

**Rezeptur- und Prozesseinflüsse auf das  
Haftverhalten beim Mehrkomponentenspritzgießen  
von Thermoplast-Elastomer-Verbundbauteilen  
am Beispiel PA6.6 - HNBR**

**Dissertation**

zur Erlangung des  
**Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

genehmigt vom

Zentrum für Ingenieurwissenschaften  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

**Herrn Dipl.-Ing. (FH) Torsten Thust**  
geb. am 13. August 1980 in Bramsche

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Radusch (Halle)  
Prof. Dr. U. Giese (Hannover)  
Prof. Dr.-Ing. E. Haberstroh (Aachen)

Tag der Verteidigung: 28. April 2014

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) in Hannover und externer Doktorand am Zentrum für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in den Jahren 2006 bis 2013.

Mein besonderer Dank gilt zum einen Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Radusch für die externe Betreuung dieser Arbeit, für die konstruktiven Diskussionen mit ihm und seinem Arbeitskreis und für das mir entgegengebrachte Vertrauen in meine wissenschaftliche Arbeit, zum anderen Herrn Prof. Dr. U. Giese für die wissenschaftliche Betreuung vor Ort am DIK, für viele wertvolle Anregungen und für die stete Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Haberstroh danke ich für die Übernahme des Amtes des Drittgutachters.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei allen festangestellten und wissenschaftlichen Mitarbeitern des DIK, insbesondere auch bei meinen ehemaligen Bürokolleginnen und -kollegen aus Büro 208 sowie bei der Abteilung Verarbeitungstechnik. Vielen Dank für die unermüdliche Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei allen denkbaren Fragen und Problemen, für die immer freundliche und sehr angenehme Zusammenarbeit und für die sehr schöne und unvergessliche Zeit am DIK.

Hervorheben und besonders danken möchte ich zum einen meinem ehemaligen Kollegen Fabian für viele fachliche Diskussionen und hilfreiche Ideen, für die gemeinsame duftige Zeit am DIK und für seine treue Freundschaft sowie zum anderen meiner ehemaligen Hilfwissenschaftlerin und guten Freundin Ahu, die mit ihrer großen Motivation und ihrem weit überdurchschnittlichen Engagement einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet hat.

Bei der LANXESS Deutschland GmbH bedanke ich mich für die finanzielle und materielle Unterstützung dieser Arbeit sowie für viele fruchtbare Projektdiskussionen. Darüber hinaus möchte ich auch der Akzo Nobel Polymer Chemicals bv sowie der Lehmann & Voss & Co. KG meinen Dank für die kostenlose Bereitstellung weiterer Versuchsmaterialien aussprechen.

Meinen Eltern, meiner ganzen Familie sowie meinen Freunden danke ich dafür, dass sie mich auf diesem langen Weg immer unterstützt und hinter mir gestanden haben. Dadurch wurde diese Arbeit und mir dieser Weg erst ermöglicht.

Ganz besonders danke ich abschließend meiner Freundin Sabine für die chemische Unterstützung, für ihre Geduld und ihren steten Rückhalt sowie für ihre aufrichtige Liebe.

Köln, im Dezember 2013

Torsten Thust

## Bibliographische Beschreibung

Thust, Torsten

*Rezeptur- und Prozesseinflüsse auf das Haftverhalten beim Mehrkomponentenspritzgießen von Thermoplast-Elastomer-Verbundbauteilen am Beispiel PA6.6 - HNBR*

Dissertation am Zentrum für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Halle (Saale), 2013

128 Seiten, 77 Bilder, 16 Tabellen, 184 Literaturzitate

### Kurzfassung

Der kombinierte Einsatz mehrerer Werkstoffe zu einem Verbund ist in der heutigen Produktentwicklung von Polymerbauteilen oftmals unumgänglich, damit eine geeignete Integration von Funktion und Design gewährleistet werden kann. Wachsender Kostendruck erzwingt darüber hinaus die Einsparung von Fertigungsschritten, welche durch Sonderverfahren der Spritzgießtechnik wie das Mehrkomponentenspritzgießverfahren realisiert werden kann. Insbesondere bei der Integration von Dichtungs- und Dämpfungsfunktionen in Bauteilen werden Montagekosten eingespart und gleichzeitig die Prozesssicherheit erhöht. Deshalb liegt, speziell im Automobilbau, ein besonderes Augenmerk auf den Verbindungen von harten und weichen Komponenten. Traditionell bestand die Hartkomponente von Verbundteilen aus Metall, dieses wird zur Gewichtsreduzierung nach Möglichkeit mehr und mehr durch geeignete Thermoplaste ersetzt. Dies hat darüber hinaus die weiteren Vorteile, dass Thermoplaste nicht korrodieren und dass sie im Spritzgießverfahren rationell zu sehr komplexen dreidimensionalen Formteilen zu verarbeiten sind. Um bei solchen Verbundbauteilen aus einem harten Thermoplast und einem weichen vernetzten Elastomer eine dauerhafte Funktion zu gewährleisten, ist eine stabile Verbundhaftung zwischen den Komponenten erforderlich. Üblicherweise wird diese durch die Verwendung eines Haftvermittlers erzielt. Die Vermeidung dieses zusätzlichen Arbeitsschrittes ist das Ziel aktueller Untersuchungen zum Verbundspritzgießen, bei der die Direkthaftung der unterschiedlichen Komponenten im Mittelpunkt steht. Mit dieser Thematik der Direkthaftung zwischen Thermoplasten und peroxidvernetzten Elastomeren beschäftigt sich diese Arbeit anhand der Materialkombination aus PA6.6 und HNBR. An diesem Verbundsystem werden die Einflüsse von Kautschukrezepturbestandteilen sowie von Prozessparametern auf die Verbundfestigkeit im Schälversuch ermittelt und auf Grundlage analytischer Ergebnisse bewertet. Um ein prinzipielles Verständnis für die komplexen Vorgänge im vernetzenden Kautschukmaterial und den daraus resultierenden Einfluss auf das Haftverhalten zu erhalten, werden in dieser Arbeit vereinfachte Kautschukgrundmischungen verwendet. Bestandteile dieser Mischungen sind neben dem Basispolymer noch Peroxide, Coaktivatoren und Alterungsschutzmittel. Auf diese Weise können die auftretenden Haftungseffekte direkt einem dieser Stoffe zugeordnet werden, was bei Praxismischungen mit zehn oder mehr Bestandteilen nicht möglich ist. Diese Kautschukmischungen werden zudem systematisch und analytisch untersucht, um Wechselwirkungen der jeweiligen Bestandteile mit der Polymermatrix festzustellen und deren Funktion bei der peroxidischen Vernetzung des Verbundsystems zu ermitteln. Die Herstellung der Verbundprüfkörper erfolgt im zweistufigen Prozess, alle Thermoplastvorspritzlinge werden bei gleichen Prozessparametern gefertigt. Durch diese vereinfachende Randbedingung wird zum einen eine Fokussierung auf die Kautschukmischung ermöglicht, zum anderen können dadurch Rückschlüsse auf die vorliegenden Haftmechanismen gezogen werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit geben Material- und

Produktentwicklern Hinweise für eine geeignete Materialauswahl und eine entsprechende Prozessführung beim Verbundspritzgießen.

### **Schlagworte**

Spritzgießen, Zweikomponentenspritzgießen, Mehrkomponentenspritzgießen, Elastomer, Thermoplast, Peroxid, Coaktivator, Materialverbund, Haftfestigkeit, Verbundhaftung, Haftmechanismus, Interdiffusion, Covulkanisation, Vernetzung, Löslichkeit, Verträglichkeit, Grenzfläche

### **Abstract**

The combined use of two or more materials in one composite part is nowadays necessary for the product development of polymer parts in order to get an adequate integration of function and design. Furthermore, a growing cost pressure enforces a reduction of production steps. This can be realized by special injection moulding technologies like the multi-component injection moulding. In particular for the integration of sealing and damping functions, this technology can save assembly costs and advance process stability at once. For this reason, especially the automotive engineering turns his attention to the combination of hard and soft elements. Traditionally, the hard element of such composite parts was made of metal. For weight reduction this metal is more and more replaced by suitable thermoplastic materials as far as possible. Thermoplastic materials have two additional advantages. They are not corrosive and they can be processed efficiently to very complicated, three-dimensional construction parts by injection moulding. To ensure an everlasting operation of such composite parts of a hard thermoplastic and a soft cross-linked rubber, a strong adhesion between these components is necessary. Typically, this strong adhesion is achieved by using adhesive agents. The goal of current research about composite injection moulding is the avoidance of this additional processing step by generating a direct material bonding between the components. This thesis deals with the direct material bonding of thermoplastics and peroxide cross-linked rubbers. Using the combination PA6.6 and HNBR, the influence of rubber compound ingredients and process parameters on the adhesion strength is determined via peeling test and evaluated based on analytical results. To get a general understanding of the complex processes in the cross-linking rubber material and of the resulting influence on the adhesion, basic rubber compounds are used in this thesis. These compounds consist of the polymer, peroxides, activators and antioxidants. In this way, adhesion effects can directly be related to the particular ingredient, which is not possible using industry compounds with ten or more substances. These basic compounds are systematically and analytically investigated to detect the interactions of the ingredients with the rubber matrix and to determine their role in the peroxide cross-linking of the composite system. The composite specimen are produced in a two-stage process, all thermoplastic components are pre-injection-moulded with the same process parameters. This simplifying basic condition allows a focussing on the rubber compound; additionally conclusions on the bonding mechanisms can be drawn. The results of this thesis help material and product engineers choosing the suitable materials and processes.

### **Keywords**

Injection Moulding, Two Component Injection Moulding, Multi Component Injection Moulding, Rubber, Thermoplastic, Peroxide, Activator, Composite, Adhesion Strength, Bonding Mechanism, Interdiffusion, Co-vulcanization, Cross-linking, Solubility, Compatibility, Interface

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	1
1.1 Motivation .....	1
1.2 Zielsetzung .....	4
<b>2 Stand von Technik und Wissen</b> .....	5
2.1 Mehrkomponentenspritzgießtechnik .....	5
2.1.1 Verfahrensanwendungen .....	5
2.1.2 Maschinentechnologie .....	7
2.1.3 Werkzeugkonzepte für das Verbundspritzgießen .....	9
2.1.4 Materialkombinationen .....	14
2.2 Verbindungsmechanismen zur Haftungserzeugung .....	19
2.2.1 Grundlegende Haftungstheorien .....	19
2.2.1.1 Adhäsion .....	19
2.2.1.2 Nebervalenzkräfte .....	22
2.2.1.3 Hauptvalenzbindungen .....	23
2.2.1.4 Diffusionsmechanismen .....	24
2.2.2 Peroxidische Vernetzung von Kautschuken .....	28
2.2.2.1 Vernetzungsreaktion .....	28
2.2.2.2 Einsatz von Coaktivatoren .....	30
2.3 Prüfmethodik für Verbundprüfkörper .....	34
<b>3 Experimentelles</b> .....	36
3.1 Versuchsmaterialien und Mischungsherstellung .....	36
3.2 Untersuchungsmethoden .....	40
3.2.1 Mischungscharakterisierung .....	40
3.2.1.1 Vulkametrie .....	40
3.2.1.2 Mooney-Viskosität .....	41
3.2.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie .....	42
3.2.1.4 Kontaktwinkelmessung .....	43
3.2.1.5 Scherung im Hochdruckkapillarviskosimeter .....	44
3.2.2 Vulkanisatuntersuchungen .....	45
3.2.2.1 Zugversuch .....	45
3.2.2.2 Dynamisch-mechanische Analyse .....	45
3.2.2.3 Quellungs-/Diffusionsmessung .....	46
3.2.2.4 Extraktion .....	47
3.2.3 Zweikomponentenspritzgießen der Schälprüfkörper .....	47
3.2.4 Grenzflächentemperaturmessung .....	49
3.2.5 Schälprüfkörperuntersuchungen .....	50
3.2.5.1 Schälprüfung .....	50

---

3.2.5.2	Quellungsuntersuchung .....	51
3.2.5.3	Infrarot-Spektroskopie .....	52
3.2.5.4	Computertomographie .....	53
3.2.6	Mikroskopische Untersuchungen .....	53
3.2.6.1	Rasterelektronenmikroskop .....	53
3.2.6.2	Transmissionselektronenmikroskop .....	54
3.2.6.3	Rasterkraftmikroskop .....	55
3.2.6.4	Digitales Auflichtmikroskop .....	55
3.3	Berechnung von Löslichkeits- und Wechselwirkungsparametern .....	56
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>58</b>
4.1	Bedingungen im Spritzgießwerkzeug .....	58
4.1.1	Grenzflächentemperatur und Peroxidumsatz .....	58
4.1.2	Forminnendruck .....	60
4.1.3	Materialverbund .....	61
4.2	Quellungsuntersuchung zum Haftmechanismus .....	64
4.3	Herstellung der Thermoplast-Vorspritzlinge .....	65
4.3.1	Temperatureinflüsse .....	65
4.3.2	Kristallisation .....	66
4.3.3	Oberflächenstruktur .....	67
4.4	Prozesseinflüsse auf die Verbundhaftung .....	69
4.4.1	Kautschuk-Nachdruck .....	69
4.4.2	Werkzeug-/Vernetzungstemperatur .....	72
4.5	Rezeptureinflüsse auf die Verbundhaftung .....	75
4.5.1	HNBR Basispolymer .....	75
4.5.1.1	Molekulargewicht .....	75
4.5.1.2	Acrylnitrilgehalt .....	78
4.5.2	Peroxide .....	87
4.5.2.1	Peroxidtyp .....	87
4.5.2.2	Peroxidkonzentration .....	91
4.5.3	Coaktivatoren .....	94
4.5.3.1	Coaktivatorotyp .....	94
4.5.3.2	Coaktivatorkonzentration .....	98
4.5.4	Alterungsschutzmittel .....	103
<b>5</b>	<b>Ergebnisbewertung und Ausblick .....</b>	<b>106</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>111</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>113</b>
<b>8</b>	<b>Abkürzungen und Symbole .....</b>	<b>124</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Das Globalisierungsbestreben und die Internationalisierungsstrategien von produzierenden Unternehmen führen auf den Weltmärkten zu einem wachsenden Konkurrenzdruck. Um auf dem wirtschaftlich häufig hart umkämpften Markt einer Branche gegen die Mitbewerber bestehen zu können, müssen sich die Unternehmen in den Bereichen Produktionstechnologien, Produktqualität und Effizienz entlang der Prozesskette stetig weiterentwickeln [1]. Diese Weiterentwicklung entscheidet über das Fortbestehen und das Wachstum von Produktionszweigen, Unternehmen und sogar von kompletten Branchen [2]. Kostengünstig produzierte Artikel aus Niedriglohnländern sowie steigende Qualitätsanforderungen der Kunden zwingen die Unternehmen fortlaufend dazu, innovative Design-, Material- und Fertigungskonzepte zu entwickeln, um den Preis- und zugleich den Qualitätsanforderungen gerecht zu werden [3].

Da in der heutigen Produktentwicklung von Polymerbauteilen auch die Integration von Funktion und Design eine zunehmend wichtige Rolle spielt, ist der Einsatz mehrerer Werkstoffe mit unterschiedlichem Eigenschaftsprofil in einem Bauteil oftmals unumgänglich. Für die wirtschaftliche Herstellung dieser Verbundbauteile aus mehreren Werkstoffen mit mehreren integrierten Funktionen hat sich das Verfahren des Mehrkomponentenspritzgießens etabliert [4]. Diese Technologie ermöglicht es als günstige Komplettlösung für viele Anwendungen, in nur einem Fertigungsschritt unter Einsparung von Handling-, Montage- und Fügevorgängen verschiedene Materialien in einem Bauteil zu kombinieren. Bedingt durch die Möglichkeit, während dieses eines Prozessschrittes verschiedene Funktionen in das Produkt zu integrieren, gewinnen außerdem die Konstrukteure und Teileentwickler bei der Auslegung komplexer Bauteile oder Bauteilgruppen wesentlich größere Freiheiten. Daraus ergibt sich ein weiteres großes Rationalisierungs- und Einsparpotential [5].

Den steigenden Qualitätsanforderungen und der damit verbundenen Qualitätssicherung wird durch den Prozess des Mehrkomponentenspritzgießens ebenfalls Rechnung getragen. In Produktionsbereichen und damit auch in der Spritzgießfertigung gewinnt der Einsatz von Qualitätssicherungssystemen zunehmend an Bedeutung. Hohe Prozesssicherheit und geringe Ausschussraten sind Voraussetzung für eine wirtschaftliche und qualitätssichere Produktion [6]. Durch die überwiegend vollautomatische Bauteilfertigung beim Mehrkomponentenspritzgießen und der Einsparung von zum Teil auch manuellen Fertigungsschritten wird die Anzahl möglicher Störfaktoren deutlich reduziert, dadurch eine gleichbleibende Produktqualität gewährleistet und die Produktivität gesteigert. Zusätzlich entfallen durch die Herstellung des kompletten Bauteils oder der Bauteilgruppe in nur einem Fertigungsschritt mögliche Lager- und Transportkosten von Einzelkomponenten, die beim konventionellen Prozess vor der Fertigmontage unter Umständen noch zwischengelagert und an eine andere Produktionsstätte transportiert werden müssten.

