzögerung darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierzu zwar verschiedene Ansätze untersucht, der Focus lag jedoch auf dem Beschichtungsansatz. Nichtsdestotrotz könnten die hier erläuterten Ansätze Potential für zukünftige Forschungsprojekte bergen. Grundsätzlich lässt sich der Nutzen von Füllstoffen und Additiven zur Alterungsprävention grob in zwei Kategorien einteilen: zum einen die Reduzierung der Isocyanat-Absorption und zum anderen die Inhibierung der Polymerisation des Isocyanats zu Polyharnstoff.

Zur Reduzierung der Absorption bzw. Permeabilität sind in der Literatur zahlreiche micro- und nanoskaligen Füllstoffe bekannt. I. d. R. ist das Ziel dieser Füllstoffe, eine physikalische Barriere oder eine potentielle Adsorptionsstelle für permeierende Stoffe dazustellen. Eine physikalische Barriere bedeutet, dass die Beweglichkeit des Permeats im Medium zwar nicht reduziert wird, aber Umwege um die Füllstoffpartikel herum erforderlich sind, um weiter in das Medium vorzudringen. Wenn Füllstoffe als Adsorptionsstellen dienen, wird das Permeat stattdessen an den Füllstoffpartikeln immobilisiert und dadurch am weiteren Vordringen gehindert. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 erläutert, hat die ohnehin als Füllstoff eingesetzte pyrogene Kieselsäure vermutlich eine immobilisierende Wirkung auf das Isocyanat.

Füllstoffe, die als physikalische Barrieren dienen, haben idealerweise eine zweidimensionale Form und sind senkrecht zur Permeationsrichtung ausgerichtet. Häufig zu diesem Zweck eingesetzte Füllstoffe sind etwa Graphen [DCNN+18], Graphenoxid [KCS+13; WHLW+13], Titandioxid [EHAD15; ZBLA11], Moissanit [AL12], Kalziumsulfat [GVMF+08] und Schichtsilikate wie Montmorillonit, Cloisit, Saponit, Sepiolith oder Bentonit [Bha01; Gia96; JIM09; MTWS+01; TZTF+02]. Ein offensichtlicher Nachteil von Barriere-Füllstoffen für Silikon-Gießwerkzeuge ist, dass das Silikon härter und die Entformung des Bauteils schwerer wird. Der Einsatz von Füllstoffen ist somit grundsätzlich, insbesondere aber im Hinblick auf die Bauteilgeometrie und Entformbarkeit, limitiert. Ein weiterer Nachteil ist, dass das ansonsten zumindest teilweise transparente Silikon durch die Zugabe von Füllstoffen opak wird und bei der Werkzeugherstellung das Freischneiden der Trennebene erschwert wird (siehe Kapitel 2.1.3). Eine Möglichkeit, diese Nachteile zu umgehen ist, das Urmodell noch vor der eigentlichen Werkzeugherstellung mit gefülltem Silikon zu beschichten, die Beschichtung teilweise vernetzen zu lassen und anschließend den Gießrahmen, wie üblich, mit reinem Silikon zu befüllen. Auf diese Weise reduzieren sich etwaige Vor- und Nachteile ausschließlich auf die Kavitätsoberfläche des Werkzeugs. Je nach gewünschter Schichtdicke und Viskosität kann das unvernetzte Silikon hierzu mit einem volatilen Lösungsmittel, wie z. B. Hexan, verdünnt werden (Lösungsmittelreste sollten anschließend durch Trocknung vollständig entfernt werden).

Im Rahmen des Forschungsprojekts Silimold 2.0 wurde als potentieller Barriere-Füllstoff das Schichtsilikat Bentonit (Provetro, Tiffany Glaskunst GmbH, Schloß Holte-Stukenbrock, Deutschland) näher untersucht. Das pulverförmige Bentonit wurde vor der Anwendung für 2 h bei 80 °C getrocknet (Ausgangsfeuchte 1,43 %), mit der viskoserer B-Komponente des SE38 vermischt und für 1 h mit Ultraschall behandelt, um eine Exfolierung der einzelnen Schichtstrukturen zu bewirken (siehe HIM-Bilder und Zusammensetzung des Bentonit in Anhang 23). Anschließend wurde das Silikon, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, für Diffusionsexperimente mit MDI-Iso präpariert.



**Abbildung 76:** (a) Flächenbezogene Isocyanat-Absorption, (b) Änderung der Shore A Härte und (c) Änderung der Oberflächenenergie von SE42 nach 5 h MDI-Iso-Exposition über dem Bentonit-Füllstoffgehalt. (d) Dichte von SE42 über dem Bentonit-Füllstoffgehalt. Fotos in (a) zeigen Querschnitte der SE38-Proben mit 5 und 15 Gew.-% Bentonit (gestrichelte Linien verdeutlichen unterschiedliche Fortschritte der Diffusionsfront).

Abbildung 76 zeigt eine kurze Zusammenfassung der Messergebnisse: Die Messung der Oberflächenenergie hat gezeigt, dass das Bentonit ungeachtet des Füllstoffgehalts vollständig von der Silikonmatrix imprägniert wird; andernfalls wäre eine Erhöhung der Oberflächenenergie zu erwarten gewesen. Die Dichte des Silikons nimmt erwartungsgemäß mit dem Füllstoffgehalt zu, da die Dichte des reinen Bentonit laut Hersteller  $2,6 \text{ g/cm}^3$  beträgt. Überraschenderweise zeigt sich nach 5 h MDI-Iso-Exposition eine deutlich steigende Isocyanat-Absorption mit zunehmendem Füllstoffgehalt, obwohl die charakteristische Weißfärbung deutlich weniger weit in die Probe vorgedrungen ist. Daraus lässt sich schließen, dass sich zwar eine Barrierewirkung einstellt, dass sich jedoch das absorbierte Isocyanat daraufhin an der Oberfläche konzentriert. Grund hierfür ist, dass sich das Isocyanat aufgrund seiner eingeschränkten Beweglichkeit im Silikon kaum über den Probenquerschnitt verteilen kann. Da sich innerhalb von 5 h aber auch keine Sättigung an der Probenoberfläche einstellen kann, wird die Absorption dadurch nicht limitiert. Der Grund für die erhöhte Isocyanat-Absorption mit zunehmendem Füllstoffgehalt ist vermutlich, dass die Akkumulation des Isocyanats an der Oberfläche zu einer starken Quellung des Silikons führt, was bekanntlich den Eintrittswiderstand senkt und den Diffusionskoeffizienten deutlich erhöht (siehe *Case II* Diffusion, Kapitel 2.2.3). Die größere Zunahme der Härte nach 5 h MDI-Iso-Exposition mit zunehmendem Füllstoffgehalt lässt sich ebenfalls auf die oberflächennahe Akkumulation des Isocyanats zurückführen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Barrierewirkung des Silikons zwar deutlich erhöhen lässt, dies jedoch paradoxerweise einen kontraproduktiven Effekt hervorruft. Es wird einerseits mehr Isocyanat absorbiert und andererseits akkumuliert es sich genau dort, wo seine Konzentration eigentlich reduziert werden sollte – an der Kavitätsoberfläche. Erste Experimente mit geringen Mengen Graphenoxid als Füllstoff haben vergleichbare Resultate gezeigt. Lösungsansätze mit dem Ziel, die Barrierewirkung des Silikons zu erhöhen, wurden daraufhin verworfen. Nichtsdestotrotz lässt sich aus diesen Experimenten eine wertvolle Erkenntnis ziehen: Wenn es nicht das Ziel ist, die Absorption mit Hilfe einer Barrierebeschichtung zu verhindern, sollte das Augenmerk darauf liegen, die Konzentration an der Oberfläche möglichst gering zu halten, d. h. sie homogen im Silikon zu verteilen. Die Akkumulation des Isocyanats ermöglicht einerseits erst die Polymerisation zu PH und andererseits ist es die Polymerisation, die die Mobilität des Isocyanats reduziert und wiederum die Akkumulation in der Oberfläche fördert. Ein möglicher Ansatz, diese negative Rückkopplungsschleife zu unterbrechen, ist, die Polymerisation des PH zu unterbinden. Dies ließe sich entweder durch eine Reduzierung der Feuchtigkeit oder durch Inhibition der Polymerisation erreichen. Ersteres wird in der Praxis häufig bereits durch ständige Ofenlagerung der ungenutzten Werkzeuge umgesetzt. Der Einsatz von sog. Superabsorbent (engl. *Superabsorbent Polymers*, SAP) als Füllstoff im Silikon wäre denkbar, um

Feuchtigkeit zu binden. Da ein etwaiger Effekt auf die Alterung ohne Gießexperimente messtechnisch nur schwer zu quantifizieren ist, wurde dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter vertieft.<sup>1</sup>

Eine Inhibierung der PH-Polymerisation wäre beispielsweise mit Hilfe von monofunktionellen Aminen, Amiden oder Alkoholen denkbar, die das NCO-funktionelle Kettenende des PH absättigen können (siehe Reaktionen des Isocyanats in Kapitel 2.1.4.2). Zu bedenken wäre hierbei jedoch, dass der Inhibitor nicht die Vernetzungsreaktion des Silikons stören darf, nicht mit Feuchtigkeit oder anderen Bestandteilen des Silikons wechselwirken und nicht während des Gießprozesses desorbiert werden sollte. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell untersucht.

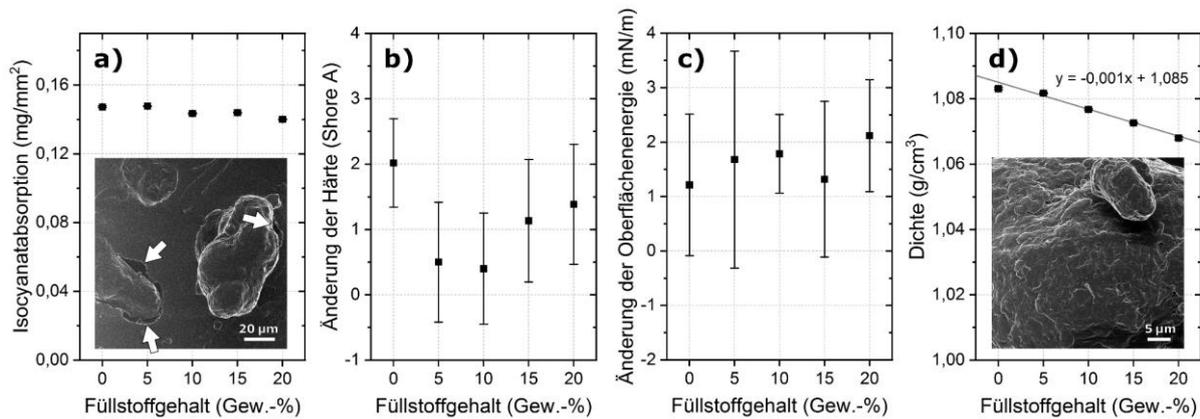
Es wurde hingegen untersucht, wie sich die Zugabe impermeabler Füllstoffe auf die Alterung des Silikons auswirken. Zu diesem Zweck wurde Polyamid 12-Pulver (PA12, Poly(dodekan-12-lactam), Markenname *PA2200*,  $T_g = 41\text{ °C}$ ,  $T_m = 178\text{ °C}$ , Dichte =  $1,01\text{ g/cm}^3$ , Schüttdichte =  $0,45\text{ g/cm}^3$ , mittlere Partikelgröße =  $56\text{ }\mu\text{m}$ ; Eos, Krailling, Deutschland) untersucht, welches im SLS-Prozess in großen Mengen als Ausschuss anfällt.<sup>2</sup> Das Material wurde als Füllstoff ausgewählt, weil im Prototypenbau sowohl Vakuumgießen als auch 3D-Druck via SLS häufig unter einem Dach eingesetzt werden und Polyamide erwiesenermaßen impermeabel für Isocyanate sind (siehe Kapitel 5.1.1.2).<sup>3</sup> Die teilweise Substituierung des Silikons mit altem PA12-Pulver dient einerseits der Materialkostenreduzierung und andererseits wäre es möglich, dass das vom Silikon absorbierte Isocyanat an der Oberfläche der PA12-Pulverpartikel adsorbiert und dadurch die Alterung der umgebenden Silikonmatrix verzögert wird. Abbildung 77 zeigt eine kurze Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse mit 5, 10, 15 und 20 Gew.-% PA12-Füllstoffgehalt. Das Pulver wurde der A-Komponente des SE38 manuell beigemischt. Die Probenherstellung und Durchführung der Experimente ist in Kapitel 3.2 beschrieben. Nach 5 h MDI-Iso-Exposition zeigte sich erwartungsgemäß keine signifikante Änderung der Isocyanat-Absorption mit steigendem Füllstoffgehalt. Wie bereits erwähnt, führt ein höherer Füllstoffgehalt zu einer erhöhten Härte. Die Änderung der Härte aufgrund der Isocyanat-Exposition sinkt geringfügig mit steigendem Füllstoffgehalt, was bereits auf eine reduzierte Alterung hinweist. Wie auch bei der Füllung des Silikons mit Bentonit zeigt sich anhand der konstanten Oberflächenenergie, dass die Pulverpartikel an der Oberfläche vollständig imprägniert sind – also keine unerwünschte Adhäsion zwischen Silikon und PUR bewirken. Da PA12 ein relativ polares Polymer ( $37,96\text{ mN/m}$ , davon  $6,66\text{ mN/m}$  polarer Anteil) im Vergleich zum sehr unpolaren PDMS ist, sind die Pulverpartikel im Silikon eingebettet, ohne dass eine Adhäsion zwischen den Polymerphasen vorliegt. Wenn beispielsweise durch Deformation der Silikonmatrix die relative Ausrichtung der Pulverpartikel verändert wird, entstehen Mikrokavernen an den Phasengrenzen, an denen absorbiertes Isocyanat möglicherweise aus dem Silikon wieder desorbieren und eingelagert werden kann. Diese Mikrokavernen sind im HIM Bild in Abbildung 77a zu erkennen. Aufgrund der geringeren Dichte des PA12 nimmt die Gesamtdichte des Silikons mit steigendem Füllstoffgehalt ab [WHFH+19].

---

<sup>1</sup> Erste Vorversuche mit bis zu 5 Gew.-% SAP-Pulver im Silikon zeigten eine geringfügige Erhöhung der Isocyanat-Absorption und keinen signifikanten Einfluss auf die Härteänderung (gemessen jeweils für SE38 nach 5 h MDI-Iso-Exposition). Der Ansatz wurde jedoch nicht im Detail untersucht.

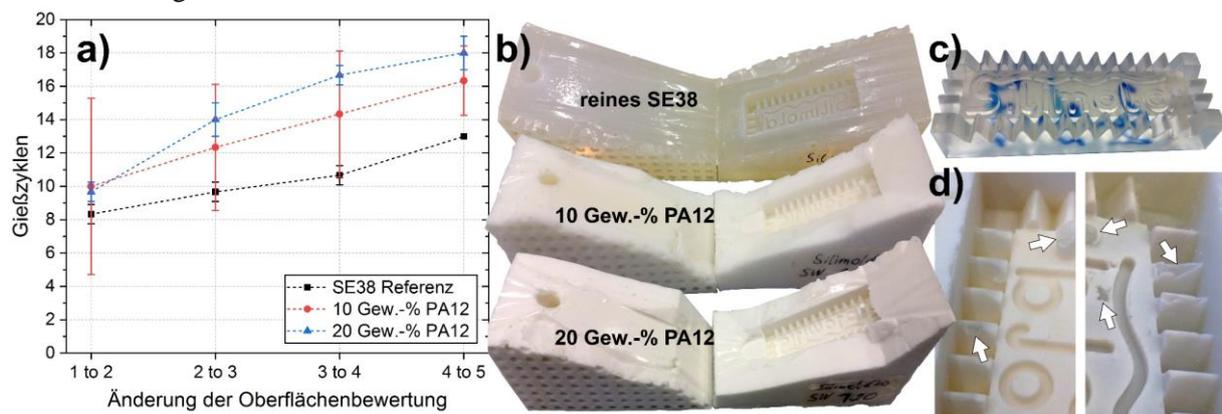
<sup>2</sup> Beim 3D-Drucken mittels SLS wird mit Hilfe eines Lasers schichtweise ein Bauteil aus einem Pulverbett aufgebaut. Dazu wird das Pulver im Bauraum knapp unterhalb der Schmelztemperatur gehalten. Der Laser schmilzt dann das Pulver selektiv entlang der Bauteilkontur auf. Alles übrige Pulver – häufig mehr als 90 % – kann anschließend nur durch 50/50-Mischung mit Neupulver wiederverwendet werden. Das Molekulargewicht des PA12 nimmt aufgrund einer thermisch induzierten Festkörper-Polykondensation zu, was sich negativ auf die verarbeitungsrelevanten Materialparameter auswirkt [WD19].

<sup>3</sup> Da PA12 im Gegensatz zu PCHD teilkristallin ist, ist eine noch geringere Permeabilität zu erwarten.



**Abbildung 77:** (a) Flächenbezogene Isocyanat-Absorption, (b) Änderung der Shore A Härte und (c) Änderung der Oberflächenenergie von SE38 nach 5 h MDI-Iso-Exposition über dem PA12-Pulver-Füllstoffgehalt. (d) Dichte von SE38 über dem PA12-Pulver-Füllstoffgehalt. Die HIM Bilder zeigen PA12-Pulverpartikel eingebettet in Silikon in (a) und die Topologie eines einzelnen Pulverpartikels in (d) [WHFH+19].

Der Nutzen des PA12-Pulvers als Füllstoff wurde darüber hinaus im Rahmen von Gießexperimenten verifiziert. Hierzu wurden je 3 Gießwerkzeuge aus SE38 zur Herstellung eines Schlüsselanhängers mit jeweils 0, 10 und 20 Gew.-% Füllstoffgehalt hergestellt [WHFH+19]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 78 zusammengefasst.



**Abbildung 78:** (a) Anzahl der Gießzyklen mit MDI-Harz über der Änderung der durchschnittlichen Oberflächenbewertung der Gießwerkzeuge (aus SE38 mit 0, 10 und 20 Gew.-% PA12-Füllstoffgehalt) auf einer Skala von 1 (keine Beschädigung) bis 5 (große Beschädigung; keine weiteren Abgüsse) [WHFH+19]. (b) Fotos von je einem von 3 Gießwerkzeugen pro untersuchtem Füllstoffgehalt (links: obere Werkzeughälfte mit Anguss und 2 Steigern; rechts: untere Werkzeughälfte mit Kavität). (c) Urmodell des Schlüsselanhängers aus transparentem PUR. (d) Exemplarische Fotos von Oberflächenbeschädigungen der Kavität (links: 10 Gew.-% PA12 nach dem 18. Abguss; rechts: reines SE38 nach dem 13. Abguss). Fotos aus [Hof17].

Verglichen mit dem Gießwerkzeug aus reinem SE38 hat sich die Werkzeugstandzeit durch einen Füllstoffgehalt von 10 Gew.-% um ca. 26 % bzw. durch einen Füllstoffgehalt von 20 Gew.-% um ca. 39 % verbessert. Gleichzeitig konnten die Materialkosten bei der Werkzeugherstellung entsprechend dem Füllstoffgehalt gesenkt werden. Weshalb die Werkzeugstandzeit mit steigendem Füllstoffgehalt zunimmt, konnte jedoch nicht zweifelsfrei erklärt werden. Eine kombinierte Anwendung von Füllstoffen und sequenziellen Beschichtungen zwecks Standzeiterhöhung wäre denkbar. Ein Nachteil der Methode ist, dass die Werkzeuge mit steigendem Füllstoffgehalt härter werden (bis zu 45,7 Shore A bei 20 Gew.-%), was die Bauteil-Entformung erschwert und ggf. die Anwendbarkeit für die Abformung filigraner Strukturen oder Hinterschnitte einschränkt. Ein Füllstoffgehalt von über 20 Gew.-% ist deshalb nicht praktikabel [WHFH+19].

## 6 Zusammenfassung

Das Polyurethan-Vakuumgießen mit Silikon-Gießwerkzeugen wird, aufgrund der weitgehend ungelösten Alterungsproblematik der Gießwerkzeuge, industriell fast ausschließlich zur Produktion von Prototypen und Kleinserien verwendet. Die Alterung des Silikons zu verzögern und die Werkzeugstandzeit – also die maximale Ausbringungsmenge pro Werkzeug – zu erhöhen, würde den Weg zur wirtschaftlichen Mittelserienproduktion von Kunststoffprodukten ebnen. Überraschenderweise findet das Vakuumgießen, trotz seiner häufigen Anwendung, kaum Erwähnung in der wissenschaftlichen Fachliteratur. Das Ziel dieser Arbeit war es deshalb, das Verfahren und speziell die Alterungsproblematik detailliert zu untersuchen, um so eine wissenschaftliche Grundlage für seine Weiterentwicklung zu schaffen.