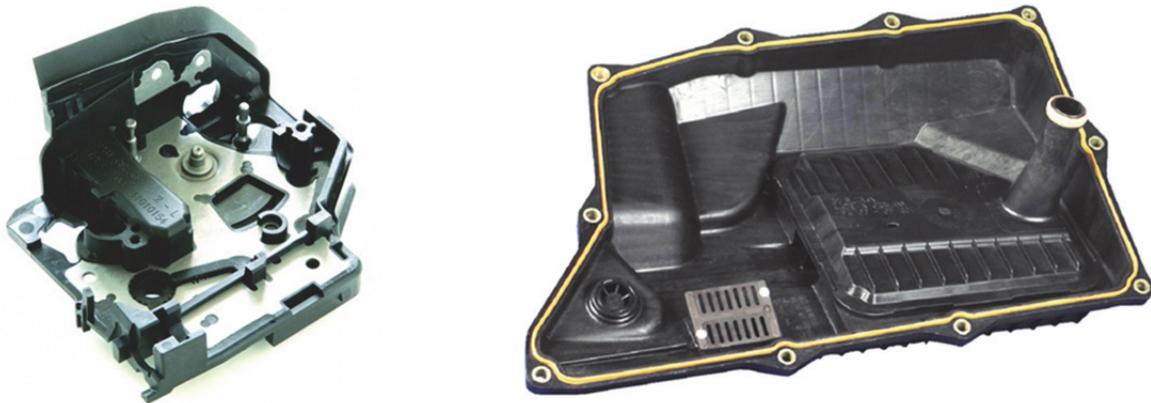
Bei der Auswahl der Werkstoffe bieten sich dem Produktentwickler unzählige Möglichkeiten. Überwiegend werden Thermoplaste, Elastomere, thermoplastische Elastomere (TPE) oder Duromere beim Mehrkomponentenspritzgießen verarbeitet, aber auch Metalle, Textilien oder Gläser finden für spezielle Anwendungen ihren Einsatz [7]. Während bei den ersten Anwendungen des Mehrkomponentenspritzgießens, beim sogenannten Mehrfarben-Spritzguss, nur ein Thermoplasttyp Verwendung fand, der für die einzelnen Komponenten unterschiedlich einge-

färbt wurde [8], besitzen aktuelle Mehrkomponentenprodukte eine deutlich gesteigerte Komplexität in Funktion und Design [9]. Dementsprechend ist es für den Großteil dieser Anwendungen erforderlich, anstelle von nur einem Werkstoff eine Werkstoffkombination einzusetzen. Diese Kombination aus Werkstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften wird in einer Verfahrensvariante des Mehrkomponentenspritzgießens, dem Verbundspritzgießen, zum fertigen Verbundbauteil verarbeitet. Aufgrund des zuvor bereits genannten Konkurrenz- und Kostendrucks sowie des hohen wirtschaftlichen Potentials hat dieses Verfahren des Verbundspritzgießens in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen [7]. Neben neuen Produktideen bei den sogenannten Hart-Hart-Verbindungen aus zwei oder mehr Thermoplasttypen hat sich der Markt verstärkt auf die Entwicklung von Hart-Weich-Verbindungen fokussiert. Dichtende oder dämpfende Elemente aus einem vernetzten Elastomer oder einem TPE werden beim Verbundspritzgießen kombiniert mit Festigkeitsträgern aus verschiedenen Thermoplasten [10].

Voraussetzung für eine dauerhafte Funktion der Verbundbauteile aus den zuvor genannten Werkstoffkombinationen, vor allem unter dynamischer Beanspruchung, ist eine stabile Verbundhaftung zwischen den Komponenten. Abhängig von den eingesetzten Materialien, von der Verarbeitungscompatibilität und von der Artikelgeometrie erfolgt die Verbindung formschlüssig über eingearbeitete Hinterschneidungen oder stoffschlüssig über eine Direkthaftung der Komponenten [11]. Ist aufgrund der Artikelgeometrie und den damit verbundenen aufwendigen und teuren Spritzgießwerkzeugen nur eine stoffschlüssige Verbindung möglich, muss mittels der Werkstoffauswahl, der Verfahrensparameter und gegebenenfalls zusätzlicher haftungserzeugender Zwischenschritte wie Oberflächenbehandlungen oder Haftvermittlerauftrag eine ausreichende Materialhaftung zwischen den Verbundpartnern erzeugt werden können. Um darüber hinaus die oftmals aufwendigen und zum Teil kostenintensiven haftungsgebenden Zwischenschritte aus dem Fertigungsprozess eliminieren zu können, haben sich Forschungsarbeiten der letzten Jahre mit unterschiedlichen Phänomenen der Haftungsentstehung beim Verbundspritzgießen befasst [12-19].

Verbundbauteile sind heutzutage ein fester Bestandteil vieler Lebensbereiche, sichtbar und unsichtbar. Besonders im Automobilbau bietet die Verschmelzung von Einzelteilen mit unterschiedlichen Funktionen durch ein Werkstoffsystem zu einem Integrationsteil ein großes Potenzial zur Erhöhung der Funktionsqualität und zur Senkung der Produktionskosten. Die Kombination einer weichen Komponente in Verbindung mit einem Metall stellt dabei noch immer eine wirtschaftlich bedeutsame Gruppe von Verbundbauteilen dar [20]. Aufgrund fehlender Haftungsneigung dieser beiden Komponenten können diese Verbundbauteile oftmals nur in einem mehrstufigen Verfahren unter Einsatz einer Metallvorbehandlung mit z.T. Lösungsmittelhaltigen Primern und Haftvermittlern hergestellt werden. Diese zusätzlichen Fertigungsschritte führen häufig zu Qualitätsproblemen und zu Schäden am Bauteil im Einsatz [21]. Deshalb werden diese Verbunde aus ökologischen und ökonomischen Gründen zunehmend durch Kombinationen aus Thermoplasten und TPE sowie aus Thermoplasten und Elastomeren ersetzt [22, 23]. Technische Thermoplaste wiegen nur etwa die Hälfte von Aluminium und 15 Prozent von Stahl, bieten aber in Verbindung mit Glas- oder Kohlefaserverstärkung Eigenschaften, die sie für eine Metallsubstitution geeignet machen. Damit ergibt sich unter dem Umweltaspekt speziell im Automobilbau die Möglichkeit einer enormen Gewichts- und folglich Kraftstoffersparnis. Bild 1-1 zeigt zwei klassische Beispiele für Mehrkomponentenbauteile aus dem Automobilbereich. Das Türschlossgehäuse muss eine mechanische Grundfestigkeit besitzen, gegen Umwelteinflüsse beständig sein und auch über Lagerungen, Abschlagsdämpfer, Fixierpunkte und Dichtungen zur

Türstruktur verfügen. Dazu wird eine Basisplatte aus Metall im Mehrkomponentenspritzgießverfahren zuerst mit einem Thermoplast (PBT) kombiniert und anschließend mit einer Dichtlippe aus einem TPE versehen [24]. Die Getriebeölwanne muss neben einer ausreichend mechanischen und auch thermischen Stabilität ebenfalls Fixierpunkte für die Montage und eine Dichtung besitzen, insbesondere muss auch eine sehr gute Beständigkeit aller Materialien gegen Öle vorliegen. Im Mehrkomponentenspritzgießverfahren werden dazu die Montagebuchsen aus Metall im ersten Schritt mit dem Thermoplasten (PA) zur Wanne umspritzt und im zweiten Schritt eine Dichtung aus einem vernetzenden Kautschuk (HNBR) angespritzt.



**Bild 1-1:** Mehrkomponentenbauteile im Automobilbereich - links ein Türschlossgehäuse [24], rechts eine Getriebeölwanne [25]

Sofern das Anforderungsprofil eines Bauteils es zulässt, wird neben dem Thermoplast als Hartkomponente ein TPE als Weichkomponente eingesetzt. Thermoplastische Elastomere besitzen den großen Vorteil, dass sie die einfache, schnelle und automatisierte Verarbeitbarkeit von Thermoplasten mit annähernd elastomeren Eigenschaften verbinden. Somit können Hart-Weich-Verbundbauteile aus Thermoplasten und TPE unkompliziert und zykluszeit sparend im Mehrkomponentenspritzgießverfahren gefertigt werden [10].

Ein häufiges Ausschlusskriterium für den Einsatz von thermoplastischen Elastomeren als Weichkomponente ist eine anwendungsbedingte höhere Temperatur- und Medienbeständigkeit, wie sie überwiegend bei Automobilanwendungen, speziell im Motorraum, zu finden ist. Die bei niedrigen Temperaturen elastomeren Eigenschaften der TPE gründen sich auf rein physikalische Vorgänge innerhalb der Polymermatrix, was bei höheren Temperaturen zu einer verstärkten Kriechneigung und einem hohen Druckverformungsrest führt. Aus diesem Grund erreicht ein großer Teil der derzeit am Markt verfügbaren TPE-Produkte bei den genannten Anwendungen seine Einsatzgrenze [26]. An dieser Stelle ist der Einsatz von zu Elastomeren zu vernetzenden Kautschuken unumgänglich. Unterschiedliche Kautschuktypen und Kautschukrezepturen bieten ein breites Spektrum an Eigenschaften, sind ebenfalls im Spritzgießverfahren verarbeitbar und stellen damit eine Alternative zu den thermoplastischen Elastomeren für die Fertigung von Hart-Weich-Verbundbauteilen dar. Neben den elastischen Eigenschaften besitzen Elastomere aufgrund ihrer chemischen Vernetzungsstellen einen relativ großen Temperatureinsatzbereich und im Vergleich zu TPE einen niedrigen Druckverformungsrest. Abhängig vom chemischen Aufbau der Polymerkette können Elastomere zudem eine hohe Beständigkeit gegen Chemikalien, Kraftstoffe oder Öle aufweisen [27]. Aus diesem Eigenschaftsprofil der Elastomere ergeben sich für das Mehrkomponentenspritzgießen in Verbindung mit einem Thermoplasten eine Vielzahl neuer Anwendungsmöglichkeiten [28, 29].

## 1.2 Zielsetzung

Eine wichtige Grundvoraussetzung für die Wirtschaftlichkeit des Verbundspritzgießens ist eine direkt im Spritzgießwerkzeug erzeugte Haftung zwischen den aneinander gespritzten Komponenten. Diese Bedingung gilt auch für das Verbundspritzgießen eines Formteils aus einem Thermoplast und einem chemisch vernetzten Elastomer. Bisherige Arbeiten befassten sich überwiegend mit den Haftungsphänomenen bei den Verbundkombinationen Thermoplast-Thermoplast oder Thermoplast-Thermoplastisches Elastomer. Schwerpunkte waren dabei die Materialkompatibilität [14], Oberflächenspannungen und Rauheiten [13], Kontaktflächentemperaturen [18] sowie Prozessparameter und Prüfkörpergeometrien [12]. Untersuchungen mit Flüssigsilikonkautschuk waren schwerpunktmäßig ebenfalls auf Prozessparameter und Werkzeuggeometrien ausgelegt [16]. Trotz einer Vielzahl bedeutender Erkenntnisse über Einflussgrößen ist das Wissen über die ablaufenden haftungsbildenden Mechanismen in der Kontaktzone weiterhin begrenzt.

Der Verbund aus einem Thermoplast mit einem Elastomer bietet neben den Mechanismen der Adhäsion und Diffusion prinzipiell zusätzlich die Möglichkeit einer chemischen Vernetzungsreaktion zur direkten Haftungsbildung unter Verzicht auf lösungsmittelhaltige Primer und Haftvermittler. Damit ist die letztendlich vorliegende und messbare Verbundfestigkeit das Resultat einer komplexen Überlagerung verschiedener Mechanismen und Einflussgrößen. Dazu zählen u.a. die zuvor genannten Adhäsionskräfte und Diffusionsvorgänge, Reaktionsmechanismen und -geschwindigkeiten sowie die Oberflächenbeschaffenheit und das Benetzungsverhalten. Beeinflusst werden diese Faktoren zu unterschiedlichen Anteilen durch die Materialeigenschaften, insbesondere die Rezepturbestandteile der Kautschukmischung, sowie durch die Prozessparameter beim Spritzgießen.

Aufgrund der zuvor genannten Komplexität der Verbundmechanismen zwischen Thermoplasten und vernetzenden Kautschuken beim Mehrkomponentenspritzgießen ist es das Ziel dieser Arbeit, anhand einer ausgewählten Thermoplast-Elastomer-Kombination den Einfluss von Kautschukrezepturbestandteilen sowie von Prozessparametern auf die Verbundfestigkeit zu ermitteln und zu bewerten. Durch vereinfachende Randbedingungen bezüglich der Fertigung des Thermoplastvorspritzlings sowie durch die Verwendung von Kautschukgrundmischungen sollen dabei Rückschlüsse auf die vorliegenden Haftmechanismen gezogen werden. Eine systematische und analytische Untersuchung des Zusammenwirkens einiger grundlegender Kautschukrezepturbestandteile mit der Polymermatrix sowie deren Funktion bei der peroxidischen Vernetzungsreaktion soll abschließend die Möglichkeit bieten, die gewonnenen Erkenntnisse aus diesem System auf andere Thermoplast-Elastomer-Verbundkombinationen zu übertragen.

Anstelle einer allgemeinen Analyse aller materialabhängigen und prozesstechnischen Einflüsse auf das Haftverhalten zwischen Thermoplasten und chemisch vernetzten Elastomeren beim Verbundspritzgießen konzentriert sich diese Arbeit auf die komplexen Vorgänge im vernetzenden Kautschukmaterial und den daraus, im Zusammenspiel mit den Prozessparametern, resultierenden Einfluss auf das Haftverhalten zu thermoplastischen Werkstoffen. Durch diese überwiegend grundlagenorientierte Ausrichtung der Untersuchungen trägt diese Arbeit dazu bei, Material- und Produktentwicklern von neuen innovativen Thermoplast-Elastomer-Verbundbauteilen ein prinzipielles Verständnis von Material und Prozess zu vermitteln. Damit wird im Vorfeld die Auswahl geeigneter Materialien und einer entsprechenden Prozessführung zum Verbundspritzgießen ermöglicht.

## 2 Stand von Technik und Wissen

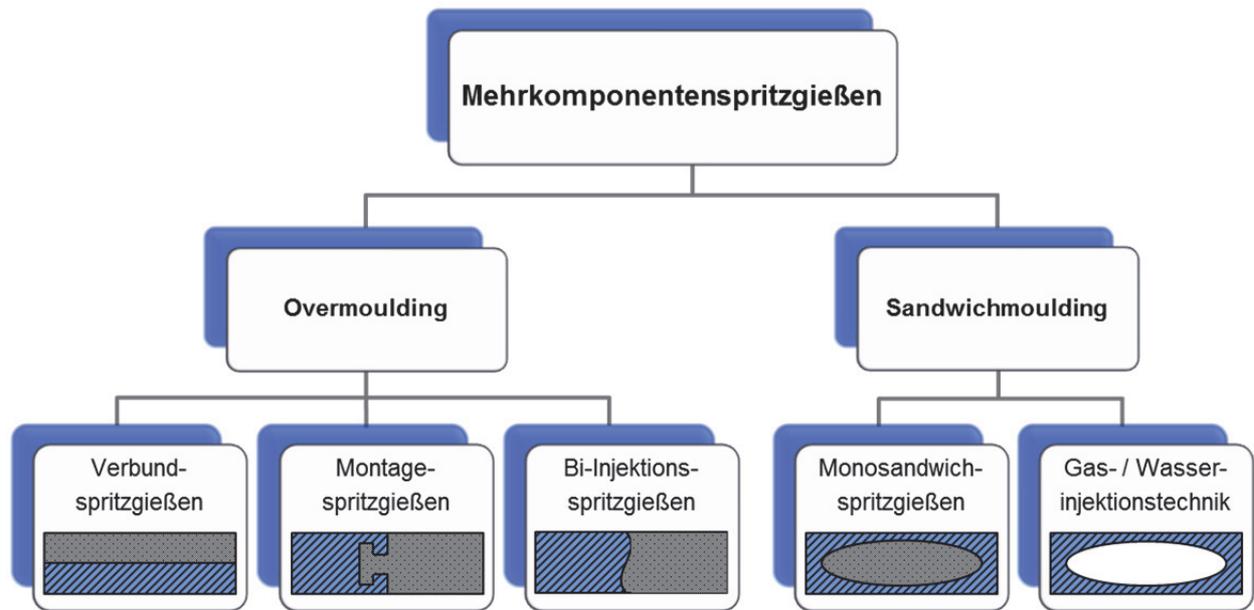
### 2.1 Mehrkomponentenspritzgießtechnik

#### 2.1.1 Verfahrensanwendungen

Das Verfahren des Mehrkomponentenspritzgießens, welches gegen 1962 mit der Herstellung von Telefontasten mit abriebfesten Symbolen im Mehrfarbenspritzguss seinen ersten Einsatz fand [30], hat sich bis zum heutigen Tag aufgrund steigender Anforderungen und wachsenden Kostendrucks stetig weiterentwickelt. Auf der einen Seite steht dabei der Fortschritt der Maschinen- und Werkzeugtechnik, auf dem Markt für Spritzgießmaschinen sind für annähernd alle Anwendungsfälle des Mehrkomponentenspritzgießens Systemlösungen von unterschiedlichen Herstellern verfügbar. Parallel dazu sind auch die Werkstoffe, insbesondere die Polymere, in ihrem Eigenschaftsprofil immer weiter verbessert und den jeweiligen Anwendungen angepasst worden. Für das Verbundspritzgießen als Verfahrensvariante des Mehrkomponentenspritzgießens spielen sowohl die geeignete Maschinen- und Werkzeugtechnik als auch insbesondere die Materialien eine entscheidende Rolle. Denn speziell beim Verbundspritzgießen, bei dem die Haftung zwischen den aneinander gespritzten Komponenten von entscheidendem Interesse ist, führt erst die ideale Kombination aus Material und Prozess zum Erfolg.

Das Ziel der Mehrkomponentenspritzgießtechnik ist es zum einen, bei der Produktherstellung aufwendige Verbindungstechniken zu ersetzen, und zum anderen, die Herstellung spezieller Bauteile oder Bauteilgruppen überhaupt erst zu ermöglichen. Aus diesem Grund hat die Mehrkomponentenspritzgießtechnik im Verlauf ihrer Entwicklung verschiedene Verfahrensvarianten hervorgebracht. In Folge der Vielfalt an unterschiedlichen Spritzgießverfahren und der großen Anzahl an Werkzeug-, Maschinen- und Rohstoffhersteller ist es trotz zahlreicher Bemühungen bis heute nicht gelungen, eine einheitliche Terminologie bei der Bezeichnung der Verfahren durchzusetzen [12, 16, 31]. Deshalb erfolgt vor einer Erläuterung der Verfahrensanwendungen des Mehrkomponentenspritzgießens zunächst eine Abgrenzung der verwendeten Begriffe.

Die Bezeichnung Mehrkomponentenspritzgießen umfasst alle Verfahren, bei denen mindestens zwei Formmassen in einem Spritzgießzyklus zu einem Verbundbauteil kombiniert werden. Die Formgebung und Verbindung der polymeren Komponenten erfolgt dabei in einem Spritzgießwerkzeug bzw. in einer Kavität [12]. Nicht zu den Verfahren des Mehrkomponentenspritzgießens gehören Techniken, bei denen separat gefertigte Halbzeuge wie Folien, Textilien oder Metalle in ein Werkzeug eingelegt und anschließend von einer polymeren Komponente umspritzt oder hinterspritzt werden. Diese Insert-, Outsert- oder Hybridtechniken gehören wie die Hinterspritztechnik zu den Spritzgieß-Sonderverfahren [31]. Einen Überblick über die unterschiedlichen Verfahren des Mehrkomponentenspritzgießens, die im Weiteren aufgeführt und erläutert werden, gibt Bild 2-1. Darin erfolgt eine Unterteilung der Mehrkomponentenspritzgießverfahren danach, wie die eingesetzten Komponenten im Spritzgießwerkzeug zusammengeführt werden. Bei den Sequenzverfahren, dem sogenannten Sandwichmoulding, werden zwei oder mehr Polymerschmelzen, in speziellen Fällen auch Gas oder Wasser als letzte Komponente, nacheinander über das gleiche Angussystem in das Formnest eingespritzt. Im Gegensatz dazu wird bei den Additionsverfahren, dem sogenannten Overmoulding, die Einspritzung der Formmassen über separate Angüsse durchgeführt.



**Bild 2-1:** Überblick über die Verfahren des Mehrkomponentenspritzgießens

Das Verfahren des Monosandwichspritzgießens zählt zum Gebiet des Sandwichmoulding und dient im Allgemeinen dazu, Sandwichformteile mit einem drei- oder mehrschichtigen Aufbau herzustellen. Wie Bild 2-1 zeigt, umhüllen dabei zwei äußere Hautschichten einer Komponente einen Kern aus einer zweiten Komponente. Dazu dosiert das Hauptspritzaggregat das Kernmaterial in den Schneckenorraum, anschließend wird über eine zweite Plastifiziereinheit das Hautmaterial ebenfalls in den Schneckenorraum des Hauptspritzaggregats hineinextrudiert, direkt vor das Kernmaterial. Beim Einspritzvorgang gelangt das Hautmaterial zuerst in die Kavität und wird dann durch das in der "plastischen Seele" nachdrängende Kernmaterial an die umlaufende Werkzeugwand gedrückt, wodurch sich der beschriebene Schichtaufbau ergibt. Bei älteren Standard-Sandwichverfahren, die auch als Coinjektionstechnik bezeichnet werden, erfolgt das sequentielle Einspritzen der beiden Komponenten über zwei separate Spritzeinheiten, die in einer speziellen Düse gekoppelt werden. Der Vorteil des generellen Sandwichverfahrens ist zum einen, dass durch das Kernmaterial dem Formteil in der Regel andere mechanische Eigenschaften gegeben werden können als es durch das Hautmaterial, welches oftmals nur optische Zwecke erfüllt, möglich wäre. Zum anderen kann in zahlreichen Anwendungen Recyclatmaterial als Kernkomponente wiederverwertet werden [32].

Weitere Varianten des Sandwichmoulding sind die Gas- und Wasserinjektionstechnik. Bei diesen Verfahren wird nach der Teilfüllung mit der ersten Komponente als Kernkomponente anstelle eines Thermoplasten oder TPE ein Gas oder Wasser eingesetzt. Da sowohl das Wasser als auch das Gas anschließend wieder aus dem Bauteil entfernt wird, kann auf diese Weise ein dickwandiger Hohlkörper erzeugt werden. Der Nachdruck wird bei diesen Techniken ebenfalls durch das jeweilige Medium aufgebracht, was dazu führt, dass sich in dem dicken Bauteil eine gleichmäßigere Schwindungsverteilung und geringere Eigenspannungen ergeben. Weitere Vorteile dieser Techniken bei dickwandigen Bauteilen sind deutlich verkürzte Zykluszeiten, aufgrund des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten insbesondere beim Einsatz von Wasser, sowie höhere gewichtsbezogene Festigkeiten [33].

Die Verfahren des Overmoulding kennzeichnen sich generell dadurch, dass sich durch das Spritzgießen der Formmassen über separate Angüsse in ein gemeinsames Spritzgießwerkzeug eine Verbindung zwischen den Komponenten ausbildet. Die maschinen- und werkzeugtechnisch einfachste Variante ist dabei das simultane Verfahren des Bi-Injektionsspritzgießens. Einsatz findet diese Technik bei der Herstellung von Formteilen, bei denen die Geometrie der Kontaktfläche zwischen den Komponenten nicht von Interesse ist. Über die verschiedenen Anspritzpunkte werden die Komponenten zeitgleich oder zeitversetzt in die Kavität eingespritzt und treffen dort mehr oder weniger definiert zusammen [34]. Bei den seriellen Verfahren dagegen findet der Einspritzvorgang der Komponenten für ein Verbundbauteil nacheinander in unterschiedliche Kavitäten eines Werkzeugs statt. Im ersten Fertigungsschritt wird zunächst ein Vorspritzling erzeugt. Durch verschiedene werkzeugtechnische Möglichkeiten, wie sie in Kapitel 2.1.3 beschrieben sind, wird ein zusätzlicher Kavitätsbereich am oder um den Vorspritzling freigegeben, in den im zweiten Fertigungsschritt die zweite Komponente eingespritzt wird. Somit ergeben sich klar definierte Geometrien für die Kontaktflächen der partiell angrenzenden Bereiche der unterschiedlichen Komponenten [32].

Das Montagespritzgießen zählt zu den zuvor genannten seriellen Overmoulding-Verfahren. Über einfache Hinterschneidungen, Durchbrüche oder andere aufwendige Verankerungsmöglichkeiten werden die Materialien mechanisch miteinander verbunden. Abhängig von der jeweiligen Anwendung ist es mittels Werkstoffauswahl, Prozessführung und Werkzeuggeometrie möglich, feste, lösliche oder bewegliche Verbindungen zu erhalten. Bewegliche Verbindungen sind überwiegend bei Hart-Hart-Kombinationen für Gelenke, Scharniere oder ähnliches zu finden. Feste oder lösliche Verbindungen finden dagegen bei allen Materialpaarungen Einsatz wenn es darum geht, nicht haftende Werkstoffe formschlüssig zu verbinden. Ist es dabei mittels der genannten geometrischen Lösungen aufgrund der Verformbarkeit einer weichen Komponente jedoch nicht möglich, eine, auch unter mechanischer Belastung, stabile Verbindung herzustellen, müssen darüber hinaus haftungskompatible Materialien eingesetzt werden [35].

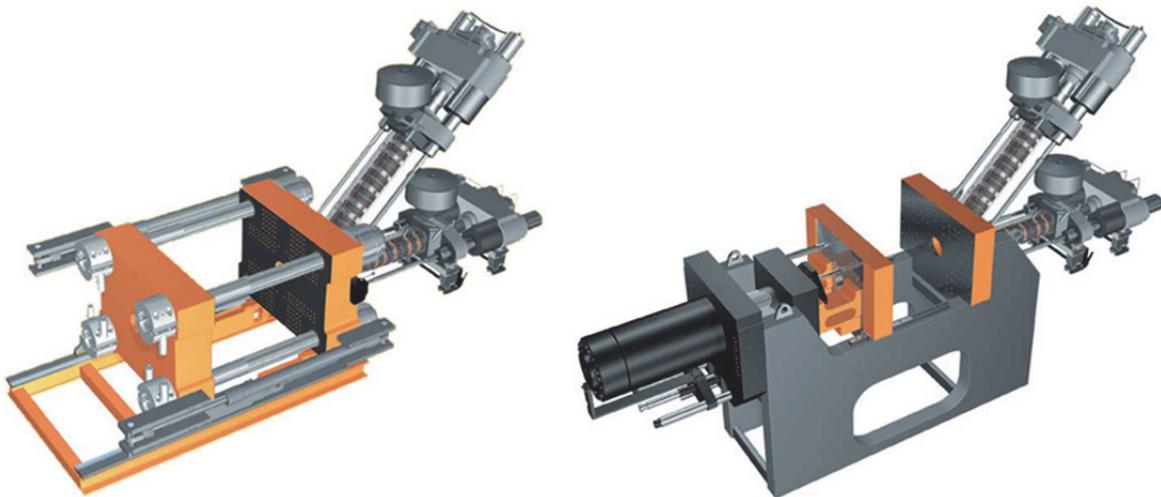
Kann dagegen aus formteilgeometrischen oder werkzeugtechnischen Gründen die Verbindung zwischen den Materialien im Gegensatz zum Montagespritzgießen nicht über formschlüssige Elemente sichergestellt werden, müssen die eingesetzten Werkstoffe während der Kontaktzeit im Spritzgießzyklus in der Lage sein, eine direkte Haftung miteinander einzugehen. Diese stoffschlüssige Verbindung der Komponenten ist das Hauptmerkmal des Verbundspritzgießens. Dabei muss im Rahmen der frühen Produktentwicklung mittels einer geeigneten Materialauswahl und einer entsprechenden Prozessführung gewährleistet werden, dass sich eine, für den jeweiligen Anwendungsfall ausreichende Verbundhaftung ausbildet. Eine enge Zusammenarbeit zwischen Produktdesigner, Maschinen- und Rohstoffhersteller, Werkzeugbauer und Verarbeiter ist dabei erforderlich, um das Verfahren des Verbundspritzgießens erfolgreich und wirtschaftlich umzusetzen [7].

### 2.1.2 Maschinentechnologie

Für die Herstellung von Mehrkomponenten-Verbundbauteilen stehen drei Ansatzpunkte im Fokus der Verarbeiter: Sinnvolle Verfahrens- und Materialkombinationen, eine praxisgerechte Werkzeugtechnik sowie insbesondere hochwertige und flexible Maschinenkonzepte [36]. Diesem hohen Anspruch an die Maschinen werden die Hersteller aufgrund der oftmals langjährigen Erfahrung mit konventionellen Spritzgießmaschinen gerecht. Denn unabhängig von der jeweils

zu verarbeitenden Materialkombination basiert das Prinzip von Mehrkomponentenspritzgießmaschinen auf den Funktionsweisen der jeweiligen einkomponentigen Maschinen. Zusätzlich werden ein oder mehrere Plastifizier- und Einspritzeinheiten hinzugefügt sowie entsprechend aufnahmefähige Spritzgießwerkzeuge verwendet [37]. Diese Zusatzmodule führen bei der Anschaffung für das Mehrkomponentenspritzgießen zwar erstmal zu höheren Maschinen- und Werkzeugkosten, diese amortisieren sich allerdings ab einer teileabhängigen Mindeststückzahl. Im Vergleich zu einer konventionellen Fertigung über Einzelteilherstellung und nachgeschaltete Montageschritte können die Gesamtherstellkosten um bis zu 20% gesenkt sowie der Kapitaleinsatz für eine komplette Fertigungsstraße um bis zu 25% verringert werden [38, 39].

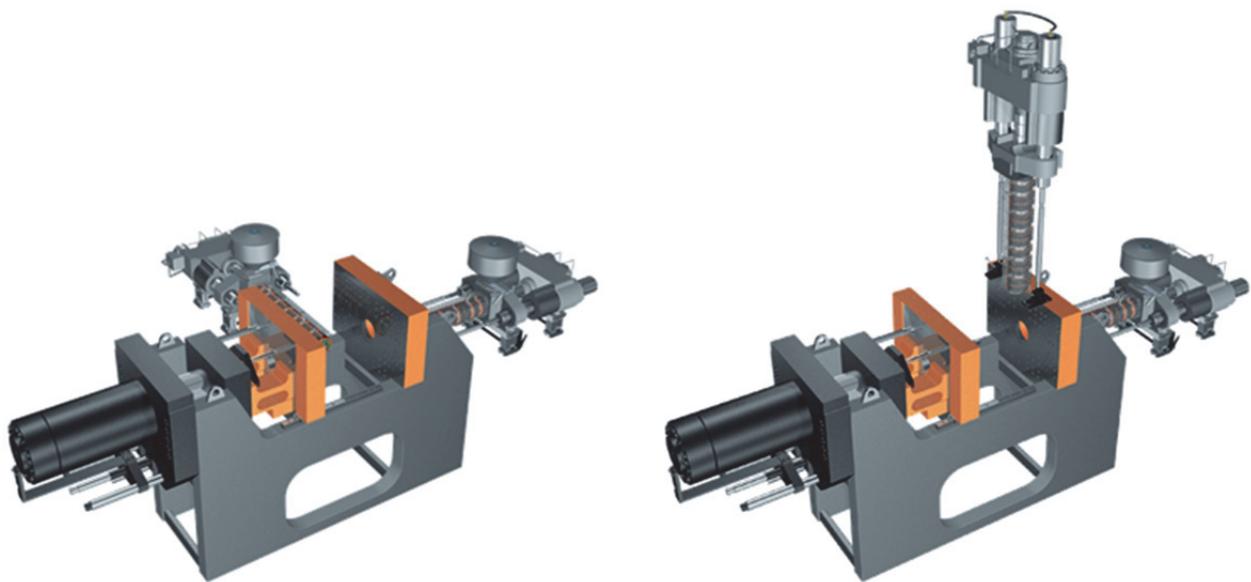
Der Forderung nach einem flexiblen Maschinenkonzept kommen die Hersteller mit unterschiedlichen Ansätzen nach. So wird grundsätzlich eine modulare Bauweise angeboten, d.h. Maschinenbett, Antriebseinheit, Schließeinheit, Einspritzeinheiten und Steuerung können je nach herzustellendem Produkt kombiniert werden. Bei den Antriebseinheiten geht der Trend aufgrund der Energieeffizienz zu vollelektrischen oder zu Hybridsystemen, derzeit ist aber der Großteil der im Einsatz befindlichen Spritzgießmaschinen noch hydraulisch betrieben. Schließeinheiten mit Schließkräften bis zu 41.000 kN sind serienmäßig am Markt verfügbar [40], üblich sind dabei 4-Säulen-Maschinen, seit der 1989 eingeführten holmlosen Bauweise [41] ist aber auch ein großer Teil der Spritzgießmaschinen heutzutage mit dieser Technik ausgerüstet. Bild 2-2 verdeutlicht den Unterschied in der Bauweise der Schließeinheiten.



**Bild 2-2:** Bauweisen von Schließeinheiten: links 4-Säulen-Maschine, rechts holmlose Bauweise, Einspritzaggregate jeweils in "Huckepack"-Position [42]

Die großen Vorteile der holmlosen Maschinen sind der erweiterte Werkzeugaufspannbereich sowie die freie Zugänglichkeit. Damit ergeben sich speziell beim Mehrkomponentenspritzgießen bessere Möglichkeiten für den Einsatz von Handlingsystemen zum Umsetzen von Vorspritzlingen. Nachteile dieser Bauweise in Bezug auf eine unsymmetrische Schließkraftverteilung können bis zu einem maschinenseitig bedingten Schließkraftniveau durch aufwendige Gegenmaßnahmen kompensiert werden [42], werden dagegen aufgrund großer Formteile sehr hohe Schließkräfte benötigt, ist der Einsatz einer 4-Säulen-Maschine erforderlich. Über die vier Holme ist das Aufbringen sehr großer Schließkräfte bei gleichzeitiger symmetrischer Schließkraftverteilung und genauer Planparallelität der Werkzeugaufspannplatten gewährleistet [32].

Mehrkomponentenspritzgießmaschinen werden vorzugsweise in horizontaler Bauweise eingesetzt. Diese bietet ebenfalls den Vorteil einer freieren Zugänglichkeit und damit auch einer Erhöhung des Automatisierungsgrades durch den Einsatz von Entformungs- und Transfertechnologien für das Formteilhandling. Vertikalmaschinen finden überwiegend bei der Fertigung von Produkten mit Einlegeteilen ihren Einsatz, da bei dieser Bauweise eine einfachere Positionierung und Fixierung der Einleger in der unteren Werkzeughälfte möglich ist. Bei der Herstellung von Mehrkomponentenbauteilen ist in Bezug auf die jeweilige Werkstoffpaarung zudem die Auswahl der richtigen Einspritzeinheiten von großer Bedeutung. Dazu werden von den Herstellern Einspritzeinheiten für Thermoplaste und TPE, Kautschuke und Flüssigsilicone in unterschiedlichen Größen und Bauweisen angeboten. Die Positionierung dieser Aggregate um das zentrale Spritzgießwerkzeug erfolgt nach den Anordnungen, wie sie in Bild 2-2, Aggregate in "Huckepack"-Position, und Bild 2-3, Aggregate in "L"- und "V"-Position, dargestellt sind.