Die Alterung des Silikons, die schließlich zur Beschädigung des Werkzeugs bei der Bauteilentformung führt, wird verursacht durch die Absorption der Isocyanat-Komponente des PUR-Gießharzes an der Kavitätsoberfläche. Das absorbierte Isocyanat polymerisiert innerhalb des Silikons mit eingelagertem Wasser zu Polyharnstoff. Die Zunahme des Molekulargewichts des diffundierenden Isocyanats führt zur Entstehung eines semi-interpenetrierenden Polymernetzwerks und schließlich zur Phasentrennung von Polydimethylsiloxan und Polyharnstoff, was wiederum zur Einlagerung mikroskopischer Polyharnstoff-Cluster führt. Die chemischen Prozesse führen zu einem anomalen bzw. nicht-Fick'schen Diffusionsprozess, der die räumliche Verteilung des Isocyanats und des Polyharnstoffs im Gießwerkzeug bestimmt. Charakteristisch für diesen Diffusionsprozess ist die gleichzeitige Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der Oberflächenkonzentration, was zu einer Proportionalität der Absorption zur Dauer der Isocyanat-Exposition führt. Um diesen anomalen Diffusionsprozess zu modellieren, wurden mehrere Lösungen der Diffusionsgleichung für verschiedene zeitabhängige Randbedingungen vorgestellt, die potentiell auch in anderen Forschungsbereichen Anwendung finden können.

Die Absorption, Polymerisation und Verteilung des Isocyanats im Silikon sowie die daraus folgende Alterung hängt von einer Vielzahl prozess- und materialseitiger Faktoren ab, die anhand verschiedener kommerzieller Materialien untersucht wurden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Art des eingesetzten Gießharzes einen wesentlich größeren Einfluss auf die Alterung hat als die Härte des Silikons. Die lokale Isocyanat- bzw. Polyharnstoff-Konzentration in der Kavitätsoberfläche ist insbesondere von der Dauer der Exposition und der spezifischen Oberfläche der Kavität (d. h. dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen) abhängig. Weitere wichtige Einflussfaktoren sind die Konzentration, die Molekülstruktur und die Reaktionskinetik des Isocyanats. Die Polyurethan-Polymerisation in der Kavität entscheidet einerseits über die Dauer der Isoyanat-Exposition und andererseits über die Entstehung von Reaktionswärme, die wiederum den Diffusionskoeffizienten beeinflusst. Die Polyharnstoff-Polymerisation im Inneren des Silikons entscheidet über die Phasentrennung, die zur Cluster-Bildung führt, und beeinflusst somit ebenfalls den Diffusionskoeffizienten.

Ein Vergleich zwischen MDI- und H<sub>12</sub>MDI-basiertem Gießharz zeigte, dass pro Abguss signifikant mehr H<sub>12</sub>MDI absorbiert wird, da es im Werkzeug aufgrund der langsameren PUR-Reaktion längere Zeit in monomerer Form vorliegt. Da auch die Polyharnstoff-Reaktion des H<sub>12</sub>MDI langsamer abläuft, zeigt sich trotz der höheren Absorption eine deutlich geringere Alterung. Diese Alterung zeigt sich u. a. anhand zunehmender Härte, abnehmender Reißfestigkeit und Reißdehnung und zunehmendem komplexen Schubmodul. Das Anhaften des Bauteils am Werkzeug, was zur Beschädigung der Kavitätsoberfläche führt, resultiert aus der Abformung von Mikrorissen im Silikon und der sukzessiven Desorption von Silikonöl.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden mehrere methodische Ansätze zur Prävention der Alterung experimentell untersucht und im Kontext einer potentiellen industriellen Anwendung diskutiert. Diese Ansätze lassen sich grob in Beschichtungen, Füllstoffe, Additive und Anpassungen der Materialformulierungen kategorisieren. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der experimentellen

Untersuchung von Füllstoffen und der Entwicklung von Beschichtungen. In beiden Bereichen wurden materialwissenschaftliche Grundlagen geschaffen und mehrere spezifische Forschungsansätze aufgezeigt. Diese wurden hinsichtlich ihrer Effekte auf die Alterung *in vitro* und durch Gießexperimente untersucht. Sowohl mit einem PA12-Pulver-Füllstoff als auch mit sequenziell aufgetragenen PCHD-Beschichtungen konnte die Alterung deutlich verlangsamt werden. Dabei zeigte sich in vielerlei Hinsicht, dass die alleinige Angabe der Werkzeugstandzeit der Komplexität der Alterungsproblematik nicht gerecht wird. Die Werkzeugstandzeit hängt u. a. ab von der spezifischen Oberfläche des Silikons, den Entformungsspannungen, dem Feingefühl bei der Entformung, dem Silikon, dem Gießharz und dem Prozessablauf, um nur einige zu nennen. Ungeachtet der vielen sonstigen Anforderungen, die an potentielle Material- oder Prozessanpassungen gestellt werden, hängt die Standzeit von so vielen Faktoren ab, dass sie nur eine begrenzte Bewertung der Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit erlaubt. Beispielsweise reduziert der Einsatz von Füllstoffen einerseits die Materialkosten bei der Werkzeugherstellung, verändert andererseits jedoch die mechanischen Eigenschaften des Silikons. Mit Hilfe sequenziell aufgetragener Beschichtungen lässt sich zwar einerseits die Werkzeugstandzeit signifikant erhöhen, dies erfordert andererseits jedoch die Einführung eines zusätzlichen Prozessschritts und den Einsatz volatiler Lösungsmittel.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt haben, dass sich die Alterungsprozesse auf verschiedene Weisen verlangsamen und womöglich weitgehend verhindern lassen. Die vorgestellten Lösungsansätze in die industrielle Anwendung zu übertragen, erfordert weitere Forschung im Bereich der Materialchemie.

## 7 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Wesentlichen die physikalischen und chemischen Mechanismen beschrieben, die dem Alterungsprozess zugrunde liegen. Dabei sind zahlreiche Einflussfaktoren aufgedeckt worden, die diese Mechanismen steuern. Jedoch war insbesondere die Quantifizierung der materialseitigen Einflussfaktoren im Rahmen dieser Arbeit nur im geringen Umfang möglich. Einflussfaktoren, wie etwa die Konzentration, Polarität und Verteilung der pyrogenen Kieselsäure, verwendete Additive, die Vernetzungsdichte des Silikons, die Konzentration des Basis-Isocyanats im Gießharz sowie die Reaktionskinetik des Gießharzes, wurden in dieser Arbeit, wenn überhaupt, nur qualitativ beleuchtet und bleiben weitestgehend unerforscht. Eine systematische Untersuchung dieser Aspekte ist mit kommerziellen Materialien, deren genaue Formulierung meist unbekannt ist, nur begrenzt möglich bzw. erfordert eine enge Zusammenarbeit mit Materialherstellern. Zukünftige Forschungsarbeit im Bereich der Materialchemie, die auf die Entwicklung alterungsresistenter Silikone oder schonender Polyurethane zielt, könnte hier anknüpfen.

Das Vakuumgießen von Polyurethan ist zwar industriell am weitesten verbreitet, es kommen jedoch, u. a. in nicht-kommerziellen Anwendungen, auch andere reaktive Gießharze zum Einsatz, die i. d. R. auch eine Alterung des Silikons hervorrufen. Es wird zu untersuchen sein, inwiefern sich die hier beschriebenen Alterungsmechanismen und Präventionsmethoden auch auf andere Gießharze übertragen lassen.

Das primäre Ziel zukünftiger Forschung sollte die Entwicklung einer wirksamen und wirtschaftlichen Lösung der Alterungsproblematik – etwa durch eine Barrierebeschichtung – sein. Diesbezüglich wurde in dieser Arbeit der Grundstein für weitere Forschungsarbeit gelegt. Grundlegende Zusammenhänge und Anforderungen, geeignete Barrierepolymere und Beschichtungsverfahren sowie Methoden zur Untersuchung von Barrierebeschichtungen wurden vorgestellt. Die Ergebnisse legen die Schlussfolgerung nahe, dass eine dauerhafte, ggf. mehrlagige Beschichtung die effektivste und vermutlich wirtschaftlichste Methode der Alterungsprävention darstellt. Aus der Literatur sind zahlreiche Methoden zur Funktionalisierung und Beschichtung von Silikonoberflächen bekannt, die potentiell auch für Gießwerkzeuge als Haftvermittler-, Barriere- oder Trennschichten genutzt werden könnten. Diesbezüglich stellt die vorliegende Arbeit lediglich eine Einführung in die Thematik dar. Die Entwicklung dauerhafter Beschichtungssysteme hat sich als äußerst anspruchsvoll herausgestellt und bietet zukünftig noch großes Potential für weitere Forschung.

Aktuelle Forschungsarbeiten konzentrieren sich auf die Entwicklung dauerhafter Beschichtungen mittels initiiertes chemischer Gasphasenabscheidung sowie Atomlagenabscheidung in Kombination mit sog. Carbon Nanomembranen. Diese Verfahren bieten hinsichtlich der Materialzusammensetzung, der Schichtdicken und der Oberflächenchemie praktisch unbegrenzte Kombinationsmöglichkeiten. Eine große Herausforderung wird sein, diese mit den zahlreichen Anforderungen der industriellen Anwendung in Einklang zu bringen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [ABKB+99] AUL, D. J., BHAUMIK, A., KENNEDY, A. L., BROWN, W. E., LESAGE, J., & MALO, J. L. (1999). Specific IgG response to monomeric and polymeric diphenylmethane diisocyanate conjugates in subjects with respiratory reactions to isocyanates. *Journal of allergy and clinical immunology*, 103(5), 749-755. DOI: 10.1016/S0091-6749(99)70415-X
- [abo20] ABONI GMBH für Mess- und Automatisierungstechnik: <https://www.aboni.de/messprinzip/>, letzter Abruf: Mai 2020.
- [ACG42] ANTHONY, R. L., CASTON, R. H., & GUTH, E. (1942). Equations of state for natural and synthetic rubber-like materials. I. Unaccelerated natural soft rubber. *The Journal of Physical Chemistry*, 46(8), 826-840. DOI: 10.1021/j150422a005
- [AGO03] ALLPORT, D.C., GILBERT, D.S., & OUTTERSIDE, S.M. (Hrsg.) (2003). *MDI and TDI: safety, health and the environment: a source book and practical guide*. John Wiley & Sons, UK, Chichester. ISBN: 0-471-95812-3
- [AIMS10] ATZENI, E., IULIANO, L., MINETOLA, P., & SALMI, A. (2010). Redesign and cost estimation of rapid manufactured plastic parts. *Rapid Prototyping Journal*. DOI: 10.1108/13552541011065704
- [AL12] ALAMRI, H., & LOW, I. M. (2012). Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites. *Materials & Design*, 42, 214-222. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.05.060
- [AMR93] ALVAREZ-COHEN, L., MCCARTY, P. L., & ROBERTS, P. V. (1993). Sorption of trichloroethylene onto a zeolite accompanied by methanotrophic biotransformation. *Environmental science & technology*, 27(10), 2141-2148. DOI: 10.1021/es00047a021
- [AR17] ARUNKUMAR, T., & RAMACHANDRAN, S. (2017). Surface coating and characterisation of polyurea for liquid storage. *International Journal of Ambient Energy*, 38(8), 781-787. DOI: 10.1080/01430750.2016.1222966
- [AS12] ATZENI, E., & SALMI, A. (2012). Economics of additive manufacturing for end-usable metal parts. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 62(9-12), 1147-1155. ISBN: 978-1-138-00137-4
- [ASER+14] AGUIAR, K. R., SANTOS, V. G., EBERLIN, M. N., RISCHKA, K., NOESKE, M., TREMILIOSI-FILHO, G., & RODRIGUES-FILHO, U. P. (2014). Efficient green synthesis of bis (cyclic carbonate) poly (dimethylsiloxane) derivative using CO 2 addition: a novel precursor for synthesis of urethanes. *RSC advances*, 4(46), 24334-24343. DOI: 10.1039/C4RA03846K
- [ASWZ+14] AI, M., SHISHATSKIY, S., WIND, J., ZHANG, X., NOTTBOHM, C. T., MELLECH, N., ... & GÖLZHÄUSER, A. (2014). Carbon nanomembranes (CNMs) supported by polymer: mechanics and gas permeation. *Advanced Materials*, 26(21), 3421-3426. DOI: 10.1002/adma.201304536
- [AWBO+06] ALLEN, F. H., WATSON, D. G., BRAMMER, L., ORPEN, A. G., TAYLOR, R. (2006) Typical interatomic distances: organic compounds. In: Mathematical, physical and chemical tables. DOI 10.1107/97809553602060000621.
- [Axs12] AXSON TECHNOLOGIES SA (2012), Materialdatenblatt: PX 226 ISOCYANATE, PX 226-245 POLYOL, PX 226/L-245/L POLYOL, TDS12F0072, Cergy, Frankreich.
- [Bak12] BAKER, R. W. (2012). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons. ISBN: 9781118359693

- [Bar37] BARRER, R. M. (1937). Nature of the diffusion process in rubber. *Nature*, 140(3533), 106-107. DOI: 10.1038/140106b0
- [Bar51] BARRER, R. M. (1951). Diffusion in and through Solids. DOI: 10.1021/j150418a018
- [Bar57] BARRER, R. M. (1957). Some properties of diffusion coefficients in polymers. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(2), 178-189. DOI: 10.1021/j150548a012
- [Bar75] BARTON, A. F. (1975). Solubility parameters. *Chemical Reviews*, 75(6), 731-753. DOI: 10.1021/cr60298a003
- [Bat01] BATSANOV, S. S. (2001). Van der Waals radii of elements. *Inorganic materials*, 37(9), 871-885. DOI: 10.1023/A:1011625728803
- [BBCD+17] BROTHERS JR, H. M., BOEHMER, T., CAMPBELL, R. A., DORN, S., KERBLESKI, J. J., LEWIS, S., ... & ZOLLER, W. (2017). Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in personal care products by gas chromatography. *International journal of cosmetic science*, 39(6), 580-588. DOI: 10.1111/ics.12411
- [BBMN+01] BOLOGNESI, C., BAUR, X., MARCZYNSKI, B., NORPPA, H., SEPAI, O., & SABBIONI, G. (2001). Carcinogenic risk of toluene diisocyanate and 4, 4'-methylenediphenyl diisocyanate: epidemiological and experimental evidence. *Critical reviews in toxicology*, 31(6), 737-772. DOI: 10.1080/20014091111974
- [BBR62] BARRER, R. M., BARRIE, J. A., & RAMAN, N. K. (1962). Solution and diffusion in silicone rubber I—A comparison with natural rubber. *Polymer*, 3, 595-603. DOI: 10.1016/0032-3861(62)90108-8
- [BBR62'] BARRER, R. M., BARRIE, J. A., & RAMAN, N. K. (1962). Solution and diffusion in silicone rubber II—The influence of fillers. *Polymer*, 3, 605-614. DOI: 10.1016/0032-3861(62)90109-X
- [BC65] BARRER, R. M., & CHIO, H. T. (1965). Solution and diffusion of gases and vapors in silicone rubber membranes. In *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* (Vol. 10, No. 1, pp. 111-138). New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. DOI: 10.1002/polc.5070100111
- [BCD75] BOONSTRA, B. B., COCHRANE, H., & DANNENBERG, E. M. (1975). Reinforcement of silicone rubber by particulate silica. *Rubber chemistry and technology*, 48(4), 558-576. DOI: 10.5254/1.3539660
- [BE39] BARRER, R. M., & RIDEAL, E. K. (1939). Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. *Transactions of the Faraday Society*, 35, 628-643. DOI: 10.1039/TF9393500628
- [BE39'] BARRER, R. M., & RIDEAL, E. K. (1939). Activated diffusion in membranes. *Transactions of the Faraday Society*, 35, 644-656. DOI: 10.1039/TF9393500644
- [BEMM+10] BROWN, A., ELSER, B., MESSENBOCK, R., MÜNNICH, F., & KOMIYA, S. (2010). Mastering Complexity. *The Boston Consulting Group*.
- [Ber81] BERENS, A. R. (1981). Vinyl chloride monomer in PVC: from problem to probe. *Pure and Applied Chemistry*, 53(2), 365-375. DOI: 10.1351/pac198153020365
- [BGPS14] BOSQ, N., GUIGO, N., PERSELLO, J., & SBIRRAZZUOLI, N. (2014). Melt and glass crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(17), 7830-7840. DOI: 10.1039/C4CP00164H
- [Bha01] BHARADWAJ, R. K. (2001). Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 34(26), 9189-9192. DOI: 10.1021/ma010780b
- [BKMS95] BRITCHER, L. G., KEHOE, D. C., MATISONS, J. G., & SWINCER, A. G. (1995). Siloxane coupling agents. *Macromolecules*, 28(9), 3110-3118. DOI: 10.1021/ma00113a013

- [BKPO03] BECK, K., KREISELMAIER, R., PETERSEIM, V., & OSEN, E. (2003). Permeation durch elastomere dichtungswerkstoffe grundlagen: Werkstoffeigenschaften: Entwicklungstrends. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 56(12), 657-660.
- [Bli20] BLIOCH, A., Silikonfabrik.de: <https://www.silikonfabrik.de/silikone/sf-silikon.html>, letzter Abruf: September 2020.
- [Bli20'] BLIOCH, A., Silikonfabrik.de: <https://www.silikonfabrik.de/silikone/hs-silikon/hs620-hamburger-silikon-silikonkautschuk-abformsilikon.html>, letzter Abruf: September 2020.
- [BLJM61] BINNING, R., LEE, R., JENNINGS, J., & MARTIN, E. (1961). Separation of liquid mixtures by permeation. *Industrial & Engineering Chemistry*, 53(1), 45-50. DOI: 10.1021/ie50613a030
- [BLLR95] BUTTA, E., LIVI, A., LEVITA, G., & ROLLA, P. A. (1995). Dielectric analysis of an epoxy resin during cross-linking. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 33(16), 2253-2261. DOI: 10.1002/polb.1995.090331610
- [BLM63] BARRIE, J. A., LEVINE, J. D., MICHAELS, A. S., & WONG, P. (1963). Diffusion and solution of gases in composite rubber membranes. *Transactions of the Faraday Society*, 59, 869-878. DOI: 10.1039/TF9635900869
- [BLP12] BUNGAY, J. K., LONSDALE, H. K., & DE PINHO, M. N. (2012). *Synthetic Membranes:: Science, Engineering and Applications* (Vol. 181). Springer Science & Business Media. ISBN: 9789400947122
- [BM69] BARRIE, J. A., & MACHIN, D. (1969). The sorption and diffusion of water in silicone rubbers: Part I. Unfilled rubbers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 3(4), 645-672. DOI: /10.1080/00222346908217112
- [BM69'] BARRIE, J. A., & MACHIN, D. (1969). The sorption and diffusion of water in silicone rubbers. Part II. Filled rubbers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 3(4), 673-692. DOI: 10.1080/00222346908217113
- [BMAC+94] BAUR, X., MAREK, W., AMMON, J., CZUPPON, A. B., MARCZYNSKI, B., RAULF-HEIMSOTH, M., ... & FRUHMANN, G. (1994). Respiratory and other hazards of isocyanates. *International archives of occupational and environmental health*, 66(3), 141-152. DOI: 10.1007/BF00380772
- [BMG88] BOVEY, F. A., MIRAU, P. A., & GUTOWSKY, H. S. (1988). *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Elsevier. ISBN: 978-0-08-091699-6
- [BR17] BAUCH, J., & ROSENKRANZ, R. (2017). *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*. Springer-Verlag. ISBN: 9783662539521
- [Bra59] BRANDT, W. W. (1959). Model calculation of the temperature dependence of small molecule diffusion in high polymers. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(7), 1080-1085. DOI: 10.1021/j150577a012
- [BRCF+18] BOROS, R. Z., RÁGYANSZKI, A., CSIZMADIA, I. G., FISER, B., GULJAS, A., FARKAS, L., & VISKOLCZ, B. (2018). Industrial application of molecular computations on the dimerization of methylene diphenyl diisocyanate. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 124(1), 1-14. DOI: 10.1007/s11144-018-1385-1
- [Bre74] DONALD, W. B. (1974). *Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use*, A Wiley-Inter science publication. ISBN: 0471099856
- [Bro07] BROSTOW, W. (2007). *Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C. ISBN: 9781420053128