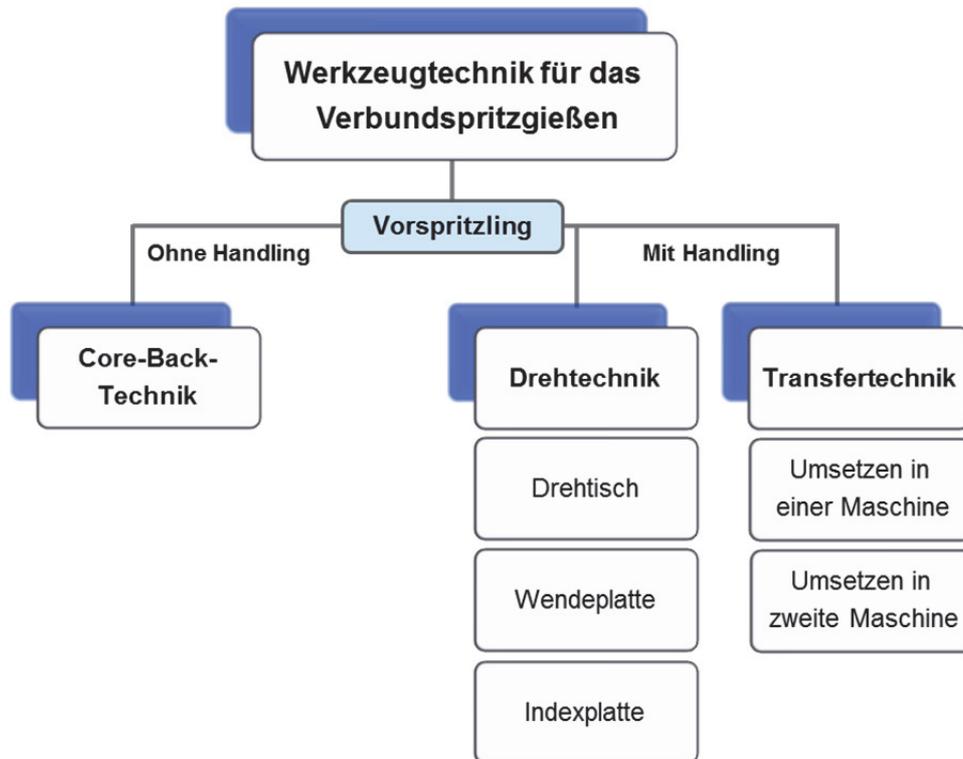
**Bild 2-3:** Anordnungsmöglichkeiten von Einspritzaggregaten um das Spritzgießwerkzeug: links Aggregate in "L"-Position, rechts Aggregate in "V"-Position [42]

Zusätzliche Aggregate für weitere Komponenten können je nach Formteil und Werkzeugtechnologie sowohl in den jeweils freien Positionen als auch nebeneinander hinzugefügt werden. Grundsätzlich entscheiden dabei der Platzbedarf, die Anforderungen des Bauteils und des Werkzeugs, die Zugänglichkeit und der Einsatz von Entformungs- und Transfertechnologien über die die Anordnung der Einspritzeinheiten.

### 2.1.3 Werkzeugkonzepte für das Verbundspritzgießen

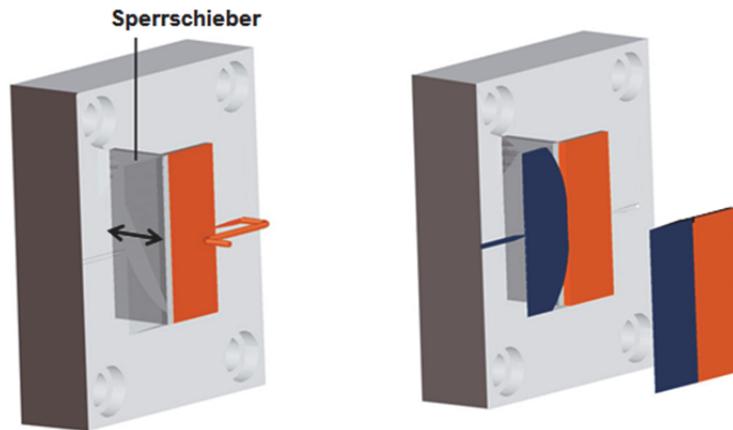
Beim Verbundspritzgießen wird in einem ersten Fertigungsschritt ein Vorspritzling aus der ersten Werkstoffkomponente, in den meisten Fällen ein Thermoplast, gespritzt. Anschließend wird dieser Vorspritzling in einem zweiten Schritt bereichsweise mit einem oder mehreren weiteren Materialien umspritzt. Zwischen diesen beiden Einspritzvorgängen muss notwendigerweise eine Kavitätserweiterung um den Vorspritzling für die zweite Komponente stattfinden. Die für diese Kavitätserweiterung entwickelten intelligenten Werkzeugkonzepte beeinflussen maßgeblich die Effizienz dieses Verfahrens sowie die Funktionsintegration und die Möglichkeit zur Teilegestal-

tung [43]. Unterschieden werden Werkzeuge, bei denen der Vorspritzling direkt im Werkzeug verbleibt und mittels Kernzugsystemen eine Kavität für die nächste Komponente geöffnet wird und Werkzeuge, bei denen der Vorspritzling durch unterschiedliche Technologien in eine weitere Kavität transferiert wird. Bild 2-4 gibt einen Überblick über grundsätzliche Werkzeugvarianten, in der Praxis werden diese je nach Bedarf auch in Kombination angewendet.



**Bild 2-4:** Werkzeugtechnologien für das Verbundspritzgießen

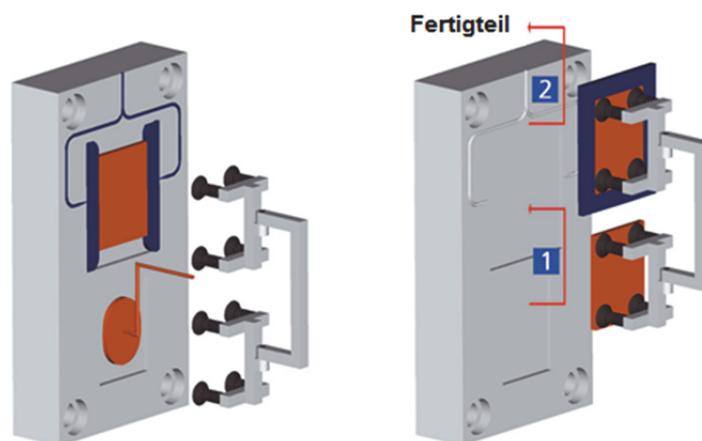
Bei der Core-Back-Technik wird im Gegensatz zu den Technologien mit Handling des Vorspritzlings nur eine Kavität für alle Komponenten benötigt. Ein oder mehrere Sperrschieber verschließen während des Einspritzvorgangs der ersten Komponente Teile dieser Kavität. Nach einer erforderlichen Abkühlzeit werden die Schieber zurückgezogen, so dass beim Einspritzen der weiteren Komponenten über zusätzliche Angussysteme sowohl der restliche Teil der Kavität gefüllt als auch ein direkter Kontakt zwischen den Komponenten geschaffen wird. Im Gegensatz zum Bi-Injektionsspritzgießen ergibt sich eine definierte Trennlinie zwischen den Komponenten, wie in Bild 2-5 zu erkennen ist. Während des gesamten Vorgangs aus Einspritzen und Kernzugbewegung bleibt das Werkzeug in der Regel geschlossen. Aufgrund der ständigen Bewegung der Kerne müssen diese eine hohe Passgenauigkeit besitzen, denn speziell beim Verbundspritzgießen ist ein Fetten der Kerne nicht möglich. Durch den direkten Kontakt der Kerne mit den Grenzflächen würde so die notwendige Haftung zwischen den Komponenten größtenteils verhindert werden [12]. Trotz der Möglichkeit, mehrere Schieber sowie aufwendigere Kerne wie z.B. Falterkerne einzusetzen, sind die Geometrien und Funktionalitäten der herstellbaren Bauteile beschränkt. Ein weiterer Nachteil der Core-Back-Technik ist die letztendlich längere Zykluszeit, da im Vergleich zur Drehwerkzeugfertigung jeweils immer nur ein Prozessschritt, Vorspritzling oder Fertigteil, vollführt werden kann. Einschränkungen ergeben sich auch hinsichtlich der Materialkombination. Grundsätzlich können nur Werkstoffe mit annähernd gleichen Verarbeitungstemperaturen verwendet werden, da durch die Verwendung von nur einem Werkzeug keine thermische Trennung der Formnester möglich ist [32].



**Bild 2-5:** Funktionsweise der Core-Back-Technik [34]

Positiv bei der Core-Back-Technik wirkt sich in der Regel ein temperierbarer Sperrschieber auf die Verbundhaftung Thermoplast-Thermoplast oder Thermoplast-TPE aus. Mit Hilfe des beheizten Sperrschiebers kann die Kontaktfläche der ersten Komponente bis kurz unterhalb der Schmelz- oder Erweichungstemperatur temperiert werden, so dass nach dem Ziehen des Schiebers und dem Einspritzen der zweiten Komponente Diffusionsvorgänge in der Kontaktzone begünstigt werden und auf diese Weise die Haftung erhöht wird [44].

Die höchste geometrische Komplexität der Formteile kann beim Verbundspritzgießen durch die Transfertechnik erzielt werden. Der Grund dafür ist, dass der Vorspritzling mittels Handlinggeräten komplett aus seiner Kavität entformt und in eine neue Kavität der Fertigspritzstation eingesetzt wird. Bild 2-6 verdeutlicht dieses Umsetzverfahren innerhalb einer Maschine schematisch.



**Bild 2-6:** Funktionsweise der Transfertechnik innerhalb einer Spritzgießmaschine [34]

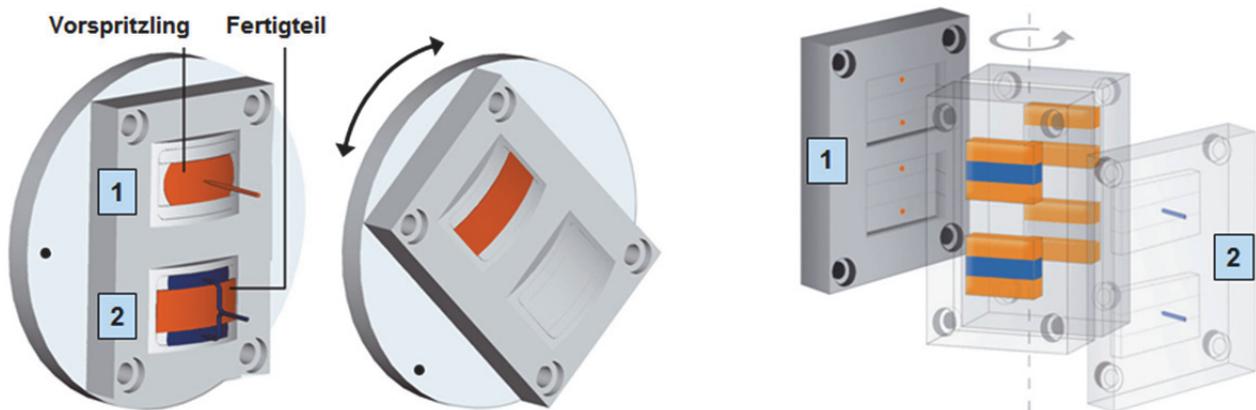
Für die zweite Kavität besteht eine große Gestaltungsfreiheit für die Kontur der weiteren Komponente sowie für die Temperaturführung im Werkzeug. Besonders für das Verbundspritzgießen von Werkstoffen, die für eine schnelle und problemlose Herstellung deutlich unterschiedliche Werkzeugtemperaturen benötigen, wie es überwiegend bei Thermoplasten in Verbindung mit Elastomeren der Fall ist, ermöglicht eine thermische Trennung der Kavitäten eine wirtschaftliche Fertigung. Problematisch ist der Einsatz der Transfertechnik dagegen, wenn der Vorspritzling bereits eine komplexe oder filigrane Geometrie besitzt oder zu starker Schwindung oder

überproportionalem Verzug neigt [45]. Die in Bild 2-4 aufgeführte Verfahrensmöglichkeit, den Vorspritzling in eine zweite Spritzgießmaschine umzusetzen, ist vor allem dann sinnvoll, wenn sich die Zykluszeiten der beiden Komponenten deutlich unterscheiden. Dies ist oftmals bei Thermoplast-Elastomer-Verbundbauteilen der Fall, wenn die Vulkanisationszeit des Kautschuks die Kühlzeit des Thermoplasts weit übersteigt. Bei einer Fertigung von Vorspritzling und Fertigteil in zwei getrennten Maschinen können beide Prozessschritte unabhängig voneinander optimal und wirtschaftlich gestaltet werden [7].

Beim Verbundspritzgießen sind die am häufigsten verwendeten Werkzeugtechnologien Systeme mit unterschiedlichen Drehtechniken [46]. Werkzeuge mit drehenden Elementen haben den Vorteil, dass mit ihnen ebenfalls sehr komplexe Bauteilgeometrien realisiert werden können, unabhängig von Größe und Schwindungsverhalten des Vorspritzlings. Zudem ergeben sich durch die oftmals sehr schnellen Drehbewegungen kurze Zykluszeiten. Aufgrund dieser Vorteile haben sich die Drehtechnik-Systeme in den vergangenen Jahren in Bezug auf Variabilität und Komplexität stetig weiterentwickelt [47]. Drehbewegungen finden je nach Maschinenbauform und Anwendung überwiegend in vertikaler aber auch in horizontaler Ebene statt. Trotz der zahlreichen Ausführungen an Drehtechniken lässt sich, wie in Bild 2-4 dargestellt, hinsichtlich der Art der Drehbewegung eine generelle Einordnung in drei Verfahrenstypen vornehmen, das Drehtisch-, das Wendepplatten- und das Indexplattenverfahren. Dabei ist das grundsätzliche Funktionsprinzip aller Techniken gleich. Die jeweiligen Werkzeuge besitzen mindestens zwei Kavitäten, so dass während eines Spritzgießzyklus gleichzeitig mindestens ein Vorspritzling und mindestens ein Fertigteil gespritzt werden. Nach der Werkzeugöffnung erfolgt je nach Verfahren eine Drehbewegung, durch die der Vorspritzling in die Station zum Fertigspritzen gelangt. Das Fertigteil wird vor, während oder nach der Drehbewegung durch Auswerfer, Druckluft, Bürsten oder Handlinggeräte entformt [32]. Nach dem erneuten Schließen des Werkzeugs wird in Spritzposition 1 ein neuer Vorspritzling aus der ersten Komponente gefertigt während in der Fertigspritzposition 2 gleichzeitig die zweite Komponente an den Vorspritzling des vorangegangenen Zyklus angespritzt wird. Abhängig davon, wie viele verschiedene Komponenten in dem Verbundbauteil verarbeitet werden, ob Zwischenbehandlungsschritte in den Prozess integriert werden oder ob gesonderte Einlege- oder Entformungsstationen vorhanden sind, können anstelle der zuvor beschriebenen Zweistationensysteme auch Mehrstationendrehtechniken für die Fertigung von hochkomplexen Verbundbauteilen zum Einsatz kommen [48, 49].

Beim Drehtischverfahren wird nach jedem Spritzgießzyklus eine komplette Werkzeughälfte um einen bestimmten, von der Anzahl der Stationen abhängigen Winkel gedreht. Bild 2-7 links verdeutlicht dieses Funktionsprinzip. Die Drehung erfolgt aufgrund der einfacheren und kostengünstigeren Handhabung überwiegend in der auswerferseitigen beweglichen Werkzeughälfte, nur in Sonderfällen wird die Drehbewegung düsenseitig durchgeführt. Aufgrund der gleichzeitigen Fertigung von Vorspritzling und Fertigteil besitzt die drehende Werkzeughälfte identische Formnester für beide Stationen. Die für das Anspritzen der zweiten Komponente an den Vorspritzling notwendige erweiterte Form wird deshalb durch unterschiedliche Formnester in der feststehenden Werkzeughälfte realisiert. Dadurch, dass der Vorspritzling während der Drehbewegung und beim anschließenden Fertigspritzen größtenteils in seiner Kavität eingeformt bleibt, wird zum einen eine Falschpositionierung des Vorspritzlings verhindert und zum anderen eine Deformation durch das Anspritzen der zweiten Komponente vermieden. Nachteilig beim Drehtischverfahren in Bezug auf Materialkombinationen mit unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen, speziell Thermoplasten mit Elastomeren ist die nur begrenzt mögliche thermische Tren-

nung der Kavitäten. Die Formnester der feststehenden Werkzeughälfte können problemlos unterschiedlich temperiert werden, die der drehenden Werkzeughälfte besitzen aufgrund des Verfahrensprinzips grundsätzlich die gleiche Werkzeugtemperatur. Alternativ kann eine sogenannte dynamische oder variotherme Werkzeugtemperierung verwendet werden, die allerdings mit höheren Anschaffungs- und Betriebskosten verbunden ist [43].

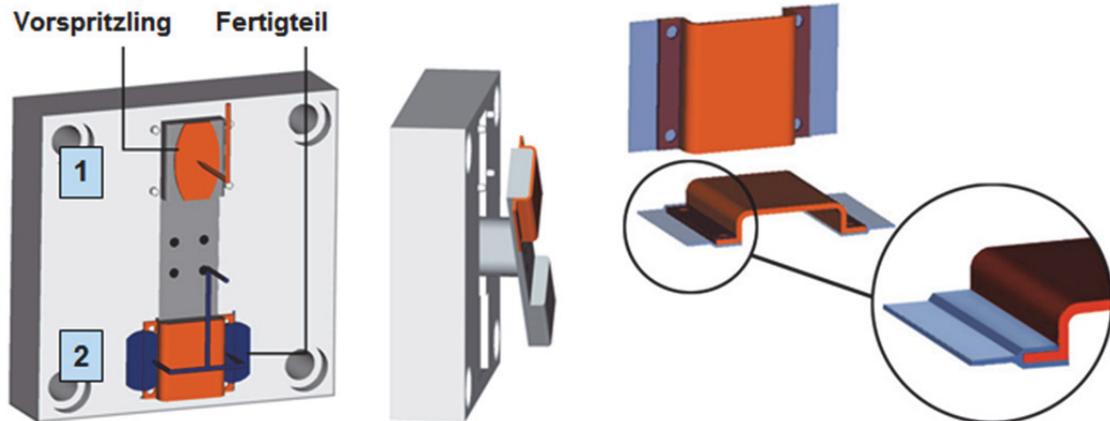


**Bild 2-7:** Funktionsweise des Drehtischverfahrens (links) und des Wendepplattenverfahrens (rechts) [34]

Das Wendepplattenverfahren, wie es Bild 2-7 rechts darstellt, ist eine Kombination aus Drehtischtechnik und Etagenwerkzeug. Bei diesem Verfahren erfolgt die Fertigung von Vorspritzlingen und Fertigteilen in zwei verschiedenen Trennebenen. Die Drehung, und damit der Transfer der Vorspritzlinge, wird um die senkrechte Achse einer Mittelplatte vollführt. Diese Mittelplatte besitzt auf beiden Seiten identische Formnester, die in Kombination mit den Kavitäten der äußeren Werkzeughälften, beweglich und feststehend, jeweils die Form von Vorspritzling und Fertigteil bilden. Die Vorteile dieses Wendepplattenverfahrens sind u.a. eine fast verdoppelte Produktionszahl sowie eine Schließkraftreduzierung bedingt durch die Fertigung in zwei Trennebenen [7]. Ähnlich wie beim Drehtischverfahren ist die Kombination von Werkstoffen mit unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen nur begrenzt möglich. Zwar können die äußeren Werkzeughälften entsprechend der jeweiligen materialabhängigen Verarbeitungstemperatur angepasst werden, die Mittelplatte ist allerdings prinzipbedingt wieder homogen temperiert. Des Weiteren kann sich, insbesondere bei schnell laufenden Artikeln, der z.T. längere Werkzeugöffnungsweg und die zusätzliche Fahrbewegung der Mittelplatte negativ auf die Zykluszeit auswirken [50].

Ein weiteres Werkzeugkonzept aus dem Bereich der Drehtechniken ist die Indexplatte. Wie Bild 2-8 erkennen lässt, erfolgt bei diesem Verfahren die Drehbewegung nicht wie beim Drehtischverfahren mit einer kompletten Werkzeughälfte, sondern nur mit einem Teil der Kavität. Die Indexplatte bewegt sich nach dem Öffnen des Werkzeugs inklusive Vorspritzling und Fertigteil nach vorn aus der Werkzeughälfte heraus und vollführt die Rotation. Die auswerfer- und die düsenseitige Werkzeughälfte bleiben unbewegt. Vor dem Beginn eines neuen Zyklus wird das Fertigteil mittels zuvor genannter Methoden entformt. Zum Einsatz kommt diese Werkzeugtechnik immer dann, wenn der Vorspritzling von der zweiten Komponente auch hinterspritzt werden muss. Im Gegensatz zum Drehtisch und zur Wendepplatte findet beim Indexplattenverfahren eine teilweise Entformung des Vorspritzlings aus dem Grundwerkzeug statt, wodurch sich in der Kavität für das Fertigspritzen die Möglichkeit ergibt, hinter dem Vorspritzling das Formnest für

die zweite Komponente zu erweitern. Dadurch kann eine teilweise Hinterspritzung des Vorspritzlings durch die zweite Komponente erfolgen [32].



**Bild 2-8:** Funktionsweise des Indexplattenverfahrens [34]

Voraussetzung für den Einsatz dieses Verfahrens ist, dass der Vorspritzling während des Entformens, während der Rotation und auch beim Wiedereinsetzen in die zweite Kavität an der Indexplatte haftet. Diese Haftung kann materialseitig oder geometrisch durch Hinterschnitte gewährleistet werden. Vorteil dieses Verfahrens ist zum einen die große Designfreiheit, zum anderen ist auch eine thermische Trennung für entsprechende Materialkombinationen größtenteils möglich. Abgesehen von der homogen temperierten Indexplatte selbst ist in beiden Werkzeughälften für beide Stationen eine unabhängige Temperaturführung möglich. Nachteile dieser Technik sind ein höherer Verschleiß durch die multiaxiale Bewegung der Platte sowie eine geringere Prozesssicherheit durch Verlust oder Beschädigung des Vorspritzlings [51].

#### 2.1.4 Materialkombinationen

Unter Einsatz der zuvor aufgeführten Verfahrensvarianten des Mehrkomponentenspritzgießens sowie der zur Verfügung stehenden Maschinen- und Werkzeugtechniken wird die Herstellung eines Verbundbauteils aus zwei oder mehr polymeren Werkstoffen in einem Fertigungszyklus ermöglicht. Das Ziel dabei ist es, die Einzelfertigung der Komponenten und anschließende Montage- oder Fügeschritte in einen Prozess zu integrieren und dadurch unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit die gesamte Prozesskette zu verkürzen [52]. Die Produkte dieser Verfahren sind in der Regel deutlich komplexer als Standardspritzgussteile und vereinen durch geschickte Materialkombination verschiedene Funktionen in einem Bauteil. Unterschiedliche optische Funktionen können durch verschiedenfarbige oder transparente Werkstoffe kombiniert werden, Dichtungs- und Dämpfungsfunktionen sowie unterschiedliche Haptiken werden durch Hart-Weich-Kombinationen integriert [12]. Beim Montagespritzgießen beweglicher Elemente, für die überwiegend Thermoplast-Thermoplast-Kombinationen eingesetzt werden, besteht die Forderung einer definierten Agilität unter mechanischer Beanspruchung. Spielfiguren mit beweglichen Gliedmaßen aus POM und PA-GF waren ab 1984 die ersten Anwendungen, Gelenkketten oder Kugelgelenke aus modifiziertem PA mit PBT-GF sowie Luftausströmer im Pkw-Innenraum aus PBT und PP sind weitere typische Einsatzgebiete des Montagespritzgießens zur Herstellung beweglicher Formteile [53, 54]. Um während des Spritzgießprozesses eine Haftung zwischen den Komponenten zu verhindern, werden, sofern die Anwendung es zulässt, haftungsinkompatible

Werkstoffe eingesetzt. Ist jedoch eine, zur Haftung neigende, Materialkombination oder sogar der gleiche Werkstoff für das Verbundbauteil unumgänglich, muss über die Werkzeugtemperierung eine lokale, extrem starke Abkühlung des Kontaktbereichs vom Vorspritzling, je nach Kombination bis auf etwa 0°C erfolgen. Nur auf diesem Weg kann durch Unterdrückung von Diffusionsprozessen zwischen den Komponenten ein Anhaften verhindert und eine bewegliche Verbindung gewährleistet werden [18, 55].

Im Gegensatz zum Montagespritzgießen ist beim Verbundspritzgießen eine definierte Haftung zwischen den Komponenten zwingend erforderlich. Das Potential der Verbundfestigkeit wird dabei durch die Auswahl der Werkstoffkombination und der damit verbundenen möglichen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten bestimmt. Ein vollständiges Verständnis der Mechanismen bei der Ausbildung der Verbindung ist in den meisten Fällen allerdings noch nicht vorhanden, es wird von einer z.T. komplexen Überlagerung verschiedener Mechanismen und Wechselwirkungen ausgegangen [7]. Neben unterschiedlichen Adhäsions- und Diffusionstheorien sind für bestimmte Materialkombinationen zusätzlich auch chemische Bindungen zwischen den Komponenten denkbar, vergleichbar mit der Wirkung eines chemischen Haftvermittlers oder eines Plasmapolymerauftrags [56 - 58]. Unabhängig von den jeweiligen Verbindungsmechanismen wird aber nach derzeitigem Prozessverständnis eine ausreichende Benetzung des Vorspritzlings durch die zweite Komponente als wichtige Grundvoraussetzung für die Haftungsbildung angenommen [59]. Nur dadurch ergibt sich die für alle denkbaren Haftmechanismen notwendige Annäherung der Moleküle beider Formmassen [7]. Bedingt durch die Komplexität der stofflichen Vorgänge und die Wechselwirkungen der Prozessparameter ist dementsprechend eine zuverlässige Vorhersage des Haftungsniveaus allein anhand der Materialkombination und der Spritzgießparameter derzeit nicht möglich. Ergeben sich bei einem Werkstoffverbund anhand von Untersuchungen Hinweise auf das Vorliegen eines speziellen Haftungsmodells, dann werden in Abhängigkeit von Prozessparametern und Formteilgestaltung oftmals Abschätzungen zur Verbundhaftung gemacht [13]. So können bei Kombinationen, deren Haftung größtenteils auf Interdiffusionsprozessen beruht, verbesserte Haftwerte z.B. durch eine höhere Temperatur im Kontaktbereich der Komponenten vorhergesagt werden [44, 60]. Auf Grundlage solcher Untersuchungen und Abschätzungen werden von einigen Material- und Maschinenherstellern Matrizen zur Haftungskompatibilität von Polymeren angegeben. Damit soll dem Produktentwickler und Verarbeiter ein qualitativer Vergleich der Verbundfähigkeit ermöglicht werden. In Tabelle 2-1 bis Tabelle 2-3 werden beispielhaft entsprechende Verbundmatrizen für unterschiedliche Polymergruppen dargestellt. Da innerhalb der jeweiligen Polymergruppen allerdings zahlreiche Materialmodifikationen in Bezug auf Molekülstruktur, Molmasse, Füllstoffe oder weitere Additive auf dem Markt existieren, ist die Aussagefähigkeit dieser Matrizen stark eingeschränkt. So können z.B. eine Schmelzpunktverschiebung, eine Kristallisationsgraderhöhung, eine Glasfaser- oder Rußzugabe sowie auch eine Viskositätsänderung bei einer der Komponenten das Haftungsniveau so stark verändern, dass die Angaben in den Matrizen ihre Gültigkeit verlieren. Aus diesem Grund enthalten entsprechende Informationen über Haftungskompatibilitäten oftmals den Hinweis, im Einzelfall die tatsächliche Verbundfestigkeit in Abhängigkeit von Material, Formteilgeometrie und Prozessbedingungen in Voruntersuchungen zu ermitteln [61].

**Tabelle 2-1: Kompatibilitätsmatrix für Thermoplast-Thermoplast-Verbindungen [61]**

		Thermoplast 2																			
		ABS	ASA	CA	PA 6	PA 6.6	PA-Blend	PBTP	PC	PC/ABS	PC/PBT	PC/PET	PE	PETP	PMMA	POM	PP	PPO	PS	SAN	TPE/TPU
Thermoplast 1	ABS	4	3	3	3	3		3	3	3	3	3	2	3	3	1		1		2	2
	ASA	3	4	3		3		3	3	3	3	3	1	3	3	1	1	1	1	3	2
	CA	3	3	4				3					1			1	1	1			
	PA 6	3			4	4	3	3	2	3	3	3	2			1	2	1	1		2
	PA 6.6	3	3		4	4	3	2		3	3	3	2			1	2	1	1		2
	PA-Blend				3	3	4									2	2	1			2
	PBTP	3	3	3	3	2		4	3	3	3	3	2	3	2	2	2		2	3	2
	PC	3	3			3		3	4	3	3	3	1	3		2	1		1	3	2
	PC/ABS	3	3		3	3		3	3	4	3		1			2	1		1		2
	PC/PBT	3	3		3	3		3	3	3	4	3	1	3	3	2	1		1		2
	PC/PET	3	3		3	3		3	3	3	3	4	1	3	3	2	1		1		2
	PE	2	1	1	2	2		2					4				3			2	3
	PETP	3	3					3	3		3	3	1	4							2
	PMMA	3	3					2			3	3	1		4		1	1	1	3	2
	POM	2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1			4					2
	PP		1	1	2	2	2	2	1	1	1	1			1		4	2			
	PPO	1	1	1	1	1	1								1		2	4			2
	PS	1	1		1	1		2	1	1	1	1			1			3	4		2
	SAN	2	3	3				3	3	2	2	2	2		3			1	2	4	3
TPE/TPU	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	4	2	2	3	4	

1 = keine Haftung, 2 = bedingte Haftung, 3 = gute Haftung, 4 = sehr gute Haftung

**Tabelle 2-2: Kompatibilitätsmatrix für Thermoplast-Elastomer-Verbindungen [62]**

		Thermoplast							GFK CFK
		PE (UHMW)	PPE	POM	PBT	PA 6	PA 6.6	PA 6.12	
Elastomer	NR	X	X						
	SBR	X	X						
	EPDM	X	X		X			X	X
	CR		X						
	NBR	X		X	X	X	X	X	
	ECO					X	X	X	
	AEM				X	X	X	X	
	HNBR					X	X	X	
	VMQ				X			X	
	FKM					X	X	X	X

X = Verbundhaftung möglich

**Tabelle 2-3: Kompatibilitätsmatrix für Thermoplast-TPE-Verbindungen [61]**

		Thermoplastisches Elastomer (TPE)					
		TPE - A	TPE - E	TPE - O	TPE - S	TPE - U	Haftungsmodifizierte Typen
Thermoplast	ABS	1	2	1	1	3	4
	ASA		3			3	
	CA						3
	PA 6	4		1	1	3	4
	PA 6.6	4			1	3	4
	PA-Blend	4		2	2		4
	PBTP	1	2		3	1	4
	PC	1	2	1	2	3	4
	PC/ABS	1	2	1	2	3	4
	PC/PBT	1	2	1	2	3	4
	PC/PET	1	2	1	2	3	4
	PE	1		2	2		3
	PETP	1					3
	PMMA				2	2	3
	POM	1				3	3
	PP	1	1		3		4
	PPO	1					3
PS	1	1	1			4	
PAN	1				3	4	

1 = keine Haftung, 2 = bedingte Haftung, 3 = gute Haftung, 4 = sehr gute Haftung

Die Herstellung von Hart-Hart-Verbundbauteilen, größtenteils aus thermoplastischen Werkstoffen wie sie in Tabelle 2-1 aufgeführt sind, hat im Vergleich zur Herstellung von Hart-Weich-Verbunden unter Anwendung des Verbundspritzgießens die längere Tradition. Neben den bereits genannten abriebfesten Telefонтasten und zahlreichen weiteren Anwendungen wurden ab den 60er Jahren im Mehrfarbenspritzgießverfahren z.B. Fahrzeugrückleuchten aus PMMA oder Scheinwerferabdeckungen aus PC gefertigt. Gleiche Thermoplaste in unterschiedlichen Einfärbungen fanden dabei Verwendung [63]. Für neuere Anwendungen in Gerätegehäusen, Gleitlagern oder Schaltungsträgern werden Kombinationen sowohl verschiedener als auch unterschiedlich modifizierter Thermoplaste eingesetzt, da in den Verbundbauteilen Werkstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften erforderlich sind. In Gleitlagern müssen z.B. Thermoplaste mit guten Gleiteigenschaften in Verbindung mit hochtemperaturbeständigen Thermoplasten verwendet werden, in spritzgegossenen Schaltungsträgern werden Leiterbahnstrukturen durch Verwendung von metallisierbaren und nicht metallisierbaren Thermoplasten realisiert [12, 64].

Im Bereich der spritzgegossenen Hart-Weich-Verbunde ist die klassische Kombination aus Gummi und Metall als Vorläufer heutiger Entwicklungen zu betrachten. Aufgrund der Elastizität, der thermischen Stabilität und der guten Chemikalienbeständigkeit von Elastomeren sowie der hohen Festigkeit von Metallen wurden und werden Gummi-Metall-Verbundbauteile für viele Anwendungen eingesetzt [65, 66]. Problematisch ist dabei oftmals der mehrstufige Fertigungsprozess, in dem die Verbindung der Komponenten über Haftvermittler oder in neueren Entwicklun-

gen über Haftstreifen mit metallischen Coagenzien erzielt werden muss [67]. Aus diesem Grund wurde bereits Anfang der 80er Jahre damit begonnen, die Metallkomponenten in den Verbunden durch thermoplastische Werkstoffe zu substituieren und zudem direkt haftende Verbundsysteme zu entwickeln. Neben der Einsparung von Fertigungsschritten wurden somit durch den Mehrkomponentenspritzguss zusätzlich Design- und Gestaltungsfreiheiten bei der Bauteilentwicklung gewonnen. Eines der ersten Systeme war die direkt haftende Kombination aus PPE und SBR oder SBR haltiger Verschnitte, die im sogenannten "K&K-Spritzgießprozess" ein- oder zweistufig haftvermittlerfrei spritzgegossen werden konnte [68]. Interdiffusionsvorgänge von Styrolsegmenten zwischen den thermodynamisch kompatiblen Komponenten waren als Ursache für die starke Verbundhaftung ermittelt worden [69 - 71]. Andere Verbundsysteme aus technischen Thermoplasten wie PA oder PBT und Hochleistungselastomeren wie FKM, EPDM oder HNBR waren zu der Zeit aufgrund fehlender thermodynamischer Kompatibilität und somit nicht stattfindender Interdiffusionsvorgänge nicht direkthaftend kombinierbar. Somit waren die Anwendungsbereiche für das Verbundspritzgießen von Thermoplasten und Elastomeren stark begrenzt.

Die gleichzeitige rasante Weiterentwicklung thermoplastischer Elastomere führte dazu, dass in vielen Hart-Weich-Anwendungen das Elastomer durch ein entsprechendes TPE ersetzt wurde. Die Vorteile dieser Kombination sind die thermoplastische Verarbeitbarkeit beider Werkstoffe in ähnlichen Temperaturbereichen und die oftmals kürzeren Zykluszeiten. Für viele Anwendungen erfüllen jeweils spezielle TPE-Typen die Anforderungen in den Bereichen Haptik, Dämpfung oder Dichtung in ausreichendem Maß [13]. Die zusätzlich in Tabelle 2-3 erkennbaren z.T. sehr guten Haftungstendenzen einiger TPE ermöglichen somit ein wirtschaftliches Verbundspritzgießen von haftungskompatiblen und teilweise recyclingfähigen Materialkombinationen. Beim Großteil dieser Kombinationen wird ebenfalls von Interdiffusionsvorgängen als haftungsgebender Mechanismus ausgegangen, einerseits beschäftigen sich Untersuchungen dementsprechend mit dem Einfluss von Verfahrens- und Prozesseinflüssen auf das Diffusionsverhalten [12, 44, 72]. Auf der anderen Seite konnte durch aktuelle Arbeiten gezeigt werden, dass speziell im Bereich thermoplastischer Polyurethane zusätzlich chemische Bindungen über die Grenzfläche zum Thermoplast möglich sind, die die Haftung deutlich erhöhen [73]. Geeignete TPU-Typen können zudem für diesen sogenannten grenzflächenreaktiven Spritzgießprozess chemisch haftungsmodifiziert werden [74, 75]. Der Vorteil dieser speziellen Haftungsmodifizierung in Bezug auf eine Erweiterung der Kombinationsmöglichkeiten wird in Tabelle 2-3 deutlich, dementsprechend sind bei den Materialentwicklern thermoplastischer Elastomere starke Aktivitäten erkennbar, maßgeschneiderte und haftungsoptimierte Typen auf den Markt zu bringen.