- [BS95] BARR, T. L., & SEAL, S. (1995). Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(3), 1239-1246. DOI: 10.1116/1.579868
- [BSCT+11] BOURELL, D., STUCKER, B., CRANE, N. B., TUCKERMAN, J., & NIELSON, G. N. (2011). Self-assembly in additive manufacturing: opportunities and obstacles. *Rapid Prototyping Journal*, 17(3), 211–217. DOI: 10.1108/13552541111124798
- [BSSD+05] BALMER, T. E., SCHMID, H., STUTZ, R., DELAMARCHE, E., MICHEL, B., SPENCER, N. D., & WOLF, H. (2005). Diffusion of alkanethiols in PDMS and its implications on microcontact printing ( $\mu$ CP). *Langmuir*, 21(2), 622-632. DOI: 10.1021/la048273l
- [BSSS19] BAE, J., SAMEK, I. A., STAIR, P. C., & SNURR, R. Q. (2019). Investigation of the Hydrophobic Nature of Metal Oxide Surfaces Created by Atomic Layer Deposition. *Langmuir*, 35(17), 5762-5769. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00577
- [BTLA+06] BARBIER, V., TATOULIAN, M., LI, H., AREFI-KHONSARI, F., AJDARI, A., & TABELING, P. (2006). Stable modification of PDMS surface properties by plasma polymerization: application to the formation of double emulsions in microfluidic systems. *Langmuir*, 22(12), 5230-5232. DOI: 10.1021/la053289c
- [Bud07] BUDZIK, G. (2007). Possibilities of using vacuum casting process for manufacturing cast models of turbocharger impellers. *Journal of KONES*, 14, 125-130.
- [Bue55] BUECHE, A. M. (1955). Interaction of polydimethylsiloxanes with swelling agents. *Journal of Polymer Science*, 15(79), 97-103. DOI: 10.1002/pol.1955.120157908
- [Cal93] CALLAGHAN, P. T. (1993). *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*. Oxford University Press on Demand. ISBN: 978-0198539971
- [CCYW+92] CHEN, N. P., CHEN, Y. L., WANG, D. N., HU, C. P., & YING, S. K. (1992). Interpenetrating polymer networks of polyurethane and vinyl ester resin for reactive injection molding process. *Journal of applied polymer science*, 46(12), 2075-2080. DOI 10.1002/app.1992.070461202
- [Cer14] CERESANA EK (2014), Marktstudie Polyurethan (PUR) und Isocyanate (MDI & TDI), 2. Auflage.
- [Cer16] CERESANA EK (2016). Marktstudie Kunststoff-Spritzguss, 1. Auflage.
- [CHH99] CHUA, C. K., HONG, K. H., & HO, S. L. (1999). Rapid tooling technology. Part 1. A comparative study. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 15(8), 604-608. DOI: 10.1007/s001700050108
- [CHK02] CAMACHO, W., HEDENQVIST, M. S., & KARLSSON, S. (2002). Near infrared (NIR) spectroscopy compared with thermogravimetric analysis as a tool for on-line prediction of water diffusion in polyamide 6, 6. *Polymer international*, 51(12), 1366-1370. DOI: 10.1002/pi.1042
- [CHT18] CHT GERMANY GMBH (Nov 2018), Materialdatenblatt: Köraform A 42, Tübingen, Deutschland.
- [CHT20] CHT GERMANY GMBH, Gmeiner, T. (Email vom 20.04.2020)
- [CKKS+16] CHEN, N., KIM, D. H., KOVACIK, P., SOJOURI, H., WANG, M., & GLEASON, K. K. (2016). Polymer thin films and surface modification by chemical vapor deposition: Recent progress. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 7, 373-393. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-033524
- [CKTP+17] CHARALAMBIS, A., KERBACHE, L., TOSELLO, G., PEDERSEN, D. B., & MISCHKOT, M. (2017). Economic analysis of additive manufacturing integration in injection molding process chain. In *International Conference on Industrial Engineering and Systems Management (IESM 2017), October*. DOI: 10.1007/s00170-016-8968-7

- [Cle15] CLEMITSON, I. R. (2015). *Castable polyurethane elastomers*. CRC Press.
- [CLH98] CHANDAK, M. V., LIN, Y. S., JI, W., & HIGGINS, R. J. (1998). Sorption and diffusion of volatile organic compounds in polydimethylsiloxane membranes. *Journal of applied polymer science*, 67(1), 165-175. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980103)67:1<165::AID-APP19>3.0.CO;2-0
- [CLL08] CHUA, C. K., LEONG, K. F., & LIM, C. S. (2008). *Rapid prototyping: principles and applications*. 3. Auflage, World Scientific Publishing Company. ISBN: 9812778977
- [CLS84] CHUNG, T. H., LEE, L. L., & STARLING, K. E. (1984). Applications of kinetic gas theories and multiparameter correlation for prediction of dilute gas viscosity and thermal conductivity. *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 23(1), 8-13. DOI: 10.1021/i100013a002
- [Col12] COLLINS, A. (2012). *Nanotechnology cookbook: practical, reliable and jargon-free experimental procedures*. 1. Auflage, Elsevier Science. ISBN: 978-0-08-097172-8
- [Cor05] CORNEY, J. (2005). The next and last industrial revolution?. *Assembly Automation*. 25(4), 257. DOI: 10.1108/aa.2005.03325daa.002
- [CP51] CRANK, J., & PARK, G. S. (1951). Diffusion in high polymers: some anomalies and their significance. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 1072-1084. DOI: 10.1039/TF9514701072
- [CPLJ+05] CHUNG, S., PARK, S., LEE, I., JEONG, H., & CHO, D. (2005). Replication techniques for a metal microcomponent having real 3D shape by microcasting process. *Microsystem Technologies*, 11(6), 424-428. DOI: 10.1007/s00542-004-0475-3
- [CR07] CHATTOPADHYAY, D. K., & RAJU, K. V. S. N. (2007). Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in polymer science*, 32(3), 352-418. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003
- [Cra48] CRANK, J. (1948). XLV. A diffusion problem in which the amount of diffusing substance is finite.—IV. solutions for small values of the time. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 39(292), 362-376. DOI: 10.1080/14786444808561079
- [Cra51] CRANK, J. (1951). Diffusion in media with variable properties. Part III.—Diffusion coefficients which vary discontinuously with concentration. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 450-461. DOI 10.1039/TF9514700450
- [Cra79] CRANK, J. (1979). *The mathematics of diffusion*. Oxford university press. ISBN: 9780198534112
- [CS98] CHARATI, S. G., & STERN, S. A. (1998). Diffusion of gases in silicone polymers: molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 31(16), 5529-5535. DOI: 10.1021/ma980387e
- [CWC16] CAFFREY, T., WOHLERS, T., & CAMPBELL, R. I. (2016). *Executive summary of the Wohlers Report 2016*. Fort Collins, Colorado: Wohlers. vollständiger Report: ISBN 978-0-9913332-2-6
- [CZS12] CERVANTES, J., ZÁRRAGA, R., & SALAZAR-HERNÁNDEZ, C. (2012). Organotin catalysts in organosilicon chemistry. *Applied Organometallic Chemistry*, 26(4), 157-163. DOI: 10.1002/aoc.2832
- [Czu86] CZUPRYNA, P. (1986). *Das Fliessverhalten elastomerer Abformmassen auf Silikon- und Polyätherbasis nach der Prüfanordnung von JAHN*. Dissertation, Köln.
- [DCNN+18] DAMARI, S. P., CULLARI, L., NADIV, R., NIR, Y., LAREDO, D., GRUNLAN, J., & REGEV, O. (2018). Graphene-induced enhancement of water vapor barrier in polymer nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 134, 218-224. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.09.056

- [Deb53] DEBOER, J. H. (1953). *The dynamical character of adsorption* (Vol. 76, No. 2, p. 166). LWW. DOI: 10.1002/ange.19530651619
- [DIN09] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (Hrsg.). (August 2009) *DIN 53170 Lösemittel für Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Verdunstungszahl*. Beuth Verlag, Berlin.
- [DIN11] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (Hrsg.). (Dezember 2011) *DIN 55660-2 Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels*. Beuth Verlag, Berlin.
- [DIN17] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (Hrsg.). (Dezember 2017) *DIN EN ISO 2360:2017-12, Nichtleitende Überzüge auf nichtmagnetischen metallischen Grundwerkstoffen - Messen der Schichtdicke - Wirbelstromverfahren*, Beuth Verlag, Berlin.
- [DIN17\*] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (Hrsg.). (März 2017) *DIN 53504 Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch*. Beuth Verlag, Berlin.
- [DIN17\*\*] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (Hrsg.). (Dezember 2017) *DIN EN ISO 6179:2017, Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Elastomerfolien und elastomer-beschichtete Gewebe - Bestimmung der Durchlässigkeitsrate von flüchtigen Flüssigkeiten (gravimetrisches Verfahren)*. Beuth Verlag, Berlin.
- [DIN18] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (Hrsg.). (August 2018) *DIN EN ISO 48-5:2018-08, Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung der Härte - Teil 5: Eindruckhärte durch IRHD-Taschengeräteverfahren*, Beuth Verlag, Berlin.
- [DM91] DUFF, D. W., & MACIEL, G. E. (1991). Monitoring the thermal degradation of an isocyanurate-rich MDI-based resin by nitrogen-15 and carbon-13 CP/MAS NMR. *Macromolecules*, 24(3), 651-658. DOI: 10.1021/ma00003a005
- [DMBF99] DE ANGELIS, M. G., MERKEL, T. C., BONDAR, V. I., FREEMAN, B. D., DOGHIERI, F., & SARTI, G. C. (1999). Hydrocarbon and fluorocarbon solubility and dilation in poly (dimethylsiloxane): comparison of experimental data with predictions of the Sanchez-Lacombe equation of state. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(21), 3011-3026. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19991101)37:21<3011::AID-POLB11>3.0.CO;2-V
- [DMJ96] DEARTH, R. S., MERTES, H., & JACOBS, P. J. (1996). An overview of the structure/property relationship of coatings based on 4, 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H12MDI). *Progress in organic coatings*, 29(1-4), 73-79. DOI: 10.1016/S0300-9440(96)00626-1
- [DMLM+06] DENOUAL, M., MACÉ, Y., LE PLOUFLE, B., MOGNOL, P., CASTEL, D., & GIDROL, X. (2006). Vacuum casting to manufacture a plastic biochip for highly parallel cell transfection. *Measurement science and technology*, 17(12), 3134. DOI: 10.1088/0957-0233/17/12/S03
- [DP64] DIBENEDETTO, A. T., & PAUL, D. R. (1964). An interpretation of gaseous diffusion through polymers using fluctuation theory. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 2(2), 1001-1015. DOI: 10.1002/pol.1964.100020234
- [Dra14] DRAGAN, E. S. (2014). Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. *Chemical Engineering Journal*, 243, 572-590. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.065
- [DS79] DIGIACOMO, G., & SPAULDING, E. (1979). A method for determining the permeability and solubility of sulfur in poly (dimethylsiloxane)(RTV). *Journal of Applied Polymer Science*, 23(1), 261-274. DOI: 10.1002/app.1979.070230124

- [Ear88] EARNEST, C. M. (Ed.). (1988). *Compositional analysis by thermogravimetry* (Vol. 997). ASTM International. ISBN: 9780803111776
- [Edw70] EDWARD, J. T. (1970). Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation. *Journal of Chemical Education*, 47(4), 261. DOI: 10.1021/ed047p261
- [EHAD15] EL-WAKIL, N. A., HASSAN, E. A., ABOU-ZEID, R. E., & DUFRESNE, A. (2015). Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. *Carbohydrate polymers*, 124, 337-346. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.076
- [EHE08] EYERER, P., HIRTH, T., & ELSNER, P. (Eds.). (2008). *Polymer engineering*. Springer Science & Business Media. ISBN: 9783540724025
- [Ein05] EINSTEIN, A. (1905). Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der physik*, 322(8), 549-560. DOI: 10.1002/andp.19053220806
- [ESJ06] EL-HAG, A. H., SIMON, L. C., JAYARAM, S. H., & CHERNEY, E. A. (2006). Erosion resistance of nano-filled silicone rubber. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13(1), 122-128. DOI: 10.1109/TDEI.2006.1593410
- [Evo19] EVONIK RESOURCE EFFICIENCY GMBH (2019), Materialdatenblatt: VESTANAT H<sub>12</sub>MDI, Marl, Deutschland
- [EWG02] EFIMENKO, K., WALLACE, W. E., & GENZER, J. (2002). Surface modification of Sylgard-184 poly (dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment. *Journal of colloid and interface science*, 254(2), 306-315. DOI: 10.1006/jcis.2002.8594
- [Fad10] FADLEY, C. S. (2010). X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178, 2-32. DOI: 10.1016/j.elspec.2010.01.006
- [Fav96] FAVRE, E. (1996). Swelling of crosslinked polydimethylsiloxane networks by pure solvents: influence of temperature. *European polymer journal*, 32(10), 1183-1188. DOI: 10.1016/S0014-3057(96)00062-6
- [Fed74] FEDORS, R. F. (1974). A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polymer Engineering & Science*, 14(2), 147-154. DOI: 10.1002/pen.760140211
- [FHB21] FH BIELEFELD – LABOR FÜR KUNSTSTOFFPRÜFUNG UND ANALYTIK: <https://www.fh-bielefeld.de/iium/studium/labore/kunststoffpruefung-und-analytik/vakuumgiessanlage>, letzter Abruf: Januar 2021.
- [Fic55] FICK, A. (1855). Ueber diffusion. *Annalen der Physik*, 170(1), 59-86. DOI: 10.1002/andp.18551700105
- [FK17] FRANCHETTI, M., & KRESS, C. (2017). An economic analysis comparing the cost feasibility of replacing injection molding processes with emerging additive manufacturing techniques. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 88(9-12), 2573-2579. DOI: 10.1007/s00170-016-8968-7
- [FR43] FLORY, P. J., & REHNER JR, J. (1943). Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *The journal of chemical physics*, 11(11), 512-520. DOI: 10.1063/1.1723791
- [FTN08] FADEEVA, V. P., TIKHOVA, V. D., & NIKULICHEVA, O. N. (2008). Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers. *Journal of analytical chemistry*, 63(11), 1094-1106. DOI: 10.1134/S1061934808110142
- [FV17] FANG, X., & VITRAC, O. (2017). Predicting diffusion coefficients of chemicals in and through packaging materials. *Critical reviews in food science and nutrition*, 57(2), 275-312. DOI: 10.1080/10408398.2013.849654

- [FYP06] FREEMAN, B., YAMPOLSKII, Y., & PINNAU, I. (2006). *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. John Wiley & Sons. ISBN: 978-0-470-85345-0
- [FYS05] FENG, X., YUSHENG, S., & SHUHUAI, H. (2005). Synthesis and performance of transparent casting polyurethane resin. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 20(2), 24-28. DOI: 10.1007/BF02838480
- [FZKS+07] FRICK-ENGFELDT, M., ZIMERSON, E., KARLSSON, D., SKARPING, G., ISAKSSON, M., & BRUZE, M. (2007). Is it possible to improve the patch-test diagnostics for isocyanates? A stability study of petrolatum preparations of diphenylmethane-4, 4'-diisocyanate and polymeric diphenylmethane diisocyanate. *Contact Dermatitis*, 56(1), 27-34. DOI: 10.1111/j.1600-0536.2007.01007.x
- [GD20] GIL-VERA, D., DUWE, P. (Betreuer: Martin Wortmann): Untersuchung der geometrieabhängigen Alterung von Silikonwerkzeugen. Fachhochschule Bielefeld, Ingenieurwissenschaften und Mathematik, unveröffentlichte studentische Projektarbeit, 2020
- [GF94] GHOSAL, K., & FREEMAN, B. D. (1994). Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polymers for advanced technologies*, 5(11), 673-697. DOI: 10.1002/pat.1994.220051102
- [GGAF+16] GÅRDEBJER, S., GEBÄCK, T., ANDERSSON, T., FRATINI, E., BAGLIONI, P., BORDES, R., ... & LARSSON, A. (2016). The impact of interfaces in laminated packaging on transport of carboxylic acids. *Journal of Membrane Science*, 518, 305-312. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.06.045
- [GHH96] GEDDE, U. W., HELLEBUYCH, A., & HEDENQVIST, M. (1996). Sorption of low molar mass silicones in silicone elastomers. *Polymer Engineering & Science*, 36(16), 2077-2082. DOI: 10.1002/pen.10603
- [Gia96] GIANNELIS, E. P. (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced materials*, 8(1), 29-35. DOI: 10.1002/adma.19960080104
- [GKT16] GEBHARDT, A., KESSLER, J., & THURN, L. (2016). *3D-Drucken: Grundlagen und Anwendungen des additive manufacturing (AM)*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG. ISBN: 978-3-446-44672-4
- [GLGS+18] GÅRDEBJER, S., LARSSON, M., GEBÄCK, T., SKEPÖ, M., & LARSSON, A. (2018). An overview of the transport of liquid molecules through structured polymer films, barriers and composites—experiments correlated to structure-based simulations. *Advances in colloid and interface science*, 256, 48-64. DOI: 10.1016/j.cis.2018.05.004
- [Gli00] GLICKSMAN, M. E. (2000). *Diffusion in solids: field theory, solid-state principles, and applications* (Vol. 4, p. 2). ISBN: 978-0-471-23972-7
- [GP02] GARCÍA, R., & PÉREZ, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface science reports*, 47(6-8), 197-301. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00077-8
- [GR04] GRÜNIGER, A., & VON ROHR, P. R. (2004). Influence of defects in SiO<sub>x</sub> thin films on their barrier properties. *Thin Solid Films*, 459(1-2), 308-312. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.12.146
- [GS03] GINN, B. T., & STEINBOCK, O. (2003). Polymer surface modification using microwave-oven-generated plasma. *Langmuir*, 19(19), 8117-8118. DOI: 10.1021/la034138h
- [Gus94] GUSEV, A. A., MÜLLER-PLATHE, F., VAN GUNSTEREN, W. F., & SUTER, U. W. (1994). Dynamics of small molecules in bulk polymers. In *Atomistic Modeling of Physical Properties*, 207-247, Springer, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-540-57827-7

- [GVMF+08] GORRASI, G., VITTORIA, V., MURARIU, M., FERREIRA, A. D. S., ALEXANDRE, M., & DUBOIS, P. (2008). Effect of filler content and size on transport properties of water vapor in PLA/calcium sulfate composites. *Biomacromolecules*, 9(3), 984-990. DOI: 10.1021/bm700568n
- [GVRC17] GUERRA-CONTRERAS, A., VILLEGAS, A., RAMÍREZ-OLIVA, E., & CERVANTES, J. (2017). Characterization and Study of Properties in a Polar Solvent of a Functionalized and Quaternized Poly (dimethylsiloxane-co-methyl-hydridosiloxane). *Silicon*, 9(4), 525-533. DOI: 10.1007/s12633-015-9286-7
- [GYB09] GONZAGA, F., YU, G., & BROOK, M. A. (2009). Polysiloxane elastomers via room temperature, metal-free click chemistry. *Macromolecules*, 42(23), 9220-9224. DOI: 10.1021/ma902026j
- [GZ98] GU, Q. G., & ZHOU, Q. L. (1998). Preparation of high strength and optically transparent silicone rubber. *European polymer journal*, 34(11), 1727-1733. DOI: 10.1016/S0014-3057(97)00098-0
- [Hag20] HAGMANN, A., Hagemann Prototypen und Kunststofftechnik: <https://www.rapid-injektor.com>, letzter Abruf: Februar 2020.
- [HAGS+00] HILLBORG, H., ANKNER, J. F., GEDDE, U. W., SMITH, G. D., YASUDA, H. K., & WIKSTRÖM, K. (2000). Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques. *Polymer*, 41(18), 6851-6863. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00039-2
- [Hal02] HALE, A. (2002). Thermosets. in Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Cheng, S. Z. D. (Hrsg.), Elsevier Science. ISBN: 9780444512864
- [Hay14] HAYNES, W. M. (Ed.). (2014). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press. ISBN: 9781482208689
- [HB87] HAVLIN, S., & BEN-AVRAHAM, D. (1987). Diffusion in disordered media. *Advances in Physics*, 36(6), 695-798. DOI: 10.1080/00018738700101072
- [HBS14] HÜSGEN, B., BRIKMANN, J., & STRUBE, O. I. (2014) Silimold – Silikonwerkzeuge für die Kleinserienproduktion. Forschungsreport ... für den Maschinenbau in Nordrhein-Westfalen. 38–39.
- [HD03] HOPKINSON, N., & DICKNES, P. (2003). Analysis of rapid manufacturing—using layer manufacturing processes for production. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 217(1), 31-39. DOI: 10.1243/095440603762554596
- [HDBG05] HERRMANN, C. F., DELRIO, F. W., BRIGHT, V. M., & GEORGE, S. M. (2005). Conformal hydrophobic coatings prepared using atomic layer deposition seed layers and non-chlorinated hydrophobic precursors. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(5), 984. DOI: 10.1088/0960-1317/15/5/013
- [HG16] HLAWACEK, G., & GÖLZHÄUSER, A. (Hrsg.). (2016). *Helium Ion Microscopy*, Springer Nature Switzerland. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41990-9>
- [HHH75] HELLERICH, W., HARSCH, G., & HAENLE, S. (1975). *Werkstoff-Führer Kunststoffe*. München: Carl Hanser Verlag. ISBN: 9783446225596
- [HLÖV+03] HENNEKEN, H., LINDAHL, R., ÖSTIN, A., VOGEL, M., LEVIN, J. O., & KARST, U. (2003). Diffusive sampling of methyl isocyanate using 4-nitro-7-piperazinobenzotriazole (NBDPZ) as derivatizing agent. *Journal of environmental monitoring*, 5(1), 100-105. DOI: 10.1039/B209816B
- [HLZJ+14] HAN, H., LI, S., ZHU, X., JIANG, X., & KONG, X. Z. (2014). One step preparation of porous polyurea by reaction of toluene diisocyanate with water and its characterization. *RSC advances*, 4(63), 33520-33529. DOI: 10.1039/C4RA06383J

- [HMW13] HOPFF, H., MÜLLER, A., & WENGER, F. (2013). *Die Polyamide*. Springer. ISBN: 978-3-642-49183-2
- [Hof17] HOFFMANN, A. (Betreuer: Martin Wortmann): Untersuchungen zur Alterung von Silikonen beim Vakuumgießen. Fachhochschule Bielefeld, Ingenieurwissenschaften und Mathematik, unveröffentlichte Bachelorarbeit, 2017
- [Hof18] HOFFMANN CA. (2018). Komplexitätsmanagement in der Automobilindustrie. In: *Methodik zur Steuerung modularer Produktbaukästen*. AutoUni – Schriftenreihe, Vol. 109. Springer, Wiesbaden. DOI: 10.1007/978-3-658-20562-1\_3
- [HPJD10] HATZIGRIGORIOU, N. B., PAPASPYRIDES, C. D., JOLY, C., & DOLE, P. (2010). Effect of migrant size on diffusion in dry and hydrated polyamide 6. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(15), 8667-8673. DOI: 10.1021/jf100928s
- [HRBS+03] HU, S., REN, X., BACHMAN, M., SIMS, C. E., LI, G. P., & ALLBRITTON, N. (2003). Cross-linked coatings for electrophoretic separations in poly (dimethylsiloxane) microchannels. *Electrophoresis*, 24(21), 3679-3688. DOI: 10.1002/elps.200305592
- [HRDR+05] HELLMICH, W., REGTMEIER, J., DUONG, T. T., ROS, R., ANSELMETTI, D., & ROS, A. (2005). Poly (oxyethylene) based surface coatings for poly (dimethylsiloxane) microchannels. *Langmuir*, 21(16), 7551-7557. DOI: 10.1021/la0510432
- [HW87] HERWIG, H., & WENTERODT, T. (2012). *Entropie für Ingenieure*. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, Germany (in German). ISBN: 3834817147
- [HWK56] HAUSER, R. L., WALKER, C., & KILBOURNE, F. L. (1956). Swelling of silicone elastomers. *Industrial & Engineering Chemistry*, 48(7), 1202-1208. DOI: 10.1021/ie50559a034
- [Ibe11] IBEH, C. C. (2011). Thermoplastic materials: properties, manufacturing methods, and applications. CRC Press, 105-107. ISBN: 9781420093834
- [IJ96] ICELAND, H. B., & JOHNSON, J. S. (1996). Recreating Missing Tools: Silicone Rubber Casting and Lithic Production Debitage Analysis. *Lithic Technology*, 21(2), 149-154. DOI: 10.1080/01977261.1996.11720927
- [Ion05] IONESCU, M. (2005). *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Rapra Technology Limited. ISBN: 978-1859575017
- [IPZ10] ILYIN, V., PROCACCIA, I., & ZAGORODNY, A. (2010). Stochastic processes crossing from ballistic to fractional diffusion with memory: exact results. *Physical Review E*, 81(3), 030105. DOI: 10.1103/PhysRevE.81.030105
- [JGSS+13] JOHNSON, L. M., GAO, L., SHIELDS IV, C. W., SMITH, M., EFIMENKO, K., CUSHING, K., ... & LÓPEZ, G. P. (2013). Elastomeric microparticles for acoustic mediated bioseparations. *Journal of nanobiotechnology*, 11(1), 22. DOI: 10.1186/1477-3155-11-22
- [JIM09] JAAFAR, J., ISMAIL, A. F., & MATSUURA, T. (2009). Preparation and barrier properties of SPEEK/Cloisite 15A®/TAP nanocomposite membrane for DMFC application. *Journal of Membrane Science*, 345(1-2), 119-127. DOI: 10.1016/j.memsci.2009.08.035
- [JK90] JORDAN, S. M., & KOROS, W. J. (1990). Permeability of pure and mixed gases in silicone rubber at elevated pressures. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(6), 795-809. DOI: 10.1002/polb.1990.090280602
- [JSCZ+17] JIANG, S., SHI, R., CHENG, H., ZHANG, C., & ZHAO, F. (2017). Synthesis of polyurea from 1, 6-hexanediamine with CO<sub>2</sub> through a two-step polymerization. *Green Energy & Environment*, 2(4), 370-376. DOI: 10.1016/j.gee.2017.05.001

- [JVMB00] JO, B. H., VAN LERBERGHE, L. M., MOTSEGOOD, K. M., & BEEBE, D. J. (2000). Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer. *Journal of microelectromechanical systems*, 9(1), 76-81. DOI: 10.1109/84.825780
- [Kam57] KAMMERMEYER, K. (1957). Silicone rubber as a selective barrier. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49(10), 1685-1686. DOI: 10.1021/ie50574a024
- [Kau18] KAUFMANN, I. (Betreuer: Alexander Heide): Beschichten von Silikon. Fachhochschule Bielefeld, Ingenieurwissenschaften und Mathematik, unveröffentlichte Bachelorarbeit, 2018
- [KBGR02] KNITTER, R., BAUER, W., GÖHRING, D., & RISTHAUS, P. (2002). RP process chains for ceramic microcomponents. *Rapid Prototyping Journal*, 8(2), 76-82. DOI: 10.1108/13552540210420943
- [KC13] KUO, C. C., & CHEN, Y. R. (2013). Rapid optical inspection of bubbles in the silicone rubber. *Optik*, 124(13), 1480-1485. DOI: 10.1016/j.ijleo.2012.04.010
- [KCH92] KIM, S. H., CHERNEY, E. A., & HACKAM, R. (1992). Effects of filler level in RTV silicone rubber coatings used in HV insulators. *IEEE Transactions on electrical insulation*, 27(6), 1065-1072. DOI: 10.1109/14.204855
- [KCSD+13] KUMAR, S. K., CASTRO, M., SAITER, A., DELBREILH, L., FELLER, J. F., THOMAS, S., & GROHENS, Y. (2013). Development of poly (isobutylene-co-isoprene)/reduced graphene oxide nanocomposites for barrier, dielectric and sensing applications. *Materials Letters*, 96, 109-112. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.01.036
- [KH03] KASPAR, C., HAGENHOFF, S. (2003). Individualität und Produktindividualisierung-Kundenprofile für die Personalisierung von digitalen Produkten. *Work Report of the Department Wirtschaftsinformatik II*, (17), Universität Göttingen.
- [KH76] KONG, J. M., & HAWKES, S. J. (1976). Diffusion in silicone stationary phases. *Journal of Chromatographic Science*, 14(6), 279-287. DOI: 10.1093/chromsci/14.6.279
- [KHH98] KAI, C. C., HOWE, C. T., & HOE, E. K. (1998). Integrating rapid prototyping and tooling with vacuum casting for connectors. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 14(9), 617-623. DOI: 10.1007/BF01192280
- [Kie12] KIER, L. (2012). *Molecular connectivity in chemistry and drug research* (Vol. 14). Elsevier. ISBN: 9780323158312
- [Kir07] KIREŠ, M. (2007). Archimedes' principle in action. *Physics Education*, 42(5), 484. DOI: 10.1088/0031-9120/42/5/006
- [KM13] KAPRIDAKI, C., & MARAVELAKI-KALAITZAKI, P. (2013). TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-PDMS nanocomposite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. *Progress in Organic Coatings*, 76(2-3), 400-410. DOI: 10.1016/J.PORGCOAT.2012.10.006
- [KMS96] KOROS, W. J., MA, Y. H., & SHIMIDZU, T. (1996). Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(7), 1479-1489. DOI: 10.1351/pac199668071479
- [KPY10] KIM, K., PARK, S. W., & YANG, S. S. (2010). The optimization of PDMS-PMMA bonding process using silane primer. *BioChip Journal*, 4(2), 148-154. DOI: 10.1007/s13206-010-4210-0
- [KQLC19] KUO, C. C., QIU, W. K., LIU, H. A., & CHANG, C. M. (2019). Filling mechanism for prototype parts produced by vacuum differential pressure casting technology. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 105(1-4), 1469-1481. DOI: 10.1007/s00170-019-04386-7

- [KRKL+20] KARL, C. W., RAHIMI, W., KUBOWICZ, S., LANG, A., GEISLER, H., & GIESE, U. (2020). Surface Modification of Ethylene Propylene Diene Terpolymer Rubber by Plasma Polymerization Using Organosilicon Precursors. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(9), 3789-3796. DOI: 10.1021/acsapm.0c00401
- [KSK81] KORMOS, L. H., SANDRIDGE, R. L., & KELLER, J. (1981). Determination of isocyanates in air by liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytical Chemistry*, 53(7), 1122-1125. DOI: 10.1021/ac00230a046
- [KSSF+19] KHALIL, H. A., SAURABH, C. K., SYAKIR, M. I., FAZITA, M. N., BHAT, A., BANERJEE, A., ... & TAHIR, P. M. (2019). Barrier properties of biocomposites/hybrid films. In *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (pp. 241-258). Woodhead Publishing. ISBN: 9780081022924
- [KSW89] KOERNER, G., SCHULZE, M., & WEIS, J. (1989). *Silicone – Chemie und Technologie*. Vulkan-Verlag, Essen. ISBN: 3802721551
- [Kum36] KUMMER, E. E. (1836). Über die hypergeometrische Reihe. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 1836(15), 39-83. DOI: 10.1515/crll.1836.15.39
- [Kuo13] KUO, C. C. (2013). Fabrication of modeling platform for fused deposition modeling using vacuum casting. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 44(11), 922-926. DOI: 10.1002/mawe.201300119
- [KW17] KUO, C. C., & WU, M. X. (2017). Evaluation of service life of silicone rubber molds using vacuum casting. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 90(9-12), 3775-3781. DOI: 10.1007/s00170-016-9755-1
- [LAB04] LENZ, P., AJO-FRANKLIN, C. M., & BOXER, S. G. (2004). Patterned supported lipid bilayers and monolayers on poly (dimethylsiloxane). *Langmuir*, 20(25), 11092-11099. DOI: 10.1021/la048450i
- [Lan18] LANGMUIR, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004
- [Lan22] LANGMUIR, I. (1922). Surface chemistry Nobel lecture, December 14, 1932 Nobel Lectures. *Chemistry 1941*, 287-325.
- [LBWH09] LEWIS, H. G. P., BANSAL, N. P., WHITE, A. J., & HANDY, E. S. (2009). HWCVD of polymers: Commercialization and scale-up. *Thin Solid Films*, 517(12), 3551-3554. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.01.114
- [LCG04] LAGARON, J. M., CATALÁ, R., & GAVARA, R. (2004). Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. *Materials Science and Technology*, 20(1), 1-7. DOI: 10.1179/026708304225010442
- [LD73] LOVERING, E. G., & BLACK, D. B. (1973). Drug permeation through membranes I: Effect of various substances on amobarbital permeation through polydimethylsiloxane. *Journal of pharmaceutical sciences*, 62(4), 602-606. DOI: 10.1002/jps.2600630811
- [LD74] LOVERING, E. G., & BLACK, D. B. (1974). Diffusion layer effects on permeation of phenylbutazone through polydimethylsiloxane. *Journal of pharmaceutical sciences*, 63(9), 1399-1402. DOI: 10.1002/jps.2600630914
- [Lec12] LECHNER, P. (2012). *Untersuchungen zum mikrowellenunterstützten Aushärten von vernetzenden Harzsystemen auf Polyurethan- und Kohlenwasserstoffbasis*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt.
- [Lee75] LEE, W. A., RUTHERFORD, R. A. (1975). In: Brandrup, J., Immergut, E. H. (eds) *Polymer handbook*, 2. Ausgabe, Wiley, New York. DOI: 10.1002/actp.1984.010350425

- [Lee98] LEE, S. (1998). *Thermoplastic Polyurethane Markets in the EU: Production, Technology, Applications and Trends: a Report from Rapra's Industry Analysis and Publishing Group*. iSmithers Rapra Publishing. ISBN 1-85957-117-4
- [LG07] LUPING, T., & GULIKERS, J. (2007). On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete. *Cement and concrete research*, 37(4), 589-595. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.01.006
- [LLCA11] LI, J., LEWIS, C. L., CHEN, D. L., & ANTHAMATTEN, M. (2011). Dynamic mechanical behavior of photo-cross-linked shape-memory elastomers. *Macromolecules*, 44(13), 5336-5343. DOI: 10.1021/ma2004019
- [LLP09] LEWICKI, J. P., LIGGAT, J. J., & PATEL, M. (2009). The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94(9), 1548-1557. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.030
- [LMLC+03] LAU, K. K., MURTHY, S. K., LEWIS, H. G. P., CAULFIELD, J. A., & GLEASON, K. K. (2003). Fluorocarbon dielectrics via hot filament chemical vapor deposition. *Journal of Fluorine Chemistry*, 122(1), 93-96. DOI: 10.1016/S0022-1139(03)00099-X
- [LMSM+02] LAFFONT, L., MONTHIOUX, M., SERIN, V., MATHUR, R. B., GUIMON, C., & GUIMON, M. F. (2004). An EELS study of the structural and chemical transformation of PAN polymer to solid carbon. *Carbon*, 42(12-13), 2485-2494. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.04.043
- [Lon65] LONG, R. B. (1965). Liquid permeation through plastic films. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 4(4), 445-451. DOI: 10.1021/i160016a015
- [LPP85] LADD, M. F. C., & PALMER, R. A. (1985). *Structure determination by X-ray crystallography*. New York: Plenum Press. ISBN: 9781461439547
- [LPW03] LEE, J. N., PARK, C., & WHITESIDES, G. M. (2003). Solvent compatibility of poly (dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. *Analytical chemistry*, 75(23), 6544-6554. DOI: 10.1021/ac0346712
- [LR71] LEE, B., & RICHARDS, F. M. (1971). The interpretation of protein structures: estimation of static accessibility. *Journal of molecular biology*, 55(3), 379-IN4. DOI: 10.1016/0022-2836(71)90324-X
- [LSK03] LEVY, G. N., SCHINDEL, R., & KRUTH, J. P. (2003). Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives. *CIRP annals*, 52(2), 589-609. DOI: 10.1016/S0007-8506(07)60206-6
- [LSLX16] LI, H. Q., SHAO, Q., LUO, H., & XU, J. (2016). Polyurethane foams from alkaline lignin-based polyether polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(14). DOI: 10.1002/app.43261
- [Luk01] LUKEY C. A. (2001) Thermoset Coatings. In: Parker, G. *Encyclopedia of materials: science and technology*. Elsevier, 9209-9215. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01659-4
- [LZHZ+15] LIU, J., ZONG, G., HE, L., ZHANG, Y., LIU, C., & WANG, L. (2015). Effects of fumed and mesoporous silica nanoparticles on the properties of sylgard 184 polydimethylsiloxane. *Micromachines*, 6(7), 855-864. DOI: 10.3390/mi6070855
- [MAH61] MCCALL, D. W., ANDERSON, E. W., & HUGGINS, C. M. (1961). Self-Diffusion in Linear Dimethylsiloxanes. *The Journal of Chemical Physics*, 34(3), 804-808. DOI: 10.1063/1.1668160
- [Mas03] MASSEY, L. K. (2003). *Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials*. William Andrew. ISBN: 9781884207976

- [MBNF00] MERKEL, T. C., BONDAR, V. I., NAGAI, K., FREEMAN, B. D., & PINNAU, I. (2000). Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(3), 415-434. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(20000201)38:3<415::AID-POLB8>3.0.CO;2-Z
- [MBNF99] MERKEL, T. C., BONDAR, V., NAGAI, K., FREEMAN, B. D., & YAMPOLSKII, Y. P. (1999). Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (2, 2-bis (trifluoromethyl)-4, 5-difluoro-1, 3-dioxole-co-tetrafluoroethylene). *Macromolecules*, 32(25), 8427-8440. DOI: 10.1021/ma990685r
- [MCXL+14] MENG, Y., CHU, J., XUE, J., LIU, C., WANG, Z., & ZHANG, L. (2014). Design and synthesis of non-crystallizable, low-t g polysiloxane elastomers with functional epoxy groups through anionic copolymerization and subsequent epoxidation. *Rsc Advances*, 4(59), 31249-31260. DOI: 10.1039/C4RA02293A
- [Mei07] MEIER-WESTHUES, U. (2007). *Polyurethane: Lacke, Kleb-und Dichtstoffe*. Vincentz Network GmbH & Co KG. ISBN 9783866308961
- [Mei07] MEIER-WESTHUES, U. (2007). *Polyurethane: Lacke, Kleb-und Dichtstoffe*. 1. Auflage, Vincentz Network GmbH & Co KG, Hannover.
- [MGN94] METZLER, R., GLÖCKLE, W. G., & NONNENMACHER, T. F. (1994). Fractional model equation for anomalous diffusion. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 211(1), 13-24. DOI: 10.1016/0378-4371(94)90064-7
- [MHMS11] MENGES, G., HABERSTROH, E., MICHAELI, W., & SCHMACHTENBERG, E. (2014). *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG. ISBN: 3446427627
- [MIHT83] MASUDA, T., ISOBE, E., HIGASHIMURA, T., & TAKADA, K. (1983). Poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability. *Journal of the American Chemical Society*, 105(25), 7473-7474. DOI: 10.1021/ja00363a061
- [MJ04] MICHAELI, W., & JOHANNABER, F. (2004). *Handbuch Spritzgießen*. 2. Auflage, Hanser Verlag, München. ISBN: 978-3-446-22966-2
- [MK00] METZLER, R., & KLAFTER, J. (2000). The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Physics reports*, 339(1), 1-77. DOI: 10.1016/S0370-1573(00)00070-3
- [MKLP+03] MAKAMBA, H., KIM, J. H., LIM, K., PARK, N., & HAHN, J. H. (2003). Surface modification of poly (dimethylsiloxane) microchannels. *Electrophoresis*, 24(21), 3607-3619. DOI: 10.1002/elps.200305627
- [MKT20] MK TECHNOLOGY GMBH, *Technisches Datenblatt: Vakuumgießanlage MK Mini*, letzter Abruf: Februar 2020.
- [MLGC95] MAZAN, J., LECLERC, B., GALANDRIN, N., & COUARRAZE, G. (1995). Diffusion of free polydimethylsiloxane chains in polydimethylsiloxane elastomer networks. *European polymer journal*, 31(8), 803-807. DOI: 10.1016/0014-3057(95)00039-9
- [MLGM12] MARKOV, D. A., LILLIE, E. M., GARBETT, S. P., & MCCAWLEY, L. J. (2014). Variation in diffusion of gases through PDMS due to plasma surface treatment and storage conditions. *Biomedical microdevices*, 16(1), 91-96. DOI: 10.1007/s10544-013-9808-2
- [MM06] MENARD, K. P., & MENARD, N. (2017). Dynamic mechanical analysis. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, John Wiley & Sons, 1-25. DOI: 10.1002/9780470027318.a2007.pub3
- [Mor18] MORARI DO NASCIMENTO, G. (2018) *Raman Spectroscopy*. Books on Demand. ISBN: 9781789230000