Trotz des breiten Eigenschaftsprofils von thermoplastischen Elastomeren aufgrund der Typenvielfalt ist ihr Einsatzbereich durch die überwiegend physikalischen Vorgänge in der Polymermatrix für spezielle Anwendungen begrenzt. Das größte Einschränkungskriterium ist dabei die schlechte Temperaturbeständigkeit, erhöhte Temperaturen führen zu einer verstärkten Kriechneigung und einem steigenden Druckverformungsrest. Auch eine begrenzte Flexibilität und eine im Allgemeinen schlechtere Beständigkeit gegen Kraftstoffe, Chemikalien oder Öle sind Nachteile gegenüber den klassischen, chemisch vernetzten Elastomeren [26]. Aus diesem Grund basieren zahlreiche Hart-Weich-Anwendungen, nach der zuvor genannten erfolgreichen Verbindung von PPE mit SBR, zunehmend auf verschiedenen, ebenfalls haftvermittlerfreien, Thermoplast-Elastomer-Verbunden [23, 76 - 81]. Tabelle 2-2 zeigt eine Auswahl möglicher Materialkombinationen, die Vernetzung der Kautschuke kann je nach Typ und Kombination per-

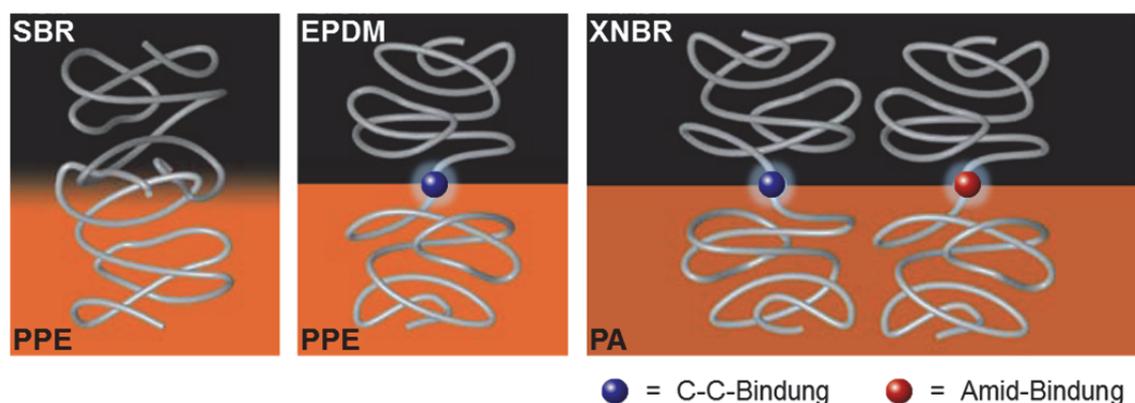
oxidisch, aminisch, bisphenolisch oder mit Schwefel erfolgen [82]. Bedingt durch das große wirtschaftliche Innovationspotenzial dieser Thermoplast-Elastomer-Kombinationen schützen zahlreiche Patente das Know-how über Material und Verfahren [83 - 92]. Die genauen Mechanismen zur Verbindungsbildung zwischen diesen Werkstoffen sind materialabhängig unterschiedlich und in vielen Fällen noch nicht vollständig verstanden. Während bei der Kombination PPE mit SBR von Interdiffusionsvorgängen als Hauptursache für die Haftung ausgegangen wird, werden beim Verbund aus PPE und peroxidisch vernetzendem EPDM über Radikale entstehende C-C-Bindungen angenommen. Polyamid in Verbindung mit peroxidisch vernetzendem XNBR lässt zusätzlich zu den C-C-Bindungen noch Verbindungen über Amid-Gruppen erwarten, die durch Kondensation endständiger Aminogruppen mit den Carboxylgruppen des XNBR gebildet werden [28, 82]. Neben diesen z.T. untersuchten Mechanismen muss aber noch von weiteren möglichen Haftungsvorgängen ausgegangen werden, denn die sehr stabile Verbindung von Polyamiden und Fluorkautschuk ist bisher nicht vollständig geklärt [7]. Denkbar ist eine Reaktion des FKM mit den endständigen Aminogruppen des PA analog der bisphenolischen FKM Vernetzung über Diamine. Generell ergibt sich die Komplexität der Verbindungsbildung neben der Überlagerung von Mechanismen zudem aus den möglichen Wechselwirkungen mit den Prozessparametern. Durch das z.T. fehlende Verständnis dieses komplexen Systems können so bei der Auswahl von Material und Prozess gegenläufige Effekte erzielt und auf diese Weise eine Haftung verhindert werden. Deshalb ist, wie Tabelle 2-2 zeigt, die Auswahl möglicher Thermoplast-Elastomer-Verbunde bisher beschränkt. Das "Kombinieren ohne Grenzen", welches durch die Entwicklungen in der Verfahrens- und Werkzeugtechnik denkbar wäre, ist aus diesem Grund derzeit noch nicht realisierbar [93].

## 2.2 Verbindungsmechanismen zur Haftungserzeugung

### 2.2.1 Grundlegende Haftungstheorien

#### 2.2.1.1 Adhäsion

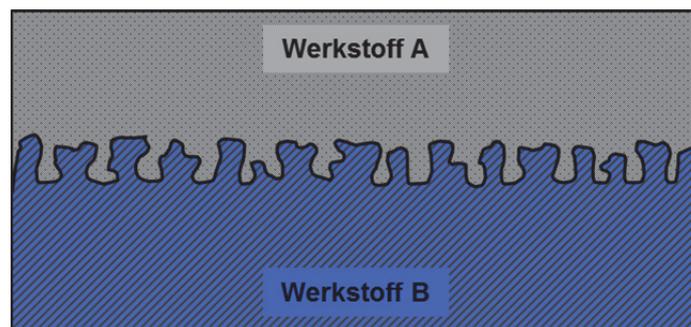
Eine Grundvoraussetzung für den Erfolg und die Wirtschaftlichkeit des Mehrkomponentenspritzgießverfahrens ist die Erzielung eines mechanisch stabilen Verbundes aus den eingesetzten Materialien. Beim Verbundspritzgießen erfolgt diese Verbindung stoffschlüssig, d.h. die direkte Haftung der Komponenten aneinander ist eine notwendige Bedingung. Diese Haftung ist definiert als Widerstand des Verbundes gegenüber einer trennenden Beanspruchung und resultiert aus unterschiedlichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen und Mechanismen [12, 16].



**Bild 2-9:** Mögliche Verbindungsmechanismen bei Thermoplast-Elastomer-Verbunden [82]

Zu diesen zählen unterschiedliche Adhäsions- und Diffusionsvorgänge, bei Thermoplast-Elastomer-Verbunden sind prinzipiell zusätzlich radikalisch initiierte Wasserstoffabstraktions- und Vernetzungsreaktionen über die Grenzfläche denkbar. Bild 2-9 gibt dazu beispielhaft einen schematischen Überblick über die angenommenen Hauptbindungsmechanismen zwischen Thermoplasten und Elastomeren. Abhängig von den Polymertypen und der jeweiligen Kombination bewirken andere Mechanismen die Haftung [94]. Deshalb ist die letztendlich vorliegende und messbare Verbundfestigkeit das Resultat einer komplexen Überlagerung verschiedener Mechanismen und Vorgänge. Voraussetzung dafür ist die bereits genannte ausreichende Benetzung der ersten Komponente durch die zweite, um die für alle Haftmechanismen notwendige Annäherung der Moleküle beider Materialien zu gewährleisten [95].

Moleküle oder Atome werden durch elektrostatische Wechselwirkungskräfte zusammengehalten. Erfolgt dieser Zusammenhalt zwischen gleichartigen Molekülen eines Stoffes, wird dieser als Kohäsion bezeichnet, wirken die Kräfte in einem Grenzflächenbereich zwischen Molekülen verschiedener Stoffe, wird von Adhäsion gesprochen [16]. Grundlage für das generelle Zustandekommen von adhäsiven Bindungskräften sind neben der Diffusionstheorie verschiedene Adhäsionstheorien. Diese lassen sich in die Bereiche mechanische Adhäsion und spezifische Adhäsion unterteilen. Die mechanische Adhäsion beschreibt das Eindringen eines Werkstoffes A in die Poren oder Mikrorisse der Oberfläche eines anderen Werkstoffes B [96].



**Bild 2-10:** Mechanische Adhäsion durch die Oberflächenbeschaffenheit eines Werkstoffes

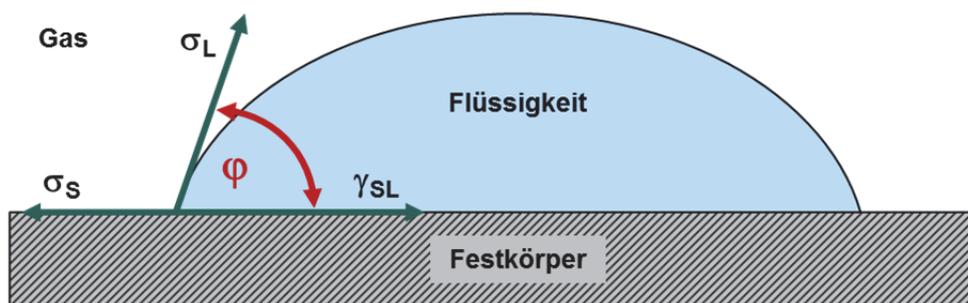
Die Füllung der Poren und anderer Oberflächenunebenheiten führt durch Hinterschneidungen zu einer mechanischen Verklammerung. Da jedoch auch bei völlig glatten Oberflächen Verbundhaftungen zu beobachten sind, wird einer reinen mechanischen Adhäsion nach aktuellem Stand nur eine untergeordnete Rolle zugewiesen [97]. Dennoch kann eine Aufrauung der Oberfläche je nach Materialpaarung einen positiven oder negativen Einfluss auf die Haftung zeigen. Ist nach der Aufrauung ein Anstieg in der Haftfestigkeit zu beobachten, wird von einer Vergrößerung der effektiven Oberfläche ausgegangen. Auf der anderen Seite kann eine zu raue Oberfläche zu einer schlechteren Benetzbarkeit führen, wenn die aufgetragene Komponente die tieferen Oberflächenstrukturen nicht vollständig füllt. Auf diese Weise wird die Größe der effektiven Oberfläche reduziert und gleichzeitig die Gefahr von haftungsmindernden Schmutz- und Luft einschläüssen zwischen den Komponenten erhöht [98].

Der Bereich der spezifischen Adhäsion beschreibt die Ausbildung der Verbundfestigkeit mittels drei Theorien [12]. Die elektrostatische Theorie führt adhäsive Kräfte auf die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht (Coulomb'sche Kräfte) an der Grenzfläche zwischen zwei Stoffen zurück. Beim Kontakt Polymer-Metall entsteht diese Doppelschicht beispielsweise durch die Potentialdifferenz zwischen den beiden Stoffen, welche eine Ladungsträgerdiffusion verursacht

[99]. Speziell bei Polymer-Metall-Verbunden wird dieser Theorie eine gewisse Bedeutung beigemessen, bei Polymer-Polymer-Kombinationen findet sie kaum Anwendung, da u.a. die oftmals gute Haftung zwischen artgleichen Polymeren nicht erklärt werden kann [18, 98]. Anhand der Polarisierungstheorie wird die Adhäsion zwischen zwei Werkstoffen durch sich ausbildende Wechselwirkungen erklärt [100]. Vereinfacht wird von vier Molekültypen ausgegangen, völlig unpolare Moleküle, Moleküle mit jeweils nur positiv oder negativ aktiver Polarität und Moleküle mit positiver und negativer Polarität. Die Einflüsse der Gesamtheit molekularer Wechselwirkungen auf die Polaritäten bleiben unbeachtet. Dementsprechend wäre nach dieser Theorie eine Haftung zwischen polaren und unpolaren Materialien nicht möglich, deshalb wird sie im Polymerbereich als nicht sehr bedeutsam erachtet [12, 100]. Die dritte Theorie, der bei weitem die größte Bedeutung zugeschrieben wird, ist die thermodynamische Theorie. Sie beschreibt das auf Oberflächen- und Grenzflächenspannungen basierende Benetzungsverhalten einer Oberfläche durch eine flüssige Komponente. Die, durch eine ausreichende Benetzung erzielte Annäherung der Moleküle beider Komponenten bis in die Reichweite der zwischenmolekularen Wechselwirkungen ist dabei für die Verbundbildung von grundlegender Bedeutung. Zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens wird die Gleichung von Dupré herangezogen. Mit ihr wird die Adhäsionsarbeit  $W_{AB}$  zum Trennen der Komponenten A und B und der damit verbundenen Schaffung zweier neuer Oberflächen berechnet [12].

$$W_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \gamma_{AB} \quad (2.1)$$

Dabei sind  $\sigma_A$  und  $\sigma_B$  die Oberflächenspannungen der beiden Komponenten,  $\gamma_{AB}$  die Grenzflächenspannung. Um die Oberflächenspannung  $\sigma_S$  eines festen Werkstoffes zu ermitteln, wird die Kontaktwinkelmethode angewandt. Dafür wird ein Tropfen einer Testflüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung  $\sigma_L$  auf die Oberfläche des Werkstoffes aufgebracht und der entstehende Kontaktwinkel  $\varphi$  gemessen. Bild 2-11 verdeutlicht die Kontaktwinkelausbildung.



**Bild 2-11:** Kontaktwinkel bei der Benetzung einer Festkörperoberfläche durch eine Flüssigkeit

Das entsprechende Gleichgewicht der Grenzflächenkräfte am äußersten Rand des Flüssigkeitstropfens stellt sich nach der Young'schen Gleichung ein [101].

$$\sigma_S = \gamma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos \varphi \quad (2.2)$$

Aus den Gleichungen (2.1) und (2.2) ergibt sich die Young-Dupré-Gleichung.

$$W_{SL} = \sigma_L \cdot (1 + \cos \varphi) \quad (2.3)$$

Um des Weiteren eine bessere Aussage über den Einfluss verschiedener Wechselwirkungen zu erhalten, kann die Oberflächenspannung in einen polaren Anteil  $\sigma^p$  und einen dispersen Anteil

$\sigma^d$  aufgeteilt werden [102]. Der disperse Anteil wird dabei durch die Dispersions- oder London-Kräfte erzeugt, der polare Anteil durch Dipol- und Induktionskräfte sowie die Wasserstoffbrückenbindungen.

$$\sigma = \sigma^p + \sigma^d \quad (2.4)$$

Um die Oberflächenspannung eines Festkörpers sowie deren polaren und dispersen Anteil mittels Kontaktwinkelmethode zu bestimmen, muss die Messung mit mindestens zwei Testflüssigkeiten mit bekannten polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenspannung durchgeführt werden. Die Berechnung der Grenzflächenspannung kann anschließend nach unterschiedlichen Näherungsmethoden erfolgen. Owens und Wendt beschreiben die Grenzflächenspannung mit der geometrischen Mittelwertgleichung [102, 103].

$$\gamma_{AB} = \left( \sqrt{\sigma_A^d} - \sqrt{\sigma_B^d} \right)^2 + \left( \sqrt{\sigma_A^p} - \sqrt{\sigma_B^p} \right)^2 \quad (2.5)$$

Diese Näherung wird überwiegend dann eingesetzt, wenn die Materialkombination aus einem Werkstoff mit geringer Oberflächenspannung, z.B. Polymere, und einem Werkstoff mit hoher Oberflächenspannung, z.B. Metalle, besteht [17]. Eine stärkere Gewichtung der polaren Anteile erfolgt dagegen durch die harmonische Mittelwertgleichung nach Wu [101].

$$\gamma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \frac{4\sigma_B^d \cdot \sigma_A^d}{\sigma_B^d + \sigma_A^d} - \frac{4\sigma_B^p \cdot \sigma_A^p}{\sigma_B^p + \sigma_A^p} \quad (2.6)$$

Für Materialkombinationen aus Werkstoffen mit geringen Oberflächenspannungen wie Polymere oder Flüssigkeiten zeigt diese Gleichung die besseren Näherungswerte [17]. Somit lassen sich für unterschiedliche Materialkombinationen die Grenzflächenspannungen ermitteln. Bei annähernd gleichen polaren und dispersen Oberflächenspannungsanteilen der Komponenten ergibt sich zwischen den Werkstoffen eine minimale Grenzflächenspannung, die ein gutes Haftverhalten erwarten lässt [13].

Diese beschriebenen Adhäsionstheorien bilden die Grundlage für verschiedene Bindungskräfte. Die Entstehung dieser Bindung zwischen zwei Komponenten wird dabei auf die Ausbildung von Nebenvalenz-, Hauptvalenz- und Diffusionskräften zurückgeführt. Die beiden letzteren führen zu den größten Bindungsstärken [103].

### 2.2.1.2 Nebenvalenzkräfte

Zu den Nebenvalenzbindungen werden Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen gezählt. Bei den Van-der-Waals-Kräften wird eine richtungsabhängige Kraft zwischen zwei Molekülen erzeugt, die auf der Ausbildung gegenseitig orientierter elektrischer Felder beruht. Dabei werden im Allgemeinen drei Arten gegenseitiger Orientierungseffekte unterschieden [104]. Dies sind zum einen die Dipolkräfte oder auch Keesom-Kräfte genannt, die durch Anziehungskräfte zweier Moleküle mit permanenter unsymmetrischer Ladungsverteilung hervorgerufen werden. Des Weiteren zählen die Induktionskräfte, oder auch Debye-Kräfte genannt, da

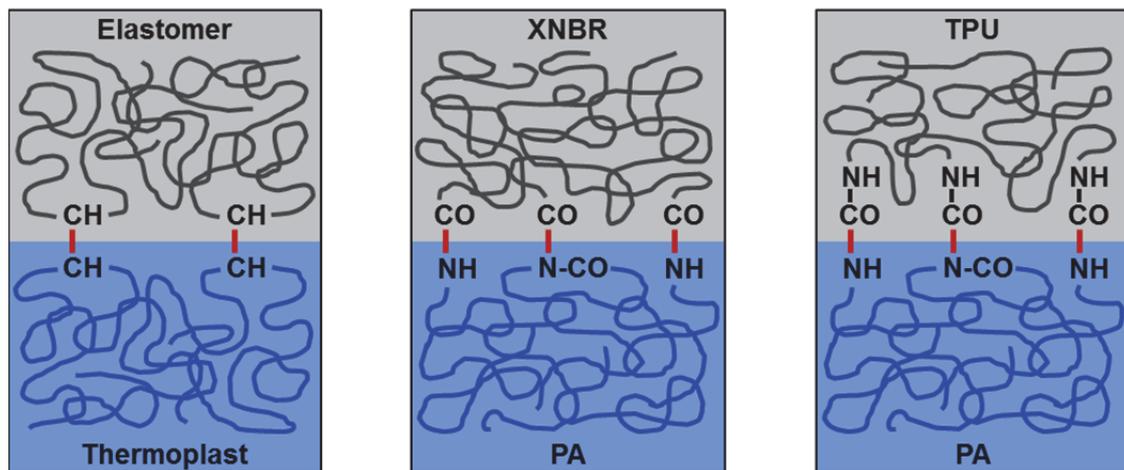
zu. Sie entstehen, wenn ein permanenter Dipol entweder in einem unpolaren Nachbarmolekül einen Dipol induziert oder wenn durch ihn ein bereits vorhandener Dipol verstärkt wird. Bindungsenergien der Dipolwechselwirkungen liegen im Bereich 4 bis 20 kJ/mol, ihre Reichweite beträgt etwa 0,4 bis 0,5 nm. Der dritte Effekt sind die Dispersionskräfte oder auch London-Kräfte genannt. Diese in Polymeren häufig auftretenden Kräfte entstehen durch Elektronenbewegungen in den Molekülen, die dadurch zeitlich variierende Dipole zur Folge haben. Ihre Bindungsenergien betragen nur etwa 0,08 bis 4 kJ/mol, ihre Reichweite 0,35 bis 0,45 nm [98, 105]. Neben den Van-der-Waals-Kräften ist die Wasserstoffbrückenbindung eine weitere Nebenvalenzkraft. Sie tritt besonders stark bei Polyamiden und Polyurethanen auf. Wasserstoffbrückenbindungen entstehen dann, wenn ein Wasserstoffatom an ein stärker elektronegatives Atom kovalent gebunden ist und als "Brücke" zu einem ebenfalls stark elektronegativen Atom eines anderen Moleküls fungiert. Dabei ergibt sich eine Anziehungskraft zwischen dem Wasserstoffatom mit positiver Partialladung und dem Fremdatom mit negativer Partialladung. Vorwiegend Sauerstoff-, Stickstoff- und Fluoratome gehen Wasserstoffbrückenbindungen ein. Die Bindungsenergien dieser Wasserstoffbrücken liegen im Bereich 10 bis 40 kJ/mol, ihre Reichweite beträgt etwa 0,25 bis 0,3 nm [98, 105]. Alle aufgeführten Nebenvalenzkräfte besitzen damit relativ kleine Bindungsenergien und extrem geringe Reichweiten [12].

### 2.2.1.3 Hauptvalenzbindungen

Bei den Hauptvalenzbindungen handelt es sich um intramolekulare Wechselwirkungen, die die Bindung von Atomen in Molekülen sowie in Metall- und Ionengittern bewirken. Bei Polymeren sind dies die kovalenten Bindungen, sie besitzen je nach Bindungsatomen und Bindungstyp Bindungsenergien von 200 bis 500 kJ/mol [105]. Die Energie von kovalenten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen in Polymeren liegt beispielsweise bei ca. 350 kJ/mol. Metallische Bindungen können Bindungsenergien von 40 bis 900 kJ/mol aufweisen, Ionenbindungen von 400 bis 2000 kJ/mol [16]. Damit betragen die Bindungsenergien von Hauptvalenzbindungen das 10- bis 100-fache der Bindungsenergien von Nebenvalenzbindungen.

Bei der Verbindung von unmodifizierten Thermoplasten miteinander oder mit standardmäßigen thermoplastischen Elastomeren sind chemische Bindungen zwischen den Molekülketten der beiden Komponenten eher unwahrscheinlich [7]. Deshalb kommen bei diesen Verbunden oftmals interne Haftvermittler oder externe Primer-Haftvermittler-Systeme für die Erzeugung chemischer Bindungen zwischen den Werkstoffen zum Einsatz. Bei Verbundkombinationen aus einem Thermoplast mit einem Elastomer ist die Verbindung dagegen auch über eine chemische Reaktion zwischen funktionellen Gruppen der beiden Werkstoffe möglich [23, 28, 76, 79, 82]. Für die Initiierung der chemischen Reaktion muss die Kautschukmischung bei den meisten Materialkombinationen ein radikalbildendes Vernetzungsmittel enthalten. Die gebildeten Radikale reagieren in der Grenzfläche mit Polymermolekülen beider Komponenten unter Wasserstoffabstraktion. Die beidseitig entstandenen Polymerradikale rekombinieren über die Grenzfläche und bilden über diese kovalenten Bindungen einen stabilen Verbund [106]. Theoretisch gesehen ist dieser Verbindungsmechanismus für alle Materialkombinationen aus Thermoplast und peroxidisch vernetzendem Kautschuk denkbar, praktisch ergeben sich jedoch Einschränkungen. Eine weitere Möglichkeit für einen chemischen Verbund zwischen bestimmten Thermoplasten und Elastomeren bietet eine temperaturinitiierte Kondensationsreaktion im Kontaktbereich der Komponenten. Amin- und Amid-haltige Thermoplaste, also Polyamide und Polyphthalamide, werden bei höheren Temperaturen mit Carboxylgruppen-haltigen Kautschuken, z.B. XNBR, unter Was-

serabspaltung über eine entstehende Amidbindung chemisch miteinander verbunden [82]. Dabei wird durch einen steigenden Anteil von Aminoendgruppen im Polyamid das Haftverhalten verbessert [87]. Dieser Mechanismus ist allerdings auf wenige Werkstoffkombinationen beschränkt. Weitere Verbundmechanismen auf Basis von Hauptvalenzbindungen sind für Thermoplast-Elastomer-Kombinationen nach derzeitigem Stand nicht bekannt. Im Bereich der thermoplastischen Polyurethane wurde für den Verbund mit Polyamid dagegen eine weitere chemische Verbindungsmöglichkeit untersucht [73, 75]. Eine, durch entsprechende Modifizierung erzielte Erhöhung der Anzahl an Isocyanatgruppen im TPU führt zu einer steigenden Haftung an Polyamid. Zurückgeführt wird dieses Verhalten auf Additionsreaktionen der Isocyanatgruppen mit den reaktiven Gruppen des Polyamids, vorwiegend den Aminoendgruppen, aber auch den Amidgruppen. Diese Reaktionen resultieren in der Bildung von Copolymeren über Harnstoff- bzw. Acylharnstoffbindungen und damit in einen chemischen Verbund zwischen den Komponenten [74]. Diese genannten möglichen Hauptvalenzbindungen zur Erzeugung einer chemischen Verbindung beim Verbundspritzgießen zweier Polymere sind schematisch im folgenden Bild 2-12 dargestellt.



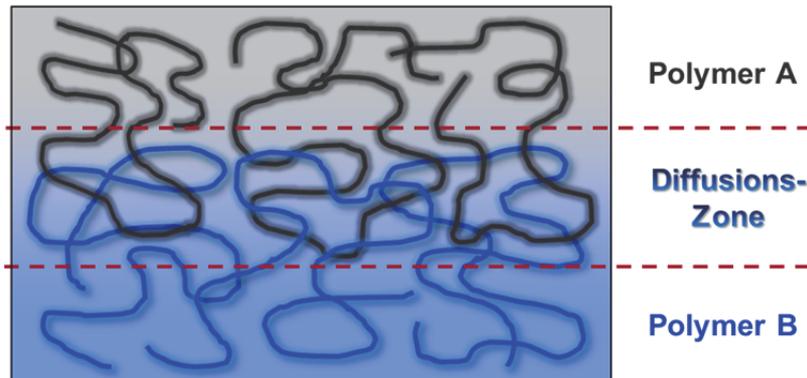
**Bild 2-12:** Mögliche Hauptvalenzbindungen über die Grenzfläche beim Verbundspritzgießen zweier Polymere: links Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, Mitte Amid-Bindungen, rechts Acylharnstoff-Bindungen

Zur Erzeugung von C-C-Bindungen ist ein radikalbildendes Vernetzersystem erforderlich, die Erzeugung von Amid- und Acylharnstoff-Bindungen ist unabhängig vom, beim TPU optional einsetzbaren, Vernetzersystem. Bei diesen Kombinationen kann ein radikalbildender Vernetzer zusätzliche C-C-Bindungen erzeugen. Damit sich allerdings die möglichen Hauptvalenzbindungen, wie in Bild 2-12 beschrieben, zwischen den Komponenten bestmöglich ausbilden können, müssen die Materialkombination, die Materialzusammensetzungen und die Prozessparameter optimal abgestimmt werden [80].

#### 2.2.1.4 Diffusionsmechanismen

Die Theorien der reinen Neben- und Hauptvalenzbindungen sind, wie Bild 2-12 verdeutlicht, gekennzeichnet durch eine scharfe Phasengrenze. Bei Polymer-Verbunden wird kombinationsabhängig allerdings von einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Polymer-Interdiffusion ausgegangen [12, 14, 18, 44, 103]. Dadurch entsteht nicht der beschriebene scharfe Materialüber-

gang zwischen den Verbundpartnern, sondern, wie Bild 2-13 zeigt, eine Grenzschicht bzw. eine Diffusionszone, in der Moleküle oder Molekülsegmente beider Komponenten vorhanden sind.



**Bild 2-13:** Ausbildung einer Diffusionszone zwischen zwei polymeren Materialien

Diese Moleküle oder Molekülsegmente bilden durch die wechselseitige Diffusion Verschlaufungen miteinander aus, die zur Adhäsion der Komponenten führen. Das Molekulargewicht muss dabei allerdings oberhalb eines kritischen Wertes liegen, um effektiv wirksame Verschlaufungen zu ermöglichen. Für Polystyrol werden beispielsweise etwa 32000 g/mol, für Polyethylen etwa 4000 g/mol als kritisches Molekulargewicht angenommen [107]. Eine Vergrößerung des Bereiches gegenseitiger Durchdringung und Verschlaufung korreliert demnach unabhängig von anderen Wirkmechanismen direkt mit einer Erhöhung der Verbundhaftung. Hohe Massetemperaturen, lange Kontaktzeiten, niedrige Molekulargewichte, große Kettenflexibilität und speziell bei vernetzenden Polymeren ein niedriger Vernetzungsgrad bewirken eine steigende Diffusionsgeschwindigkeit und eine Verbreiterung der Diffusionszone [7].

Die Diffusion ist eine gerichtete molekulare Bewegung und wird mit Hilfe unterschiedlicher Theorien und Modelle beschrieben. Die treibende Kraft für diesen Teilchentransport ist ein Konzentrationsgefälle, Ziel der Diffusion ist ein Konzentrationsausgleich [103]. Für die mathematische Beschreibung von Diffusionsprozessen polymerer Werkstoffe wird in der Regel das zweite Fick'sche Gesetz verwendet (eindimensionale Formulierung in x-Richtung):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

Das zweite Fick'sche Gesetz eignet sich für instationäre Vorgänge, da temporäre und lokale Konzentrationsunterschiede berücksichtigt werden. Der Diffusionskoeffizient D gibt dabei an, wie schnell der Konzentrationsausgleich abläuft. Er wird oftmals unter Vorgabe von Anfangs- und Randbedingungen mittels analytischer und numerischer Lösungsansätze berechnet [103]. Zudem kann der Arrhenius-Ansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D herangezogen werden [12, 108]:

$$D = D_0 * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.8)$$

$D_0$  ist dabei ein bekannter Bezugswert, der dem Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung entspricht,  $E_A$  ist die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Genaue Berechnungen dieser Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

gestalten sich für Polymere allerdings sehr schwierig, denn die Fick'sche Diffusion bezieht sich hauptsächlich auf kleine Teilchen und weniger auf die Bewegung ganzer Molekülketten. Mit Hilfe verschiedener Herleitungen, z.B. über den WLF-Ansatz von Williams, Landel und Ferry, konnte dennoch ihre Gültigkeit für einige Polymerkombinationen nachgewiesen werden [69].

Für die Ausbildung einer Grenzschicht, wie sie in Bild 2-13 dargestellt ist, ist eine zumindest partielle Mischbarkeit der beiden Polymerkomponenten die Grundvoraussetzung. Der Grad der Mischbarkeit und die daraus resultierende Dicke der Diffusionszone ergeben sich aus der thermodynamischen Verträglichkeit der Verbundpartner [101]. Diese wird über die Änderung der freien Gibbs'schen Energie  $\Delta G_M$  beschrieben.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T * \Delta S_M \quad (2.9)$$

Für eine molekulare Mischbarkeit muss dieser Term bei der entsprechenden Temperatur T einen negativen Wert ergeben. Bei technischen Polymeren ist allerdings aufgrund des hohen Molekulargewichts die Zunahme der Mischungsentropie  $\Delta S_M$  sehr gering, so dass die Änderung der Mischungsenthalpie  $\Delta H_M$  für eine Mischbarkeit negativ oder nur schwach positiv sein müsste. Das würde starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Komponenten voraussetzen und eine völlige Mischbarkeit in jedem Verhältnis bedeuten [109]. Für die Berechnung der Entropie- und Enthalpieänderungen in Gleichung (2.9) sind verschiedene Theorien entwickelt worden, die unterschiedliche Komplexitäten, Qualitäten und Anwendbarkeiten aufweisen [110]. Modelle, die auf reinen Stoffdaten basieren, sind u.a. das Gas-Lattice-Modell von Koningsveld, das Strong-Interaction-Modell von ten Brinke oder der Heat-of-Mixing-Approach von Paul. In Qualität und Aussagekraft sind diese Theorien sehr hoch, da sie den Einfluss vieler verschiedener Parameter auf das Mischungsverhalten darstellen. Ihre Anwendbarkeit ist jedoch in den meisten Fällen aufgrund fehlender oder nur sehr aufwendig zu ermittelnder thermodynamischer Stoffdaten stark eingeschränkt [111]. Eine anschauliche und deshalb häufig verwendete Theorie geht auf das Gittermodell von Flory und Huggins zurück. Die Wechselwirkungen zwischen den zu mischenden Polymeren werden darin durch den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  beschrieben. Dieser stammt aus dem von Flory und Huggins formulierten Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_M$  pro Volumeneinheit [112]:

$$\Delta G_M = R * T * \left( \frac{\phi_A}{v_A} * \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{v_B} * \ln \phi_B + \frac{\chi_{AB}}{v_0} * \phi_A * \phi_B \right) \quad (2.10)$$

R ist die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur,  $v_A$  und  $v_B$  die Molvolumen der einzelnen Komponenten,  $v_0$  ein Referenzvolumen (häufig wird  $\sqrt{v_A * v_B}$  verwendet),  $\phi_A$  und  $\phi_B$  der Volumenanteil der einzelnen Komponenten. Die beiden ersten Terme in der Klammer repräsentieren dabei die Mischungsentropie für Mischungen von Polymermolekülen, der letzte Term die Wechselwirkungen zwischen statistisch gemischten Monomereinheiten. Damit werden sowohl die enthalpischen als auch die entropischen Beiträge berücksichtigt [113].