- [Mos70] MOST JR, C. F. (1970). Some filler effects on diffusion in silicone rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(4), 1019-1024. DOI: 10.1002/app.1970.070140412
- [MP09] MENCZEL, J. D., & PRIME, R. B. (Hrsg.). (2009). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. ISBN: 9780471769170
- [MP13] MAHINDRU, D. V., PRIYANKA MAHENDRU, S. R. M. G. P. C., & TEWARI GANJ, L. (2013). Review of rapid prototyping-technology for the future. *Global journal of computer science and technology*.
- [MTB14] MAIA, F., TEDIM, J., BASTOS, A. C., FERREIRA, M. G., & ZHELUDKEVICH, M. L. (2014). Active sensing coating for early detection of corrosion processes. *RSC Advances*, 4(34), 17780-17786. DOI: 10.1039/c4ra00826j
- [MTWS+01] MANIAS, E., TOUNY, A., WU, L., STRAWHECKER, K., LU, B., & CHUNG, T. C. (2001). Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties. *Chemistry of Materials*, 13(10), 3516-3523. DOI: 10.1021/cm0110627
- [Mül94] MÜLLER-PLATHE, F. (1994). Permeation of polymers—a computational approach. *Acta Polymerica*, 45(4), 259-293. DOI: 10.1002/actp.1994.010450401
- [MVS19] MAZUREK, P., VUDAYAGIRI, S., & SKOV, A. L. (2019). How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 48(6), 1448-1464. DOI: 10.1039/C8CS00963E
- [MWWD+08] MYUNG, D., WATERS, D., WISEMAN, M., DUHAMEL, P. E., NOOLANDI, J., TA, C. N., & FRANK, C. W. (2008). Progress in the development of interpenetrating polymer network hydrogels. *Polymers for advanced technologies*, 19(6), 647-657. DOI: 10.1002/pat.1134
- [NBHT06] NOKKEN, M., BODDY, A., HOOTON, R. D., & THOMAS, M. D. A. (2006). Time dependent diffusion in concrete—three laboratory studies. *Cement and Concrete Research*, 36(1), 200-207. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.03.030
- [NBSE+08] NOTTBOHM, C. T., BEYER, A., SOLOGUBENKO, A. S., ENNEN, I., HÜTTEN, A., RÖSNER, H., ... & GÖLZHÄUSER, A. (2008). Novel carbon nanosheets as support for ultrahigh-resolution structural analysis of nanoparticles. *Ultramicroscopy*, 108(9), 885-892. DOI: 10.1016/j.ultramic.2008.02.008
- [NDS96] NING, L., DE-NING, W., & SHENG-KANG, Y. (1996). Crystallinity and hydrogen bonding of hard segments in segmented poly (urethane urea) copolymers. *Polymer*, 37(16), 3577-3583. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00166-8
- [NDSL04] NOESKE, M., DEGENHARDT, J., STRUDTHOFF, S., & LOMMATZSCH, U. (2004). Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion. *International journal of adhesion and adhesives*, 24(2), 171-177. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2003.09.006
- [Neo96] NEOGI, P. (1996). *Diffusion in polymers* (Vol. 32). CRC Press. ISBN: 082479530X
- [NKPL17] NYGAARD, M., KRAGELUND, B. B., PAPALEO, E., & LINDORFF-LARSEN, K. (2017). An efficient method for estimating the hydrodynamic radius of disordered protein conformations. *Biophysical journal*, 113(3), 550-557. DOI: 10.1016/j.bpj.2017.06.042.
- [NKSJ+15] NØRNBERG, P., KNAK JENSEN, S. J., SKIBSTED, J., JAKOBSEN, H. J., TEN KATE, I. L., GUNNLAUGSSON, H. P., ... & KONDRUP, J. C. (2015). Binding of methane to activated mineral surfaces—a methane sink on Mars?. In *European Planetary Science Congress* (Vol. 10).
- [NN12] N.N. (2012). Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) „Polymeres MDI“ (PMDI) [MAK Value Documentation in German language, 1992]. In *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*, Wiley-VCH Verlag. DOI: /10.1002/3527600418.mb10168stad0018

- [NSFT+19] NEUMANN, C., SZWED, M., FREY, M., TANG, Z., KOZIEŁ, K., CYGANIK, P., & TURCHANIN, A. (2019). Preparation of Carbon Nanomembranes without Chemically Active Groups. *ACS applied materials & interfaces*, 11(34), 31176-31181. DOI: 10.1021/acsami.9b09603
- [NSLN+09] NG, W. C., SEET, H. L., LEE, K. S., NING, N., TAI, W. X., SUTEDJA, M., ... & LI, X. P. (2009). Micro-spike EEG electrode and the vacuum-casting technology for mass production. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(9), 4434-4438. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.10.051
- [OBLU90] OTT, A., BOUCHAUD, J. P., LANGEVIN, D., & URBACH, W. (1990). Anomalous diffusion in "living polymers": A genuine Levy flight?. *Physical review letters*, 65(17), 2201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.65.2201
- [OCC02] ONG, H. S., CHUA, C. K., & CHEAH, C. M. (2002). Rapid moulding using epoxy tooling resin. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 20(5), 368-374. DOI: 10.1007/s001700200165
- [OD12] OWEN, M. J., & DVORNIC, P. R. (2012). Silicone surface science. *Advances in Silicon Science*, 4, Springer, Dordrecht Heidelberg New York London. ISBN: 78-94-007-3875-1
- [OD84] OSAKI, K., & DOI, M. (1984). Nonlinear viscoelasticity of concentrated polymer systems. *Journal of Polymer Engineering*, 4(1-2), 35-72.
- [OHB08] OLEKSY, M., HENECZKOWSKI, M., & BUDZIK, G. (2008). Composites of unsaturated polyester resins applied in vacuum casting technology. *Polimery*, 53(2). DOI: 10.14314/polimery.2008.144
- [OHB10] OLEKSY, M., HENECZKOWSKI, M., & BUDZIK, G. (2010). Application of computer simulation of thermoset resins casting in rapid prototyping techniques. *Polimery*, 55(11-12), 895-898. DOI: 10.14314/polimery.2010.895
- [OW69] OWENS, D. K., & WENDT, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*, 13(8), 1741-1747. DOI: 10.1002/app.1969.070130815
- [Pan87] PANDLER, W. W. (1987). *Nuclear Magnetic Resonance: General Concepts and Applications*. Wiley. ISBN: 9780471839798
- [Par50] PARK, G. S. (1950). The diffusion of some halo-methanes in polystyrene. *Transactions of the Faraday Society*, 46, 684-697. DOI: 10.1039/TF9504600684
- [Par53] PARK, G. S. (1953). An experimental study of the influence of various factors on the time dependent nature of diffusion in polymers. *Journal of Polymer Science*, 11(2), 97-115. DOI: 10.1002/pol.1953.120110201
- [PC68] PARK, G. S., & CRANK, J. (1968). *Diffusion in polymers*. ISBN: 9780121970505
- [PCG01] PRYCE LEWIS, H. G., CAULFIELD, J. A., & GLEASON, K. K. (2001). Perfluorooctane sulfonyl fluoride as an initiator in hot-filament chemical vapor deposition of fluorocarbon thin films. *Langmuir*, 17(24), 7652-7655. DOI: 10.1021/la0104929
- [PD12] PHAM, D., & DIMOV, S. S. (2012). *Rapid manufacturing: the technologies and applications of rapid prototyping and rapid tooling*. Springer Science & Business Media, London Berlin Heidelberg. ISBN: 1-85233-360-X
- [PD65] PAUL, D. R., & DIBENEDETTO, A. T. (1965). Diffusion in amorphous polymers. In *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* (Vol. 10, No. 1, pp. 17-44). New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. DOI: 10.1002/polc.5070100105
- [PE70] PAUL, D. R., & EBRA-LIMA, O. M. (1970). Pressure-induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(9), 2201-2224. DOI: 10.1002/app.1970.070140903

- [Pet19] PETKAU, R. (Betreuer: Martin Wortmann): Untersuchung der Diffusionsbarriereigenschaften von amorphen Thermoplasten gegenüber Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat. Fachhochschule Bielefeld, Ingenieurwissenschaften und Mathematik, unveröffentlichte Bachelorarbeit, **2019**
- [Pet94] PETROPOULOS, J. H. (1994). Mechanisms and theories for sorption and diffusion of gases in polymers. *Polymeric gas separation membranes*, 4, 110-121. ISBN: 9781315896786
- [Pie04] PIECHOWIAK, J. (2004). *Strategien zum Aufbau von Produktionskapazitäten in Polen aus Sicht eines deutschen Mittelständlers*. Diplomica Verlag GmbH. ISBN 9783832476960
- [Pir07] PIRINGER, O. (2007). Mathematical modelling of chemical migration from food contact materials. In *Chemical migration and food contact materials* (pp. 180-202). Woodhead Publishing. ISBN: 978-1-84569-029-8
- [PKKK13] PISSIS, P., KLONOS, P., KRIPOTOU, S., & KYRITSIS, A. (2013, May). Thermal Transitions and Segmental Dynamics in Polymer Nanocomposites. In *5th International Seminar on 'Modern Polymeric Materials for Environmental Applications* (pp. 15-17).
- [PRH09] PERL, A., REINHOUDT, D. N., & HUSKENS, J. (2009). Microcontact printing: limitations and achievements. *Advanced Materials*, 21(22), 2257-2268. DOI: 10.1002/adma.200801864
- [PZWG19] PENG, J., ZHAO, X., WANG, W., & GONG, X. (2019). Durable self-cleaning surfaces with superhydrophobic and highly oleophobic properties. *Langmuir*, 35(25), 8404-8412. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b01507
- [QXW10] QIN, D., XIA, Y., & WHITESIDES, G. M. (2010). Soft lithography for micro-and nanoscale patterning. *Nature protocols*, 5(3), 491-502. DOI: 10.1038/nprot.2009.234
- [RAA96] RUSSO, S., AGGARWAL, S. L., ALLEN, G. (1996) *Comprehensive Polymer Science and Supplements: Comprehensive Polymer Science and Supplements*. 2. Auflage, Pergamon Press, Oxford. ISBN: 0-08-042708-1
- [RAB07] RAHMATI, S., AKBARI, J., & BARATI, E. (2007). Dimensional accuracy analysis of wax patterns created by RTV silicone rubber molding using the Taguchi approach. *Rapid Prototyping Journal*. DOI: 10.1108/13552540710736803
- [Rad99] RADHAKRISHNAN, T. S. (1999). New method for evaluation of kinetic parameters and mechanism of degradation from pyrolysis–GC studies: thermal degradation of polydimethylsiloxanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(3), 441-450.
- [Ral19] RALEIGH, P. (2019) Regulations loom over European silicone industry. *Rubber & Plastic News*.
- [RB77] ROLSTON, D. E., & BROWN, B. D. (1977). Measurement of soil gaseous diffusion coefficients by a transient-state method with a time-dependent surface condition. *Soil Science Society of America Journal*, 41(3), 499-505. DOI: 10.2136/sssaj1977.03615995004100030013x
- [Reh94] REHG, J.K. (1994). *Computer Integrated Manufacturing*, 3. Ausgabe, Prentice-Hall, Englewood Cliffs. ISBN-13: 978-0131134133
- [RG20] R&G FASERVERBUNDWERKSTOFFE GMBH:  
[https://www.r-g.de/wiki/Abformmassen\\_aus\\_Silikonkautschuk](https://www.r-g.de/wiki/Abformmassen_aus_Silikonkautschuk), letzter Abruf: April 2020.
- [Rie06] RIEMENSCHNEIDER, M. (2006). *Der Wert von Produktvielfalt: Wirkung großer Sortimente auf das Verhalten von Konsumenten*. 1. Auflage, Springer, Wiesbaden. ISBN 3-8350-0305-4

- [RM19] REUIL, S., & MUZZOPAPPA, P. (2019). 3D Casts from natural molds: A case study in fossil frogs. *Publicación Electrónica de la Asociación Paleontológica Argentina*, 19(1). DOI: 10.5710/PEAPA.14.04.2019.280
- [ROAA11] RAMLI, M. R., OTHMAN, M. B. H., ARIFIN, A., & AHMAD, Z. (2011). Cross-link network of polydimethylsiloxane via addition and condensation (RTV) mechanisms. Part I: Synthesis and thermal properties. *Polymer degradation and stability*, 96(12), 2064-2070. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.001
- [Rob68] ROBB, W. L. (1968). Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 146(1), 119-137. DOI: 10.1111/j.1749-6632.1968.tb20277.x
- [Rob77] ROBERTSON, A. R. (1977). The CIE 1976 color-difference formulae. *Color Research & Application*, 2(1), 7-11. DOI: 10.1002/j.1520-6378.1977.tb00104.x
- [Rol13] ROLAND, C. M. (2013). Interpenetrating Polymer Networks (IPN Q1): Structure and Mechanical Behavior. DOI: 10.1007/978-3-642-36199-9\_91-1
- [RRS03] RAMOS, A. M., RELVAS, C., & SIMO, J. A. (2003). Vacuum casting with room temperature vulcanising rubber and aluminium moulds for rapid manufacturing of quality parts: a comparative study. *Rapid Prototyping Journal*. DOI: 10.1108/13552540310467121
- [RSK10] RUSINA, T. P., SMEDES, F., & KLANOVA, J. (2010). Diffusion coefficients of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in polydimethylsiloxane and low-density polyethylene polymers. *Journal of applied polymer science*, 116(3), 1803-1810. DOI: 10.1002/app.31704
- [RSM15] REZAKAZEMI, M., SHAHIDI, K., & MOHAMMADI, T. (2015). Synthetic PDMS composite membranes for pervaporation dehydration of ethanol. *Desalination and Water Treatment*, 54(6), 1542-1549. DOI: 10.1080/19443994.2014.887036
- [RSTT00] ROTHKA, J., STUDD, R., TATE, K., & TIMPE, D. (2000). Outgassing of Silicone Elastomers. *ArlonSilicone Technology Division, ISC*.
- [RTH06] RUFFO, M., TUCK, C., & HAGUE, R. (2006). Cost estimation for rapid manufacturing-laser sintering production for low to medium volumes. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 220(9), 1417-1427. DOI: 10.1243/09544054JEM517
- [SA20] Sigma Aldrich, IR Spectrum Table & Chart, online: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>, letzter Abruf: Februar 2020.
- [SADH89] SALEEM, M., ASFOUR, A. F. A., DE KEE, D., & HARRISON, B. (1989). Diffusion of organic penetrants through low density polyethylene (LDPE) films: effect of size and shape of the penetrant molecules. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(3), 617-625. DOI: 10.1002/app.1989.070370303
- [SAN96] SANDBERG, P. (1996) Durability of concrete in saline environment. Cementa: Danderyd. ISBN: 91-87334-12-7
- [SB81] SCHMIDT, M., & BURCHARD, W. (1981). Translational diffusion and hydrodynamic radius of unperturbed flexible chains. *Macromolecules*, 14(1), 210-211. DOI: 10.1021/ma50002a045
- [SBBH15] STRUBE, O. I., BRIESENICK, D., BRIKMANN, J., & HÜSGEN, B. (2015). Examination of the Aging Effects of Silicone Molds During Vacuum Casting Processes via Scanning Electron Microscopy. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54(5), 494-498. DOI: 10.1080/03602559.2014.958779

- [SBH14] STRUBE, O. I., BRIKMANN, J., & HÜSGEN, B. (2014). Enhancement of the Long Life Cycle of Silicone Molds for Vacuum Casting Processes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(13), 1327-1332. DOI: 10.1080/03602559.2014.886123
- [SBHB+15] STRUBE, O. I., BRIESENICK, D., HECKEL, T., BRIKMANN, J., HÜSGEN, B. (2015) On the aging effects of silicone molds for vacuum casting processes – investigation of contamination and life-time improvement. *Bulletin of Materials Research and Engineering*. 9–17. ISBN: 978-3-8440-3403-5
- [SC70] SIEGEL, R. D., & COUGHLIN, R. W. (1970). Errors in diffusivity as deduced from permeation experiments using the time-lag technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(12), 3145-3149. DOI: 10.1002/app.1970.070141218
- [SC94] SUN, Y. M., & CHEN, J. (1994). Sorption/desorption properties of ethanol, toluene, and xylene in poly (dimethylsiloxane) membranes. *Journal of applied polymer science*, 51(10), 1797-1804. DOI: 10.1002/app.1994.070511014
- [SCFP16] SILVA, F. A., CHAGAS-SILVA, F. A., FLORENZANO, F. H., & PISSETTI, F. L. (2016). Poly (dimethylsiloxane) and poly [vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] based cross-linked organic-inorganic hybrid adsorbent for copper (II) removal from aqueous solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27(12), 2181-2191. DOI: 10.5935/0103-5053.20160110
- [Sch01] SCHLEGEL, A. (2001). Konzeption und Einsatzvorbereitung eines Werkzeuges für die Bestimmung der Prozessqualität mittels Kennzahlenüberwachung und wissensbasierter Simulation. Technische Universität Chemnitz, Chemnitz.
- [SCLT99] SHIEH, Y. T., CHEN, H. T., LIU, K. H., & TWU, Y. K. (1999). Thermal degradation of MDI-based segmented polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37(22), 4126-4134. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19991115)37:22<4126::AID-POLA11>3.0.CO;2-A
- [Scu15] SCULPTEO (2015). 3D Printing/traditional manufacturing: guide to cost efficiency. Villejuif, France.
- [SDDF+06] SARFIELD, B. A., DAVIDOVICH, M., DESIKAN, S., FAKES, M., FUTERNIK, S., HILDEN, J. L., ... & VOLK, K. (2006). Powder X-ray diffraction detection of crystalline phases in amorphous pharmaceuticals. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*. ISSN, 1097-0002. DOI: 10.1154/1.1968282
- [SG13] SURYANARAYANA, C., GRANT NORTON, M. (2013). *X-ray diffraction: a practical approach*. Springer Science & Business Media. ISBN: 9781489901484
- [SHGK13] STOČEK, R., HEINRICH, G., GEHDE, M., & KIPSCHOLL, R. (2013). Analysis of dynamic crack propagation in elastomers by simultaneous tensile-and pure-shear-mode testing. In *Fracture Mechanics and Statistical Mechanics of Reinforced Elastomeric Blends* (pp. 269-301). Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-37910-9\_7
- [SHHH+00] SABBIONI, G., HARTLEY, R., HENSCHLER, D., HÖLLRIGL-ROSTA, A., KOEBER, R., & SCHNEIDER, S. (2000). Isocyanate-specific hemoglobin adduct in rats exposed to 4, 4'-methylenediphenyl diisocyanate. *Chemical research in toxicology*, 13(2), 82-89.
- [Sir00] SIRAIT, K. T. (2000). Evaluation of surface degradation of silicone rubber under natural tropical aging using thermogravimetric and thermomechanical analysis. In *Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials 2*, 645-648. IEEE. DOI: 10.1109/ICPADM.2000.876099
- [Smo06] SMOLUCHOWSKI, M. (1906). The kinetic theory of Brownian molecular motion and suspensions. *Ann. Phys*, 21, 756-780.

- [Soc04] SOCRATES, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons. ISBN: 9780470093078
- [SOG20] STREICH, D., OFFSZANKA, L., GRZESCHIK, P. (Betreuer: Martin Wortmann): Untersuchung der Diffusion von Isocyanaten in Silikonkautschuk. Fachhochschule Bielefeld, Ingenieurwissenschaften und Mathematik, unveröffentlichte studentische Projektarbeit, 2020
- [SP17] SCHMIDT, S., & PAULKOWSKI, D. (2017). Plasmapolymeric coating protects elastomers against wear. *International Polymer Science and Technology*, 44(6), 1-8. DOI: 10.1177/0307174X1704400608
- [Spo16] SPOOL, A. M. (2016). *The Practice of TOF-SIMS: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*. Momentum Press. ISBN: 9781606507735
- [SPSF20] SCHRÖDER, S., POLONSKYI, O., STRUNSKUS, T., & FAUPEL, F. (2020). Nanoscale gradient copolymer films via single-step deposition from the vapor phase. *Materials Today*. DOI: 10.1016/j.mattod.2020.02.004
- [SS77] SALAME, M., & STEINGISER S. (1977). Barrier Polymers. *Polymer Plast. Technol. Eng.*, 8(2), 155-175. DOI: 10.1080/03602557708545034
- [SSH87] STERN, S. A., SHAH, V. M., & HARDY, B. J. (1987). Structure-permeability relationships in silicone polymers. *Journal of polymer science part B: Polymer physics*, 25(6), 1263-1298. DOI: 10.1002/polb.1987.090250607
- [SSRG+19] SCHRÖDER, S., STRUNSKUS, T., REHDE, S., GLEASON, K. K., & FAUPEL, F. (2019). Tunable polytetrafluoroethylene electret films with extraordinary charge stability synthesized by initiated chemical vapor deposition for organic electronics applications. *Scientific reports*, 9(1), 2237. DOI: 10.1038/s41598-018-38390-w
- [Sto50] STOKES, G. G. (1901). On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, 9, 1-141.
- [STSB09] SPIESS, L., TEICHERT, G., SCHWARZER, R., BEHNKEN, H., GENZEL, C. (2009) *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Springer-Verlag. ISBN: 9783835101661
- [Sua04] SUART, B. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamental and applications*. John Wiley & Sons. ISBN: 9780470011133
- [Sur19] SURA CHEMICALS GMBH (2019), Produktbroschüre: SurASil® Verfahren, Bucha b. Jena, Deutschland.
- [SW89] SCHNEIDER, W. R., & WYSS, W. (1989). Fractional diffusion and wave equations. *Journal of Mathematical Physics*, 30(1), 134-144. DOI: 10.1063/1.528578
- [SYK85] STACER, R. G., YANYO, L. C., & KELLEY, F. N. (1985). Observations on the tearing of elastomers. *Rubber chemistry and technology*, 58(2), 421-435. DOI: 10.5254/1.3536075
- [Syn17] SYNTHENE (2017), Materialdatenblatt: PRC 1710 Polyol und PRC 17XX Isocyanat, Ferme de l'Evêché, Frankreich.
- [Tas14] TASUMI, M. (Hrsg.) (2014). *Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods*. John Wiley & Sons. ISBN: 9780470665671
- [TBDT00] TSUNODA, K., BUSFIELD, J. J. C., DAVIES, C. K. L., & THOMAS, A. G. (2000). Effect of materials variables on the tear behaviour of a non-crystallising elastomer. *Journal of Materials Science*, 35(20), 5187-5198. DOI: 10.1023/A:1004860522186
- [TD99] TOMOZAWA, M., & DAVIS, K. M. (1999). Time dependent diffusion coefficient of water into silica glass at low temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, 272(1), 114-119. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00463-3

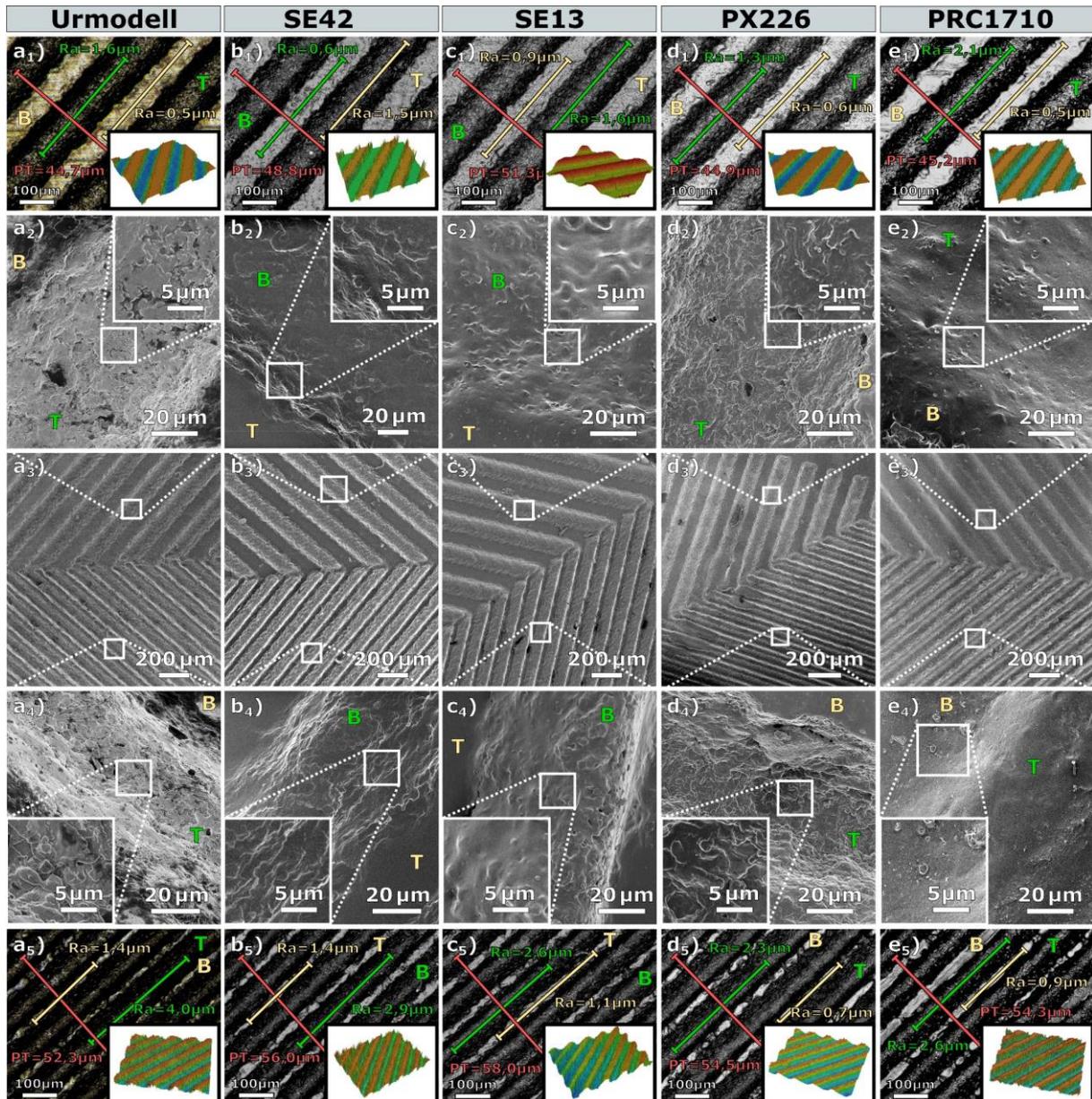
- [TFWL+08] THIAN, S. C. H., FUH, J. Y. H., WONG, Y. S., LOH, H. T., GIAN, P. W., & TANG, Y. (2008). Fabrication of microfluidic channel utilizing silicone rubber with vacuum casting. *Microsystem technologies*, 14(8), 1125-1135. DOI: 10.1002/(SICI)1522-2683(20000101)21:1<12::AID-ELPS12>3.0.CO;2-7
- [TG16] TURCHANIN, A., & GÖLZHÄUSER, A. (2016). Carbon nanomembranes. *Advanced Materials*, 28(29), 6075-6103. DOI: 10.1002/adma.201506058
- [THMR+05] TRAUTMANN, A., HEUCK, F., MUELLER, C., RUTHER, P., & PAUL, O. (2005). Replication of microneedle arrays using vacuum casting and hot embossing. In *The 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2005. Digest of Technical Papers. TRANSDUCERS'05*, Vol. 2, 1420-1423. IEEE. DOI: 10.1109/SENSOR.2005.1497348
- [Tho02] THORPE, D. (2002). Isocyanates. In: *The Huntsman Polyurethanes Book*. 1. Auflage, Randall, D., Lee, S. (Hrsg.), John Wiley & Sons, UK, Chichester. ISBN: 0470850418
- [Tho16] THOMAS, D. (2016). Costs, benefits, and adoption of additive manufacturing: a supply chain perspective. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 85(5-8), 1857-1876. DOI: 10.1007/s00170-015-7973-6
- [Tie20] TIEKMANN, C. (Betreuer: Martin Wortmann): Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Silikon-Elastomeren in Abhängigkeit der Isocyanataufnahme im Vakuumgießverfahren. Fachhochschule Bielefeld, Ingenieurwissenschaften und Mathematik, unveröffentlichte Masterarbeit, 2020
- [TZTF+02] TONG, X., ZHAO, H., TANG, T., FENG, Z., & HUANG, B. (2002). Preparation and characterization of poly (ethyl acrylate)/bentonite nanocomposites by in situ emulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(11), 1706-1711. DOI: 10.1002/pola.10251
- [Uhl98] UHLIG, K. (1998). *Polyurethan-Taschenbuch*. Carl Hanser Verlag, München. ISBN: 978-3-446-40307-9
- [Van47] VAN AMERONGEN, G. J. (1946). The permeability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility. *Journal of Applied Physics*, 17(11), 972-985. DOI: 10.1063/1.1707667
- [Van50] VAN AMERONGEN, G. J. (1950). Influence of structure of elastomers on their permeability to gases. *Journal of polymer science*, 5(3), 307-332. DOI: 10.1002/pol.1950.120050304
- [VB13] VICKERMAN, J. C., & BRIGGS, D. (Eds.). (2013). *Tof-SIMS: materials analysis by mass spectrometry*. IM Publications LLP & SurfaceSpectra Limited. ISBN: 9781906715175
- [Ves08] VESELY, D. (2008). Diffusion of liquids in polymers. *International materials reviews*, 53(5), 299-315. DOI: 10.1179/174328008X324602
- [VFG15] VIEKER, H., FRESE, N., & GÖLZHÄUSER, A. (2015). Das Heliumionen-Mikroskop: Mikroskopie mit geladenen Teilchen. *Physik in unserer Zeit*, 46(4), 168-173. DOI: 10.1002/piuz.201401403
- [VHH76] VIETH, W. R., HOWELL, J. M., & HSIEH, J. H. (1976). Dual sorption theory. *Journal of Membrane Science*, 1, 177-220. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)82267-X
- [VSC11] VAEZI, M., SAFAEIAN, D., & CHUA, C. K. (2011). Gas turbine blade manufacturing by use of epoxy resin tooling and silicone rubber molding techniques. *Rapid Prototyping Journal*. DOI: 10.1108/13552541111113853
- [VT09] VAN KREVELEN, D. W., & TE NIJENHUIS, K. (2009). *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Elsevier. ISBN: 9780080548197

- [Wac10] WACKER CHEMIE AG (Hrsg.) (2010), Produkt-Broschüre: Wacker Silicones HDK<sup>®</sup>, Da steckt mehr drin, als man denkt: HDK<sup>®</sup> – Hyrogene Kieselsäure, München.
- [Wac12] WACKER CHEMIE AG (2012). Elastomere, Kunststoffe & Composites, Silicone – Verbindungen und Eigenschaften, Werbebroschüre
- [Wag83] WAGNER, C. D. (1983). Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 32(2), 99-102. DOI: 10.1016/0368-2048(83)85087-7
- [Wak78] WAKE, W. C. (1978). Theories of adhesion and uses of adhesives: a review. *Polymer*, 19(3), 291-308. DOI: 10.1016/0032-3861(78)90223-9
- [WCCL11] WANG, X., CHEN, H., CHEN, C., & LI, H. (2011). Chemical degradation of thermoplastic polyurethane for recycling polyether polyol. *Fibers and polymers*, 12(7), 857. DOI: 10.1007/s12221-011-0857-y
- [WD19] WUDY, K., & DRUMMER, D. (2019). Aging effects of polyamide 12 in selective laser sintering: Molecular weight distribution and thermal properties. *Additive Manufacturing*, 25, 1-9. DOI: 10.1016/j.addma.2018.11.007
- [WFBE+20] WORTMANN, M., FRESE, N., BRIKMANN, J., EHRMANN, A., MORITZER, E., HÜSGEN, B. (2021). Silicone Mold Accuracy in Polyurethane Vacuum Casting. *Macromolecular Symposia 395*, 2000242. DOI: 10.1002/MASY.202000242
- [WFG21] WORTMANN, M., FRESE, N., GÖLZHÄUSER, A. (2021) Helium Ion Microscopy. In: *Imaging Modalities for Biological and Preclinical Research: A compendium*, IOP Publishing Ltd.
- [WFHB+18] WORTMANN, M., FRESE, N., HEIDE, A., BRIKMANN, J., STRUBE, O., DALPKE, R., ... & HÜSGEN, B. (2018). Examination of Interpenetrating Polymer Networks of Polyurea in Silicone Molds Arising during Vacuum Casting Processes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(15), 1524-1529. DOI: 10.1080/03602559.2017.1410838
- [WFHS+17] WORTMANN, M., FRESE, N., HEIDE, A., STRUBE, O., GÖLZHÄUSER, A., MORITZER, E., HÜSGEN, B. (2017) Untersuchung der Alterungsmechanismen von Silikon-Gießwerkzeugen beim Vakuumgießen, *Ingenieur Spiegel - Maschinenbau* 7(3), 52-54.
- [WFKB+20] WORTMANN, M., FRESE, N., KEIL, W., BRIKMANN, J., BIEDINGER, J., BROCKHAGEN, B., ... & HÜSGEN, B. (2020). The Deterioration Mechanism of Silicone Molds in Polyurethane Vacuum Casting. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(11), 4719-4732. DOI: 10.1021/acsapm.0c00744
- [WFMT+20] WORTMANN, M., FRESE, N., MAMUN, A., TRABELSI, M., KEIL, W., BÜKER, B., ... & HÜTTEN, A. (2020). Chemical and Morphological Transition of Poly (acrylonitrile)/Poly (vinylidene Fluoride) Blend Nanofibers during Oxidative Stabilization and Incipient Carbonization. *Nanomaterials*, 10(6), 1210. DOI: 10.3390/nano10061210
- [WHBH+19] WORTMANN, M., HEIDE, A., BROCKHAGEN, B., HÜSGEN, B., FRESE, N., GÖLZHÄUSER, A., ... & MORITZER, E. (2019). Entstehung und Untersuchung eines interpenetrierenden Polymernetzwerks aus Polyharnstoff und Silikonkautschuk beim Vakuumgießverfahren. In *Tagungsband 3. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik*, 525-535. DOI: 10.21268/20190320-3
- [WHFH+19] WORTMANN, M., HOFFMANN, A., FRESE, N., HEIDE, A., BRIKMANN, J., BRANDT, N., ... & HÜSGEN, B. (2019). Advanced output of silicone molds in vacuum casting processes by polyamide 12 powder supplementation. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(17), 1937-1943. DOI: 10.1080/25740881.2019.1599944

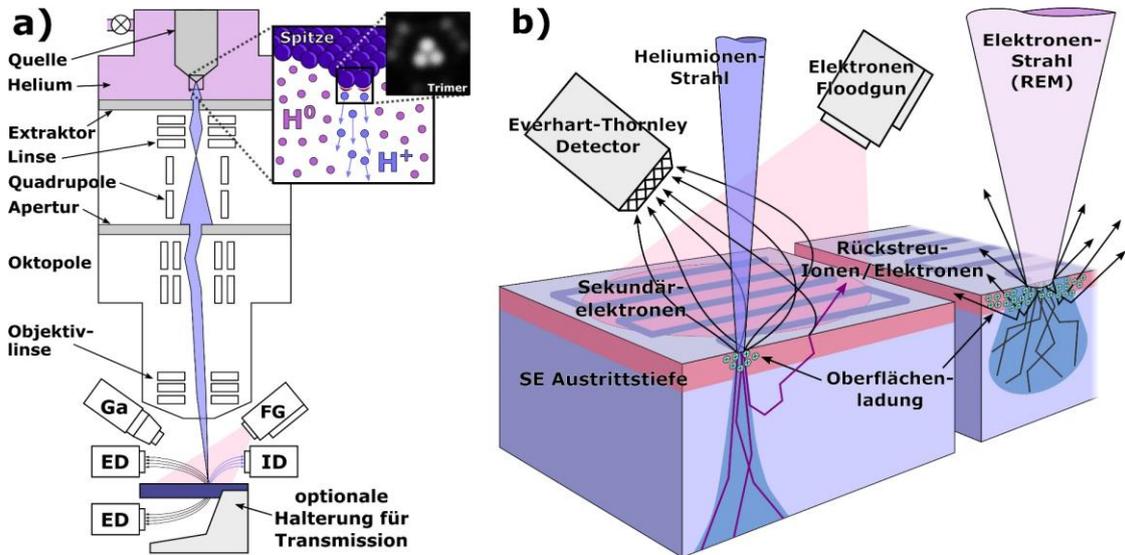
- [WHLW+13] WU, J., HUANG, G., LI, H., WU, S., LIU, Y., & ZHENG, J. (2013). Enhanced mechanical and gas barrier properties of rubber nanocomposites with surface functionalized graphene oxide at low content. *Polymer*, 54(7), 1930-1937. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.01.049
- [Wil48] WILSON, A. H. (1948). V. A diffusion problem in which the amount of diffusing substance is finite: I. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 39(288), 48-58. DOI: 10.1080/14786444808561166
- [WKFM+21] WORTMANN, M., KRIEGER, P., FRESE, N., MORITZER, E., HÜSGEN, B. (2021). Effect of Isocyanate Absorption on Mechanical Properties of Silicone Elastomers in Polyurethane Vacuum Casting. *ACS Omega*. DOI: 10.1021/acsomega.0c05436
- [WNE06] WARD, B. W., NOTTE, J. A., & ECONOMOU, N. P. (2006). Helium ion microscope: A new tool for nanoscale microscopy and metrology. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 24(6), 2871-2874. DOI: 10.1116/1.2357967
- [Wol00] WOLF, J. (2000). Industrielle Herausforderungen für die Kleinserienproduktion von Morgen am Beispiel der Gießereitechnologie. In: *Rapid manufacturing: schnelle Herstellung von Klein- und Prototypenserien*. Reinhart, G. (Hrsg.), Herbert Utz Verlag Wissenschaft, Augsburg. ISBN: 3-89675-052-6
- [WP90] WATSON, J. M., & PAYNE, P. A. (1990). A study of organic compound pervaporation through silicone rubber. *Journal of membrane science*, 49(2), 171-205. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80786-3
- [WSRB03] WOODWARD, I., SCHOFIELD, W. C. E., ROUCOULES, V., & BADYAL, J. P. S. (2003). Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films. *Langmuir*, 19(8), 3432-3438. DOI: 10.1021/la020427e
- [Wun05] WUNDERLICH, B. (2005). *Thermal analysis of polymeric materials*. Appendix: The ATHAS database on heat capacities of polymers, Springer Science & Business Media. ISBN: 9783540236290
- [WVWK+21] WORTMANN, M., VIERTEL, K., WELLE, A., KEIL, W., FRESE, N., HACHMANN, W., KRIEGER, P., BRIKMANN, J., GÖLZHÄUSER, A., SCHMIDT, C., MORITZER, E., HÜSGEN, B. (2021). Anomalous Bulk Diffusion of Methylene Diphenyl Diisocyanate in Silicone Elastomer. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 177, 121536. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121536
- [WWML+17] WANG, M., WANG, X., MONI, P., LIU, A., KIM, D. H., JO, W. J., ... & GLEASON, K. K. (2017). CVD polymers for devices and device fabrication. *Advanced Materials*, 29(11), 1604606. DOI: 10.1002/adma.201604606
- [WWYH+08] WENG, Y. J., WENG, Y. C., YANG, S. Y., HUANG, J. C., FANG, H. S., & WONG, Y. C. (2008). A study of an innovative technology for manufacturing optical waveguides based on vacuum-assisted micromolding. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47(11), 1170-1173. DOI: 10.1080/03602550802391979
- [WZP92] WATSON, J. M., ZHANG, G. S., & PAYNE, P. A. (1992). The diffusion mechanism in silicone rubber. *Journal of membrane science*, 73(1), 55-71. DOI: 10.1016/0376-7388(92)80186-N
- [XZLH19] XIAO, Z., ZHENG, R., LIU, Y., HE, H., YUAN, X., JI, Y., ... & HE, T. (2019). Slippery for scaling resistance in membrane distillation: A novel porous micropillared superhydrophobic surface. *Water research*, 155, 152-161. DOI: 10.1016/j.watres.2019.01.036
- [YB64] YERRICK, K. B., & BECK, H. N. (1964). Solvent resistance of silicone elastomers: solvent-polymer interactions. *Rubber Chemistry and Technology*, 37(1), 261-267. DOI: 10.5254/1.3540310

- [YC96] YEN, M. S., & CHENG, K. L. (1996). Synthesis and physical properties of H 12 MDI-based polyurethane resins. *Journal of Polymer Research*, 3(2), 115-123. DOI: 10.1007/BF01492902
- [YHQK+20] YANG, Y., HILLMANN, R., QI, Y., KORZETZ, R., BIERE, N., EMMRICH, D., ... & GÖLZHÄUSER, A. (2020). Ultrahigh Ionic Exclusion through Carbon Nanomembranes. *Advanced Materials*, 32(8), 1907850. DOI: 10.1002/adma.201907850
- [YMOY00] YAMAGUCHI, I., MIYA, K. I., OSAKADA, K., & YAMAMOTO, T. (2000). Synthesis of polyurea rotaxanes using a cyclodextrin complex of  $\alpha$ ,  $\omega$ -diamine. *Polymer Bulletin*, 44(3), 247-253. DOI: 10.1007/s002890050599
- [ZBLA11] ZHU, Y., BUONOCORE, G. G., LAVORGNA, M., & AMBROSIO, L. (2011). Poly (lactic acid)/titanium dioxide nanocomposite films: Influence of processing procedure on dispersion of titanium dioxide and photocatalytic activity. *Polymer Composites*, 32(4), 519-528. DOI: 10.1002/pc.21068
- [ZC06] ZHANG, H., & CLOUD, A. (2006, November). The permeability characteristics of silicone rubber. In *Proceedings of 2006 SAMPE Fall Technical Conference* (pp. 72-75).
- [ZGK20] ZMARZLY, P., GOGOLEWSKI, D., KOZIOR, T. (2020) Design guidelines for plastic casting using 3D printing. *Journal of engineered fibers and fabrics* 15(6):155892502091603. DOI: 10.1177/1558925020916037
- [ZHPM06] ZHU, L., HUANG, C. Y., PATEL, Y. H., WU, J., & MALHOTRA, S. V. (2006). Synthesis of Porous Polyurea with Room-Temperature Ionic Liquids via Interfacial Polymerization. *Macromolecular rapid communications*, 27(16), 1306-1311. DOI: 10.1002/marc.200600256
- [ZMK19] ZELMER, M., WIEBKE, M., KLAUS, A. (Betreuer: Martin Wortmann): Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Polymerlösungen. Fachhochschule Bielefeld, Ingenieurwissenschaften und Mathematik, unveröffentlichte Projektarbeit, 2019
- [ZMS17] ZAKARIA, S., MADSEN, F. B., & SKOV, A. L. (2017). Post curing as an effective means of ensuring the long-term reliability of PDMS thin films for dielectric elastomer applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(1), 83-95. DOI: 10.1080/03602559.2016.1211689
- [ZRA15] ZARSHENAS, K., RAISI, A., & AROUJALIAN, A. (2015). Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation applications. *RSC Advances*, 5(25), 19760-19772. DOI: 10.1039/C4RA15547E
- [ZXW97] ZHAO, X. M., XIA, Y., & WHITESIDES, G. M. (1997). Soft lithographic methods for nano-fabrication. *Journal of Materials Chemistry*, 7(7), 1069-1074. DOI: 10.1039/A700145B
- [ZYMA+03] ZHAO, Y. H., ABRAHAM, M. H., & ZISSIMOS, A. M. (2003). Fast calculation of van der Waals volume as a sum of atomic and bond contributions and its application to drug compounds. *The Journal of organic chemistry*, 68(19), 7368-7373. DOI: 10.1021/jo034808o

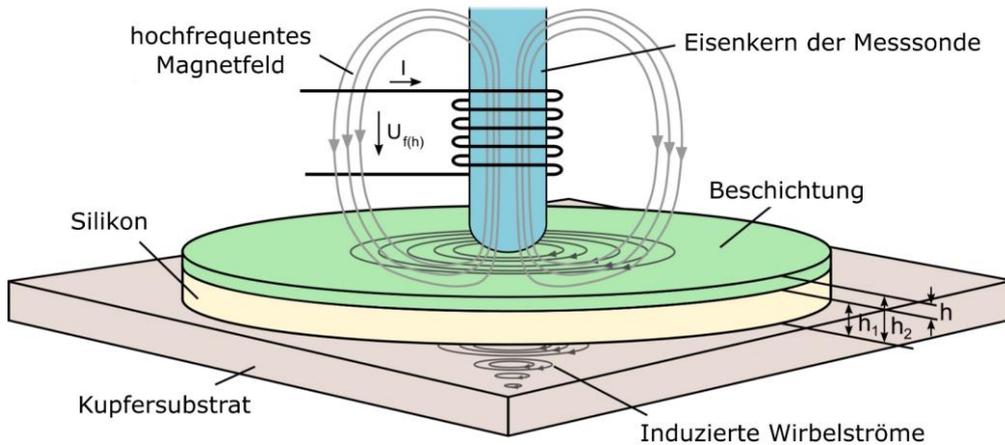
## 9 Anhang



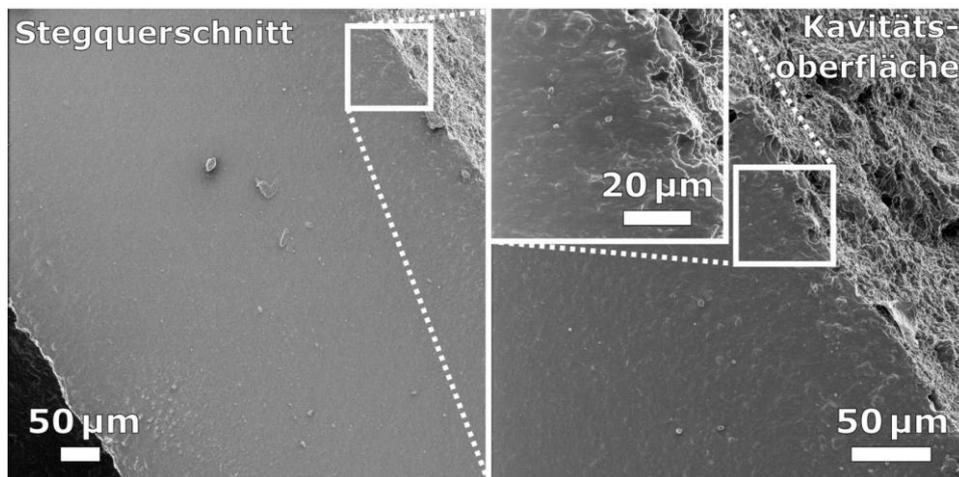
**Anhang 1: (2-4) HIM- und (1, 5) CLSM-Bilder (400x nominelle Vergrößerung) vom (a) Urmodell (Profile, die mittels Laser aus einer Messing-Platte abgetragen wurde), Gießwerkzeuge aus (b) SE42(öl) bzw. (c) SE13 und Abgüssen in letzteres mit den Gießharzen (e) MDI-Harz und (d) H<sub>12</sub>MDI-Harz. (3) HIM Bilder zeigen Übergang zwischen grober und feiner Struktur. CLSM-Bilder enthalten 3D-Ansichten mit Farbskalierung, Rauheitsmessungen des Mittelrauwerts Ra in den auf das Urmodell bezogenen Profiltälern (**grün**) und -bergen (**gelb**) sowie mittlere Profiltiefe PT (**rot**) bestimmt mittels CLSM. Bei den Bildern des Werkzeugs sind Täler (T) und Berge (B) aufgrund der Negativabformung vertauscht [WFBE+20].**



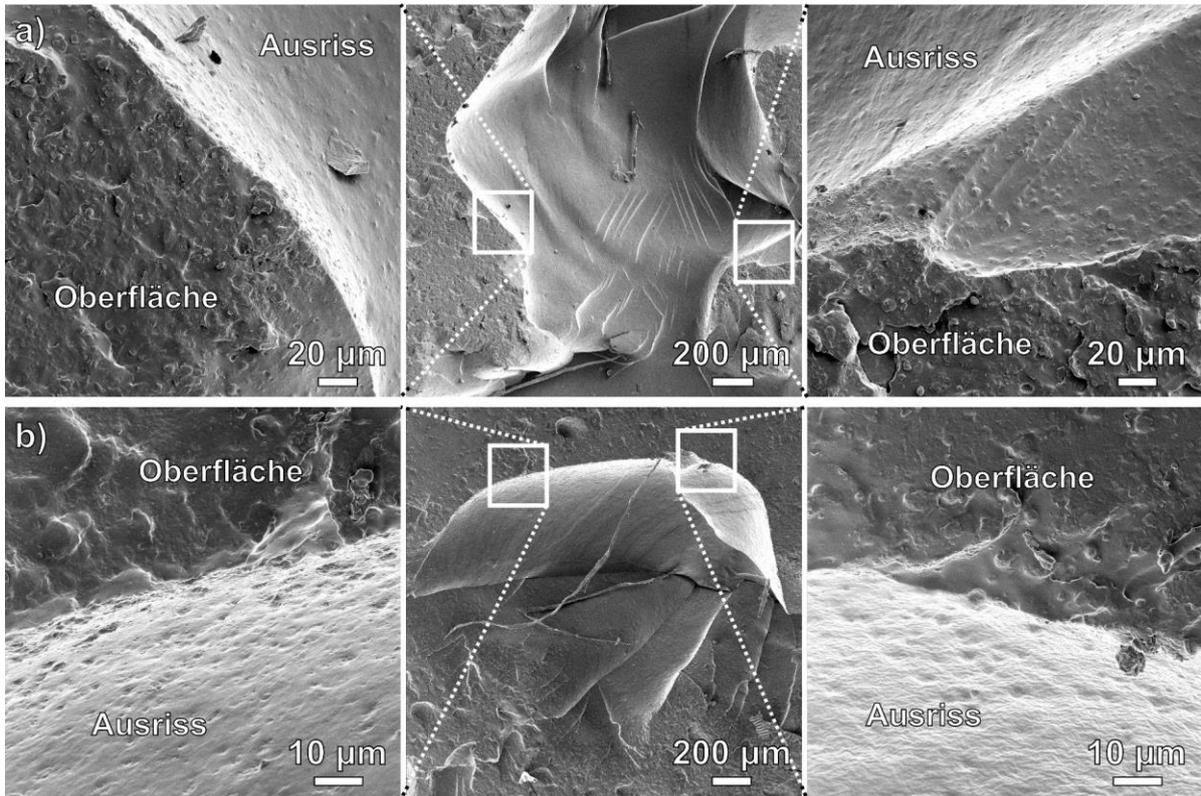
**Anhang 2:** (a) Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise eines HIM (der Trimer am Ende der Wolframspitze wurde im Rasterfeld-Ionenmikroskop-Modus abgebildet) und (b) Vergleich zwischen HIM und REM im Hinblick auf die Strahl-Oberflächen-Wechselwirkung. (Ga = Gallium-Ionenquelle; FG = Elektronen-Floodgun; ED = Elektronendetektor; ID = Ionendetektor; SE = Sekundärelektronen) [WFG21].



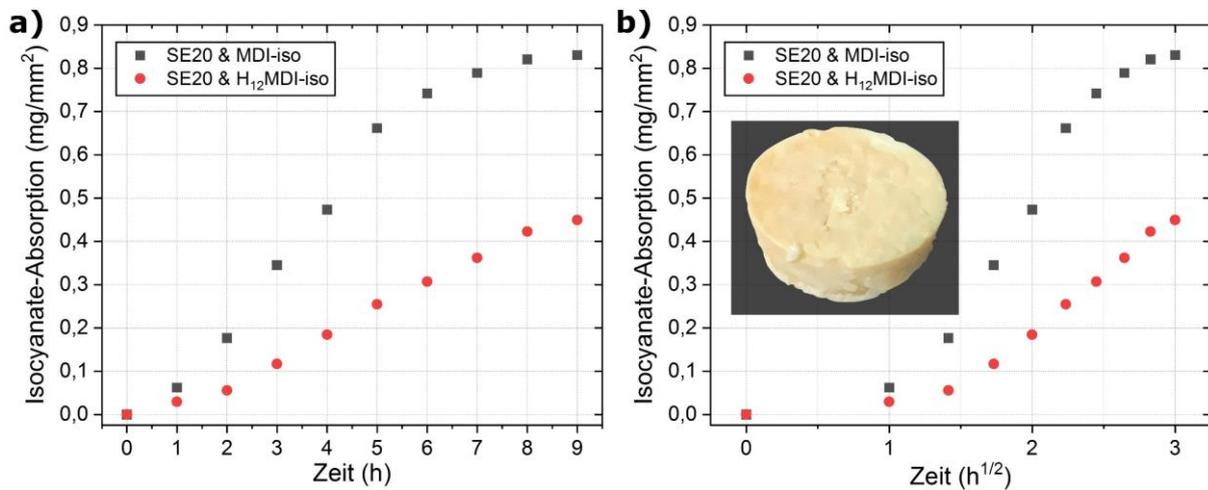
**Anhang 3:** Schematische Darstellung der Schichtdickenmessung, wie beschrieben in Kapitel 3.4.5.



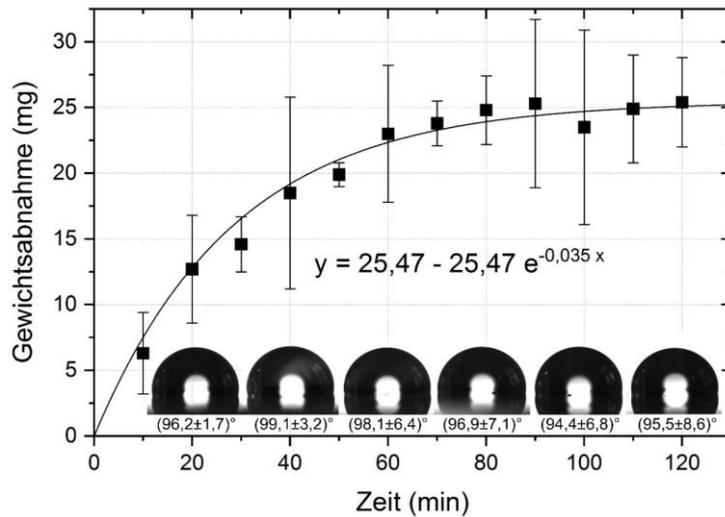
**Anhang 4:** HIM-Bilder vom Querschnitt eines abgerissenen Stags aus einem Gießwerkzeug aus SE42 (siehe Fotos des Gießwerkzeugs in Abbildung 27).



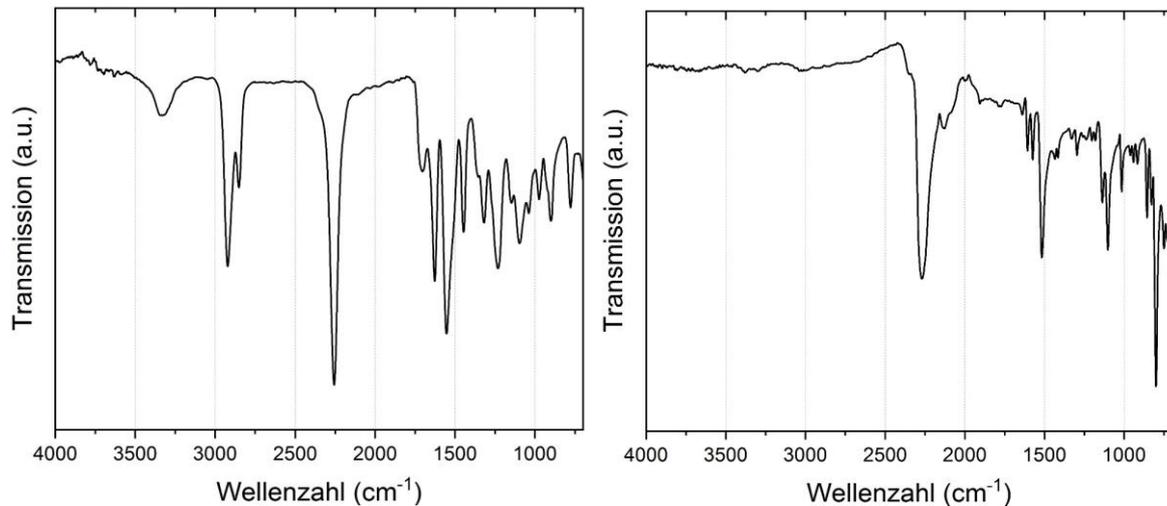
**Anhang 5:** HIM-Bilder von Silikon-Ausrissen an der Oberfläche von den Proben, die in Abbildung 28 gezeigt sind (nach dem 15. Abguss): **(a)** SE38 & MDI-Iso und **(b)** SE38 & H<sub>12</sub>MDI-Iso [WKFM+21].



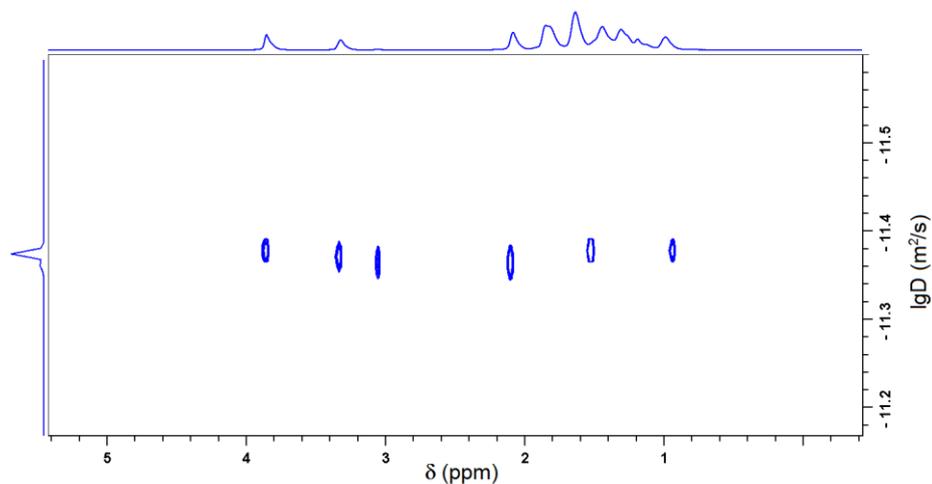
**Anhang 6:** Isocyanat-Absorption von SE20 pro Fläche über der **(a)** linear und **(b)** quadratwurzel-skalierten Expositionszeit (3 Proben/ Versuchspunkt). Das eingefügte Foto zeigt eine der Proben nach 9 h MDI-Iso-Exposition. Vermutlich kommt es zu einer starken Isocyanat-Absorption und einer sehr intensiven Alterungserscheinung aufgrund der temperaturempfindlichen, reversiblen Vernetzungsreaktion des kondensationsvernetzenden SE20. Bei der Rückreaktion des Silikons entstehen hydroxyterminierte Siloxane, die mit dem absorbierten Isocyanat reagieren können.



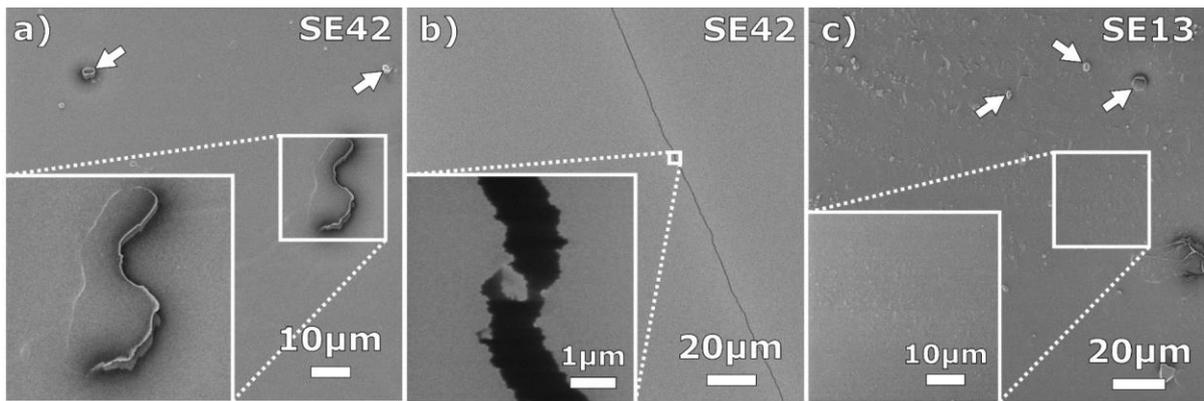
**Anhang 7:** Trocknung von SE42 (3 Proben/ Versuchspunkt; Geometrie wie in Kapitel 3.2 beschrieben) bei 150 °C im Ofen. Fotos mit Mittelwert und Standardabweichung von je 5 Wasserkontaktwinkeln. Es zeigt sich keine signifikante Änderung.



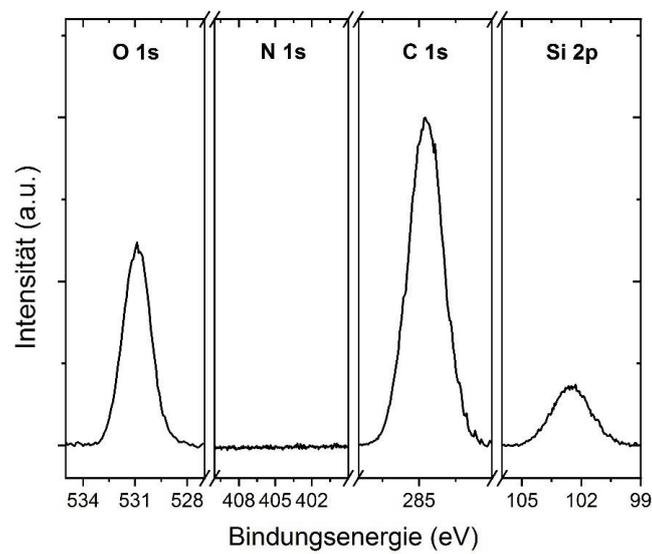
**Anhang 8:** (links) ATR-FTIR-Spektrum von Polyharnstoff aus H<sub>12</sub>MDI-Iso und Wasser und (rechts) ATR-FTIR-Spektrum von reinem kristallinem MDI.



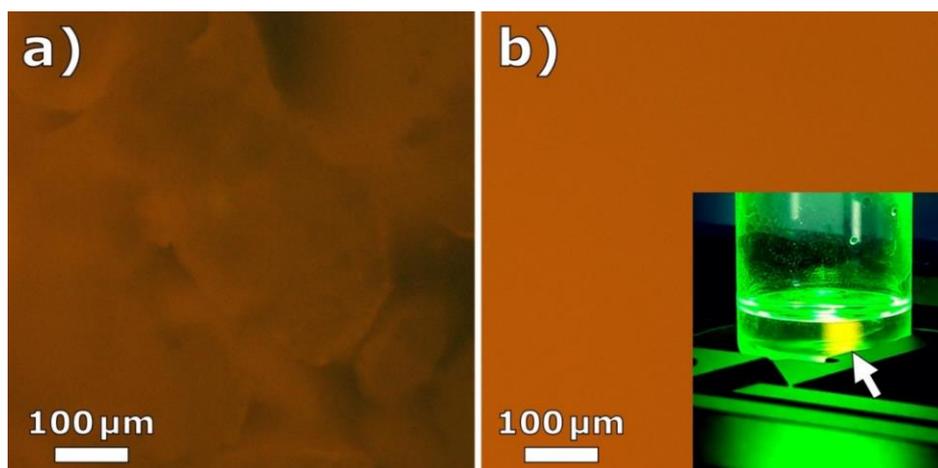
**Anhang 9:** DOSY-NMR-Messung von reinem H<sub>12</sub>MDI-Iso (Isocyanat-Komponente des PRC1710 ohne Lösungsmittel). Etwaige Präpolymere sind vermutlich zu groß, um detektiert zu werden.



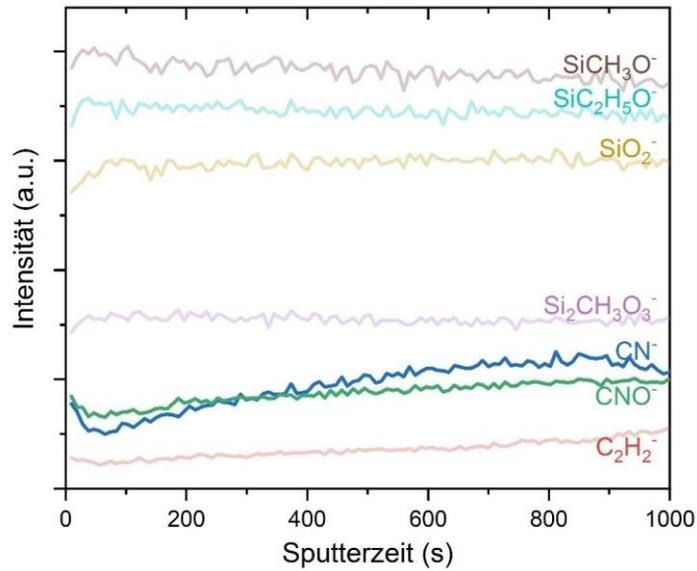
**Anhang 10:** HIM-Bilder von MDI-Iso-kontaminierten (12 h, 70 °C) Silikonoberflächen, die vor der Abbildung mit 15 nm Gold beschichtet wurden. Pfeile zeigen Partikel auf der Oberfläche.



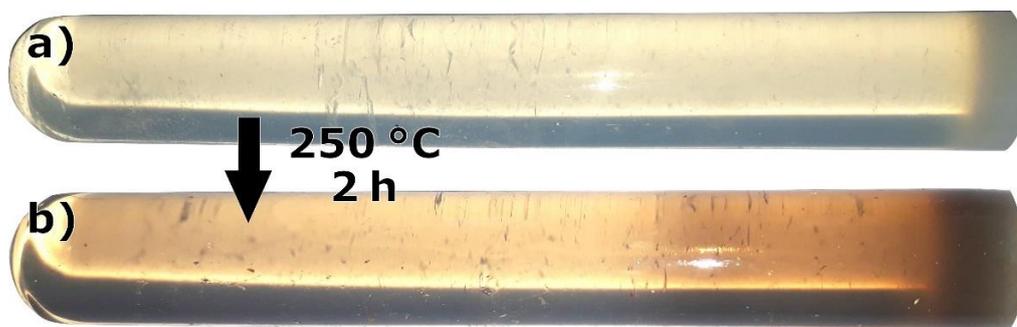
**Anhang 11:** XP-Spektrum einer SE42-Oberfläche.



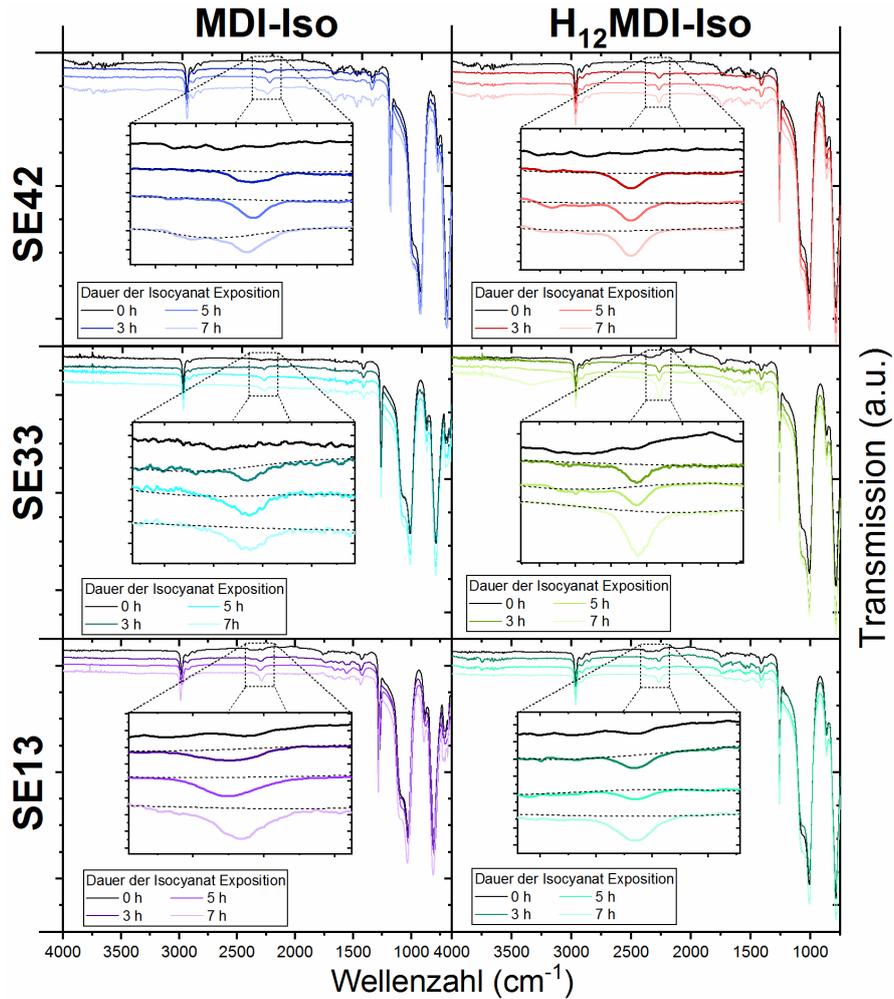
**Anhang 12:** Fluoreszenzbilder von (a) aus SE42 extrahiertem, MDI-Iso-basiertem Polyharnstoff und (b) reinem MDI-Iso in gelb/rotem Fluoreszenzlicht (570-640 nm) mit grünem Anregungslicht (533-557 nm). Das Foto zeigt MDI-Iso in einem Reagenzglas, das mit grünem Licht angeregt wird. Der Pfeil zeigt auf den Fokus, der gelb fluoresziert [WFKB+20].



**Anhang 13:** Lateral integrierte ToF-SIMS-Signalintensitäten einer SE42-Probe nach 12 h MDI-Iso-Exposition, aufgetragen über der Sputterzeit mit Ar<sub>1300</sub><sup>+</sup>-Clusterionen.



**Anhang 14.** (a) SE42, das in einem Reagenzglas vernetzt ist und an der Oberfläche (rechts im Bild) mit MDI-Iso für 5 h bei 70 °C in Kontakt war; (b) nach einer Heizphase für 2 h bei 250 °C färben sich die Bereiche, die MDI und/oder PH enthalten, bräunlich.



**Anhang 15:** ATR-FTIR-Spektren der Silikone SE42, SE33 (SF33, Silikonfabrik) und SE13 über der Dauer der Isocyanat-Exposition jeweils mit MDI-Iso und H<sub>12</sub>MDI-Iso. Vergrößerte Ausschnitte zeigen den charakteristischen Isocyanat-Peak bei 2275 cm<sup>-1</sup> und die jeweiligen Basislinien für die Peak-Integration. Es wurde keine ausreichende Korrelation zwischen normalisierten Peakflächen und normalisierten  $\Delta m_{TGA}$ -Werten festgestellt ( $R^2 \approx 0,8$  je nach Materialpaarung).

$$C(x, t) = a e^{ct} \left[ M \left( -\frac{c}{b}; \frac{1}{2}; \frac{-x^2}{4 \frac{d}{b} e^{bt}} \right) - \frac{x \Gamma \left( \frac{b+c}{b} \right)}{\Gamma \left( \frac{c}{b} + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{d}{b} e^{bt}}} \cdot M \left( \frac{1}{2} - \frac{c}{b}; \frac{3}{2}; \frac{-x^2}{4 \frac{d}{b} e^{bt}} \right) \right] \quad (84)$$

für  $C_S(t) = a e^{ct}$  und  $D(t) = d e^{bt}$

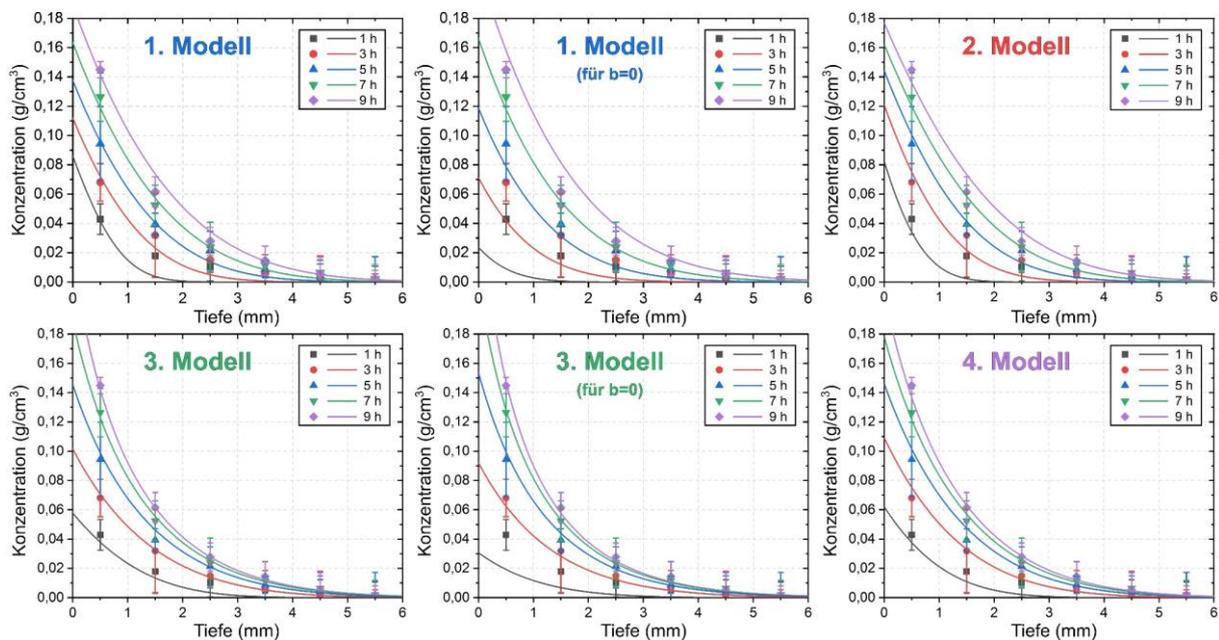
$$C(x, t) = \frac{b x e^{-\frac{x^2}{4T}}}{2 \sqrt{\pi} T^{1,5}} - \frac{m}{2 c \sqrt{\pi}} \left( 2 \sqrt{\pi} \gamma \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{T}} \right) - x \int_0^T \frac{e^{-\frac{x^2}{4\tau}} \left[ \gamma + \ln \left( \frac{c}{d} (T - \tau) \right) \right]}{\tau^{1,5}} d\tau \right) \quad (85)$$

für  $C_S(t) = m t + b$  und  $D(t) = d e^{ct}$  mit  $T(t) = \frac{d}{c} e^{ct}$

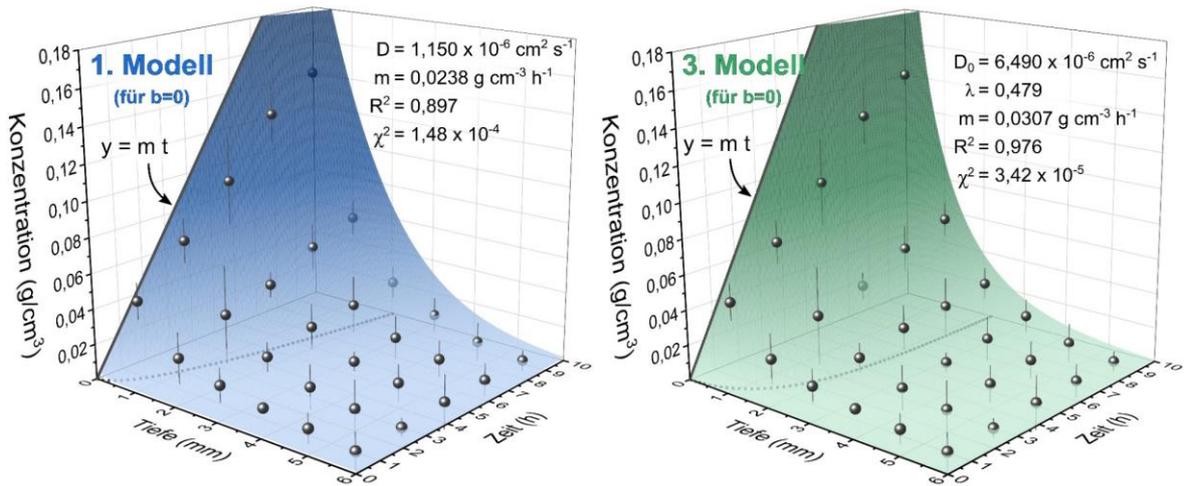
**Anhang 16:** Lösungen der Diffusionsgleichung nach dem Laplace-Ansatz sowohl für eine zeitabhängige Oberflächenkonzentration als auch einen zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten [WVWK+21].

**Anhang 17:** C-Programm zum Abruf der konfluenten hypergeometrischen Kummer-Funktion aus der NAG-Bibliothek zur Implementierung in OriginPro2020 [WVWK+21]:

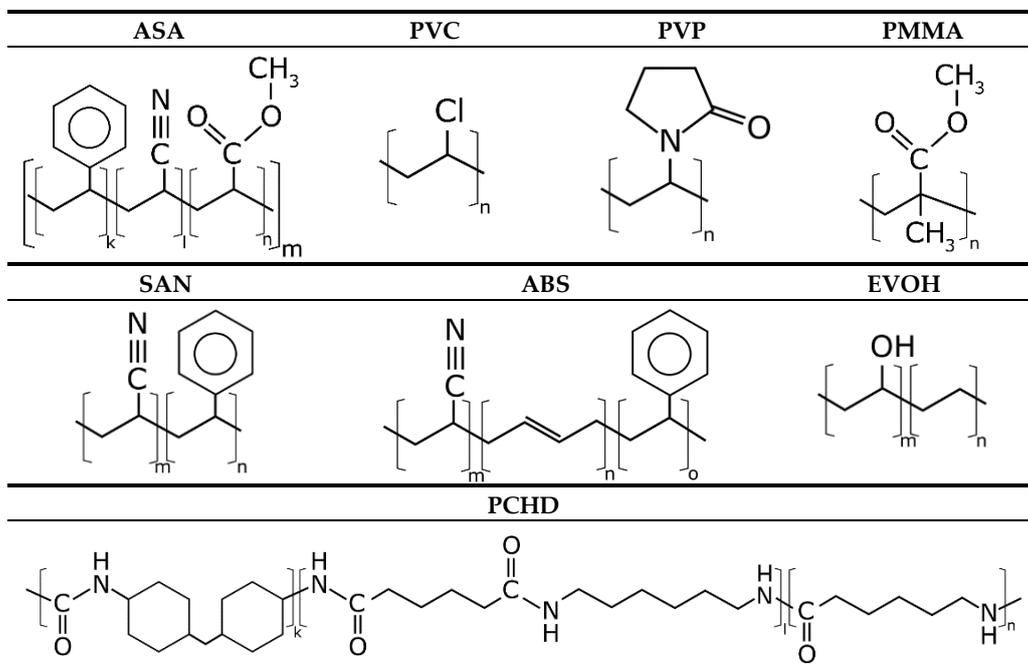
```
void _nlfsolutionCxt_potenz_KummerC(
// Fit Parameter(s):
double D, double a, double n,
// Independent Variable(s):
double x, double t,
// Dependent Variable(s):
double& C)
{
    static NagError fail1;
    static NagError fail2;
    //Berechnung:
    double kummer_value_1, kummer_value_2;
    nag_specfun_1f1_real(-n, 0.5, -pow(x,2) / (4*D*t), &kummer_value_1, &fail1);
    nag_specfun_1f1_real(0.5 - n, 3/2, -pow(x,2) / (4*D*t), &kummer_value_2, &fail2);
    double A = (n*x*gamma(n))/(gamma(n+0.5)*sqrt(D*t));
    C= a*pow(t,n) * ( kummer_value_1 - A * kummer_value_2);
    if(fail1.code !=NE_NOERROR)
        printf("%s\n",fail1.message);
    if(fail2.code !=NE_NOERROR)
        printf("%s\n",fail2.message);
}
```



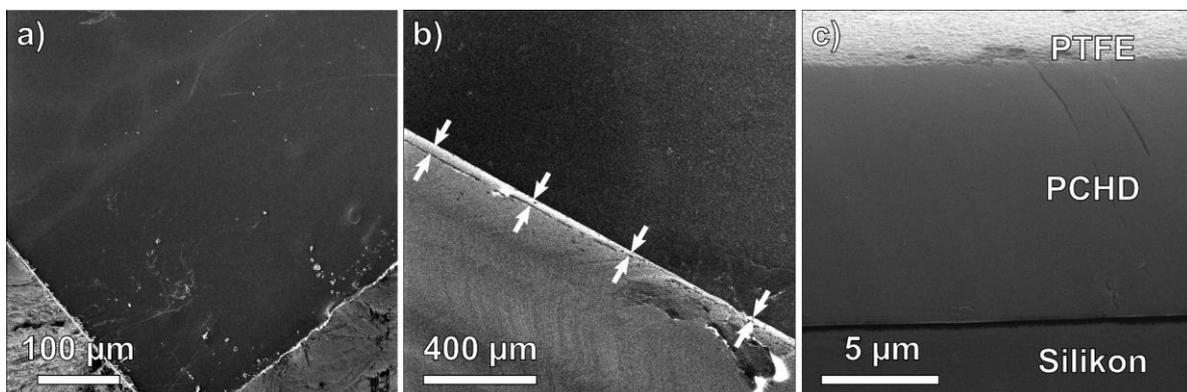
**Anhang 18:** 2D-Projektionen der in Abbildung 56 gezeigten Oberflächenapproximationen (Symbole sind Messdaten und durchgezogene Linien sind Schnitte durch die 3D-Plots der Modelle) [WVWK+21].



**Anhang 19:** 3D-Diagramme der experimentell ermittelten Konzentrationsdaten aufgetragen über Schnitttiefe und Dauer der Isocyanat-Exposition, ergänzend zu Abbildung 56. Farbige 3D-Graphen zeigen die Oberflächenapproximationen vom 1. und 3. Modell jeweils für  $b = 0$  [WVWK+21].



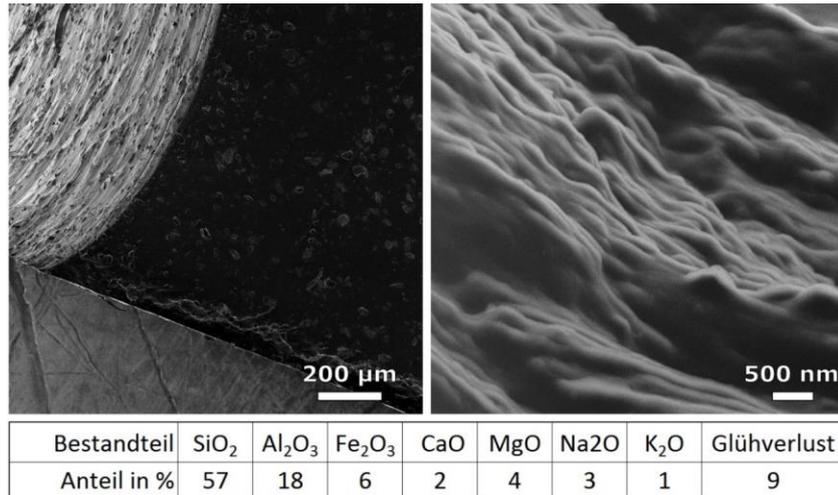
**Anhang 20.** Strukturformeln der zur Beschichtung untersuchten Polymere.



**Anhang 21.** HIM-Bilder einer PCHD/PTFE-Beschichtung: (a) von oben und (b, c) von der Seite.

Polymer	Ra ( $\mu\text{m}$ ) <sup>a</sup>	Rq ( $\mu\text{m}$ ) <sup>b</sup>	Rt ( $\mu\text{m}$ ) <sup>c</sup>
ABS	0.36	0.55	4.30
ASA	0.31	0.42	3.24
EVOH	0.13	0.17	2.50
PCHD	0.24	0.33	3.36
PVP	0.05	0.06	0.36
PMMA	0.01	0.01	0.39
PVC	2.56	3.24	27.01
SAN	0.11	0.14	0.85

**Anhang 22.** Rauheitsmessungen von Polymer-Beschichtungen mittels CLSM für die in Abbildung 70 gezeigten Bildbereiche.



**Anhang 23:** HIM-Bilder von Bentonit-Partikeln in Silikon und chemische Zusammensetzung des Bentonits. **(links)** Bild der Schnittkante, Probenoberfläche unten im Bild. **(rechts)** Bild eines größeren Partikels, an dessen Oberfläche die Schichtstruktur zu sehen ist.

## **Erklärung zur Zitation von Inhalten aus studentischen Arbeiten**

Die von mir vorgelegte Dissertation habe ich selbstständig verfasst, und ich habe keine anderen als die dort angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Es sind Inhalte studentischen Ursprungs (studentische Arbeiten) in dieser Dissertation enthalten.

Ich habe die verwendeten Arbeiten entsprechend der Regelung „*Zitation aus studentischen Arbeiten in Dissertationen*“ zitiert.

Bielefeld, 09.07.2021

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'M. Weber', written in a cursive style.