Einen weiteren Berechnungsansatz für die enthalpischen Wechselwirkungen  $\Delta H_M$  liefert Hildebrandt durch die Verwendung von eindimensionalen Löslichkeitsparametern  $\delta_A$  und  $\delta_B$  [114].

$$\Delta H_M = (\delta_A - \delta_B)^2 * v_0 * \phi_A * \phi_B \quad (2.11)$$

Eine kleiner werdende Differenz zwischen  $\delta_A$  und  $\delta_B$  führt zu einer Verbesserung der Mischbarkeit. Da bei diesen eindimensionalen Löslichkeitsparametern allerdings polare Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen nicht ausreichend berücksichtigt waren, erweiterte Hansen das Modell dahingehend, dass er den Löslichkeitsparameter  $\delta$  dreidimensional gestaltete und ihn in einen dispersen Anteil  $\delta_d$ , einen polaren Anteil  $\delta_p$  und einen Wasserstoffbrückenanteil  $\delta_H$  aufteilte [115]. Damit ergibt sich aus Gleichung (2.11) folgender Term:

$$\Delta H_M = [(\delta_{d,A} - \delta_{d,B})^2 + (\delta_{p,A} - \delta_{p,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2] * v_0 * \phi_A * \phi_B \quad (2.12)$$

Die dreidimensionalen Löslichkeitsparameter sind experimentell nicht direkt zu bestimmen, sie können aber über Inkrementsysteme berechnet werden. Ansätze dazu entwickelten u.a. Hoy, van Krevelen/Hofter sowie Koenhen/Smolders [108, 116, 117]. Über die Gleichungen (2.10) und (2.12) wird dann der Zusammenhang zwischen dem benötigten Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  und den berechenbaren Löslichkeitsparametern  $\delta$  hergestellt.

$$\chi_{AB} = [(\delta_{d,A} - \delta_{d,B})^2 + (\delta_{p,A} - \delta_{p,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2] * \frac{v_0}{R*T} \quad (2.13)$$

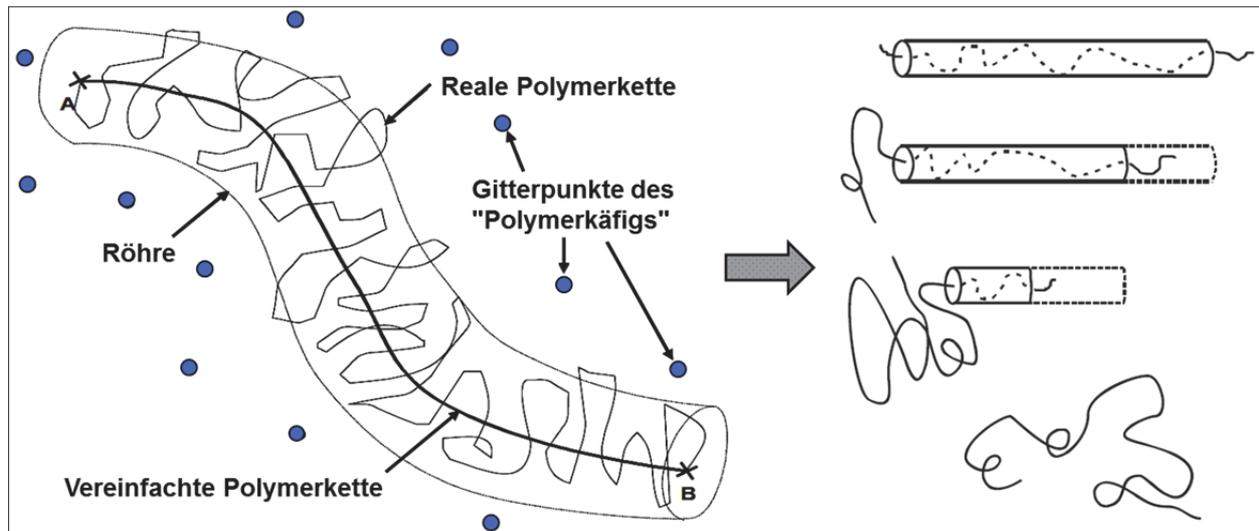
Ein kleiner werdender Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  lässt eine bessere molekulare Mischbarkeit erwarten. Für eine vollständige Mischbarkeit dürfte der  $\chi_{AB}$ -Wert für Polymere nicht größer als 0,00277, für niedermolekulare Substanzen nicht größer als 2,77 sein [111]. Da die meisten Polymersysteme deutlich höhere  $\chi_{AB}$ -Werte aufweisen, sind diese Polymere nach der Flory-Huggins-Theorie nicht oder nur partiell miteinander mischbar. Mit steigendem Polymerisationsgrad nimmt die Tendenz zur Mischbarkeit weiter ab. Unter der Annahme gleicher Molmassen  $M$  und Dichten  $\rho$  der beiden Komponenten lässt sich aus der Flory-Huggins-Theorie zudem ein kritisches Molekulargewicht  $M_{krit}$  für die Mischbarkeit der Polymere A und B ableiten.

$$M_{krit} = \frac{2 * \rho * R * T}{(\delta_A - \delta_B)^2} \quad (2.14)$$

Unterhalb dieses kritischen Molekulargewichts kann allgemein von einer Mischbarkeit in allen Verhältnissen ausgegangen werden, oberhalb sind keine oder nur bestimmte Mischungsverhältnisse molekular miteinander verträglich [12, 17]. Generell ist das Modell der thermodynamischen Verträglichkeit von Flory und Huggins eine geeignete Grundlage zur Beschreibung von Polymermischungen und zur Bestimmung des Grades der Mischbarkeit. Durch die Definition des Wechselwirkungsparameters in Gleichung (2.13) kann dieser nur positive Werte annehmen und ist dementsprechend nicht für eine vollständige Darstellung des Mischungsverhaltens von Polymeren geeignet [12].

Neben der zuvor erläuterten Fick'schen Diffusion und der thermodynamische Verträglichkeit gibt es neben einigen sehr spezifischen Ansätzen noch ein weiteres generelles Modell zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen in Polymeren, das Reptationsmodell auf Grundlage des Röhrenmodells nach Edwards. Dieses wurde von De Gennes für die Bewegung von Makromolekülen entwickelt und beschreibt eine schlangenartige Fortbewegung von Molekülketten innerhalb eines Käfigs aus umgebenden Molekülketten [69, 101]. Nach diesem Modell ist jede Kette zwischen den anderen Polymerknäulen wie in einer Röhre gefangen. Entlang dieser Röhre sind Bewegungen der Molekülkette möglich, ausgeschlossen sind nur Transversalbewegungen [118]. Bild 2-14 verdeutlicht das Prinzip des Reptationsmodells. Die treibende Kraft ist wie bei

der Fick'schen Theorie ein Konzentrationsgefälle, welches durch die Diffusion ausgeglichen werden soll, oder das Wirken einer, von außen aufgetragenen mechanischen Kraft.



**Bild 2-14:** Reptationsmodell nach De Gennes für die Bewegung von Polymermolekülen

Eine gute Modellierung dieser Theorie bietet das Rouse-Modell, in dem die Molekülketten durch, mit Federn verbundene Kugeln dargestellt werden. Die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten verschiedener Ketten werden in diesem Modell durch den Reibungskoeffizienten  $\xi$  beschrieben [103]. Die Zeit, die die Molekülkette benötigt, um ihre ursprüngliche Röhre zu verlassen, wird als Reptationszeit  $t_r$  bezeichnet. Anfänglich galt das Reptationsmodell nur innerhalb einer Matrix chemisch ähnlicher Molekülketten (Selbstdiffusion), wurde aber in erweiterten Modellvorstellungen durch die thermodynamischen Betrachtungen mehrphasiger Systeme von Flory und Huggins ergänzt [69]. Bei hochviskosen Schmelzen wurde dieses Modell in vielen Untersuchungen bestätigt und für den Diffusionskoeffizienten  $D$  die Abhängigkeit vom Molekulargewicht  $M$  ermittelt,  $D \sim M^{-\alpha}$ . Für den Exponenten  $\alpha$  wurde dabei anhand verschiedener Polymere ein Wert von etwa 2 bestimmt [101].

Trotz zahlreicher Modelle, Theorien und experimenteller Untersuchungen sind Diffusionsmechanismen zwischen Polymeren sehr komplex und noch nicht vollständig aufgeklärt. Das zeigt sich u.a. daran, dass auch bei thermodynamisch inkompatiblen Polymerverbunden mit großen Löslichkeitsparameterdifferenzen Interdiffusionszonen festgestellt wurden [70, 71, 101, 107]. Die Dicken der jeweiligen Diffusionszonen liegen dabei zwischen 5 und 500 nm und sind stark abhängig von Temperatur, Kontaktzeit und Molekulargewicht. Bei Verwendung eines vernetzenden Elastomers hat zudem der Vernetzungsprozess durch die zunehmende Fixierung der Polymerketten einen starken Einfluss auf die diffusionsbasierte Grenzschichtbildung [7].

## 2.2.2 Peroxidische Vernetzung von Kautschuken

### 2.2.2.1 Vernetzungsreaktion

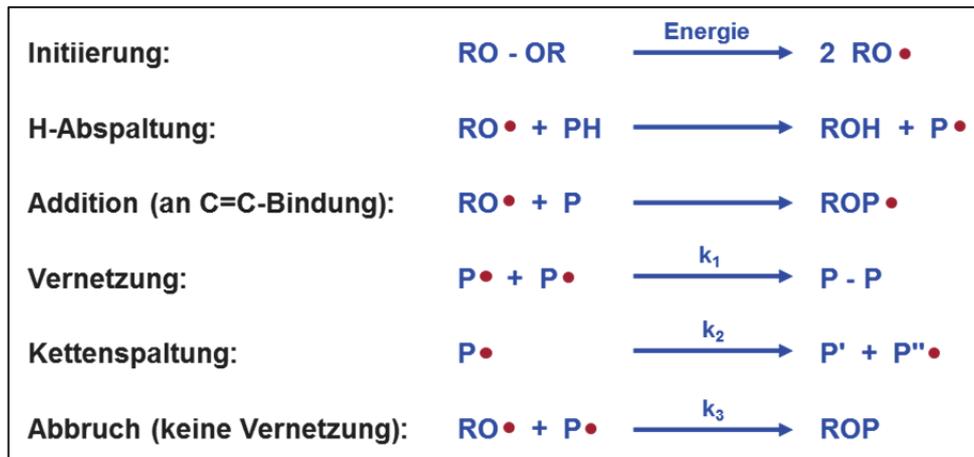
Beim Verbundspritzgießen von haftvermittlerfreien Thermoplast-Elastomer-Bauteilen spielt die chemische Vernetzung des Kautschuks bezüglich des Haftverhaltens zwischen den Komponenten in zweierlei Hinsicht eine entscheidende Rolle [79, 82]. Nach den zuvor beschriebenen

Haftungstheorien ist die Vernetzungsreaktion zum einen dafür notwendig, durch eine Covulkanisation die in Bild 2-12 links dargestellten kovalenten C-C-Bindungen zwischen den Polymerketten des Thermoplasten und des Kautschuks zu erzeugen. Zum anderen werden durch den Vernetzungsvorgang die Kautschuk-Polymerketten fixiert, so dass ausreichende Interdiffusionsvorgänge zur Ausbildung der in Bild 2-13 gezeigten Diffusionszone verhindert werden. Durch diesen gegenläufigen Effekt bildet sich je nach Werkstoffkombination und eingesetztem Vernetzungssystem einer dieser Mechanismen stärker haftungsbildend aus als der andere. Im ungünstigsten Fall wirken beide Mechanismen nicht ausreichend, so dass überhaupt keine Verbundhaftung entsteht.

Die Vernetzung, oder auch Vulkanisation genannt, ist bei der Herstellung von Elastomerformteilen ein zentraler Vorgang. Bei Dienkautschuken wird diese vorwiegend mit Schwefelsystemen erzielt, da schwefelvernetzte Elastomere eine hohe Elastizität und Reißdehnung sowie gute dynamische Eigenschaften aufweisen [119, 120]. Nachteilig ist hingegen die thermische Beständigkeit aufgrund der niedrigen S-S- und C-S-Bindungsenergien [121]. Peroxidisch vernetzte Elastomere, überwiegend auf Basis von Kautschuken mit gesättigter Hauptkette, besitzen hingegen eine gute thermische Beständigkeit sowie hohe Oxidationsstabilität, was auf die mittels Peroxid entstandenen thermisch stabileren C-C-Vernetzungsstellen zurückgeführt wird [122]. Ein weiterer Vorteil peroxidvernetzter Elastomere, besonders im Dichtungsbereich, ist der oftmals sehr niedrige Druckverformungsrest. Dagegen zeigen diese Systeme aufgrund der fehlenden flexiblen Schwefelbrücken zwischen den Polymerketten in der Regel vergleichsweise schlechtere dynamische Eigenschaften [27]. Die für die Vernetzung am Markt erhältlichen organischen Peroxide sowie auch ihre Zerfallsprodukte besitzen eine, je nach verwendetem Polymertyp mehr oder weniger geringe Löslichkeit in der Kautschukmatrix [123]. Dies kann auf der einen Seite zu inhomogenen Netzwerkstrukturen und auf der anderen Seite zu Ausblühungen und Emissionen führen [124, 125]. Aufgrund der, mit dem thermisch initiierten Peroxidzerfall direkt einsetzenden Vernetzung sind unter dem verarbeitungstechnischen Gesichtspunkt die z.T. extrem kurzen Inkubationszeiten zu beachten [27].

Das charakteristische Strukturelement aller Peroxide ist die R-O-O-R Gruppe. Diese ist energetisch instabil und kann durch Energiezufuhr homolytisch in Radikale gespalten werden. Die Reaktivität der Peroxide hängt maßgeblich von der Art der Substituenten R der Peroxogruppe O-O ab. Für die Vernetzung von Kautschuken finden überwiegend Peroxide Verwendung, deren Peroxogruppen mit tertiären Kohlenstoffatomen oder alkylaromatischen Gruppen substituiert sind. Aufgrund induktiver bzw. mesomerer Effekte gewährleisten diese Peroxide im Gegensatz zu Typen mit Substituenten aus primären oder sekundären C-Atomen eine ausreichende Stabilität und Verarbeitungssicherheit [126]. Entscheidende Größe für die Auswahl eines Peroxids und dem damit verbundenen Verlauf der Vernetzungsreaktion ist die Zerfallstemperatur des Peroxids in Verbindung mit der Halbwertszeit des Zerfalls [127]. Der allgemeine Mechanismus der reinen peroxidischen Vernetzung ist in Bild 2-15 schematisch dargestellt und kann anhand der ablaufenden Reaktionsschritte beschrieben werden [128 - 130]. Die Initiierung der peroxidischen Vernetzungsreaktion erfolgt durch den Zerfall des Peroxids RO-OR in Radikale RO•. Der Peroxidzerfall geschieht unter Energiezufuhr, vorwiegend in Form von Temperatur, Licht oder energiereicher Strahlung. Die gebildeten Primärradikale reagieren unter Wasserstoffabstraktion mit Polymermolekülen PH, gebildet werden Polymerradikale P•. Bei Polymeren mit Doppelbindung in der Hauptkette kann zudem eine Addition des Peroxidradikals an das Polymer, ebenfalls unter Bildung eines Polymerradikals ROP• stattfinden. Die Rekombination von

Polymerradikalen führt zur gewünschten Vernetzungsreaktion, im Idealfall werden durch ein Peroxid zwei Radikale und somit eine Vernetzungsstelle gebildet [127].



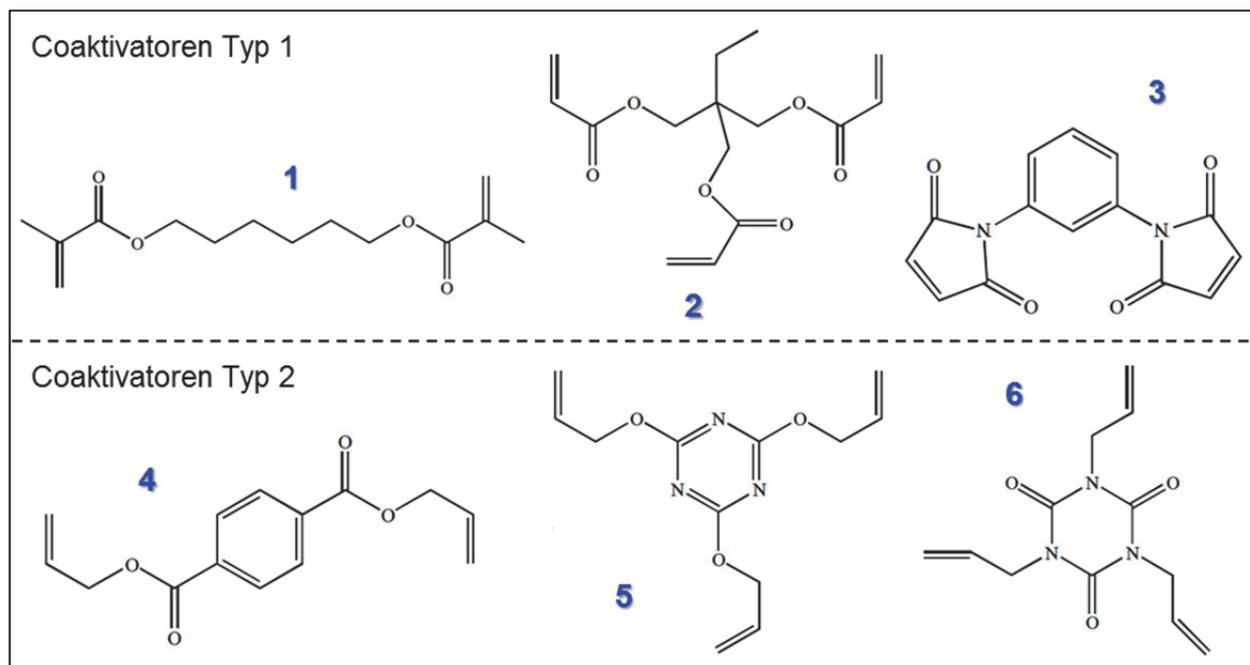
**Bild 2-15:** Allgemeines Schema der Peroxidvernetzung von Kautschuken

In der Realität laufen bei der Peroxidvernetzung allerdings zahlreiche vernetzungsinaktive Reaktionen ab [130]. Dies ist u.a. die Abbruchreaktion eines Peroxidradikals mit einem Polymerradikal oder die Reaktion in Form einer  $\beta$ -Umlagerung unter Spaltung der Polymerkette  $P'$  und Bildung eines Polymerradikals mit erniedrigter Molmasse  $P''\bullet$ . Für eine effektive Vernetzung ist es deshalb erforderlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_1$  der Vernetzungsreaktion deutlich größer ist als die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  und  $k_3$  der vernetzungsinaktiven Reaktionen. Während sich der mit Peroxiden erzielbare Vernetzungsgrad vorwiegend nach Art und Dosierung des Peroxids bzw. der Radikalausbeute richtet, ist die Vernetzungseffizienz, d.h. die Anzahl generierter Netzknoten pro Peroxidmolekül, abhängig von der Struktur des Peroxids, von der Reaktivität des Kautschuks und von der Vulkanisationstemperatur. In zahlreichen Untersuchungen an peroxidisch vernetzten EPDM Polymeren wurden diese Abhängigkeiten der Vernetzungseffizienz nachgewiesen, u.a. auch der Einfluss von Drittmonomeren [131 - 140]. Vergleichbare Ergebnisse wurden bei der peroxidischen Vernetzung von PVC erzielt [141]. Arbeiten mit hydriertem Nitrilkautschuk zeigten, dass die Vernetzungseffizienz und damit letztendlich auch die Vulkanisateigenschaften u.a. von der Vernetzungstemperatur, dem Nitrilgehalt und dem Gehalt an Restdoppelbindungen abhängen [142 - 146]. Das Vorhandensein einer Doppelbindung im Molekül ist keine Notwendigkeit für die Vernetzung, steigert jedoch die Vernetzungseffizienz der Peroxide. Bei Kautschuken wie z.B. NR oder SBR ist die Vernetzungseffizienz von Peroxiden allerdings sehr gering, diese Kautschuke werden fast ausschließlich mit Schwefelsystemen vernetzt.

### 2.2.2.2 Einsatz von Coaktivatoren

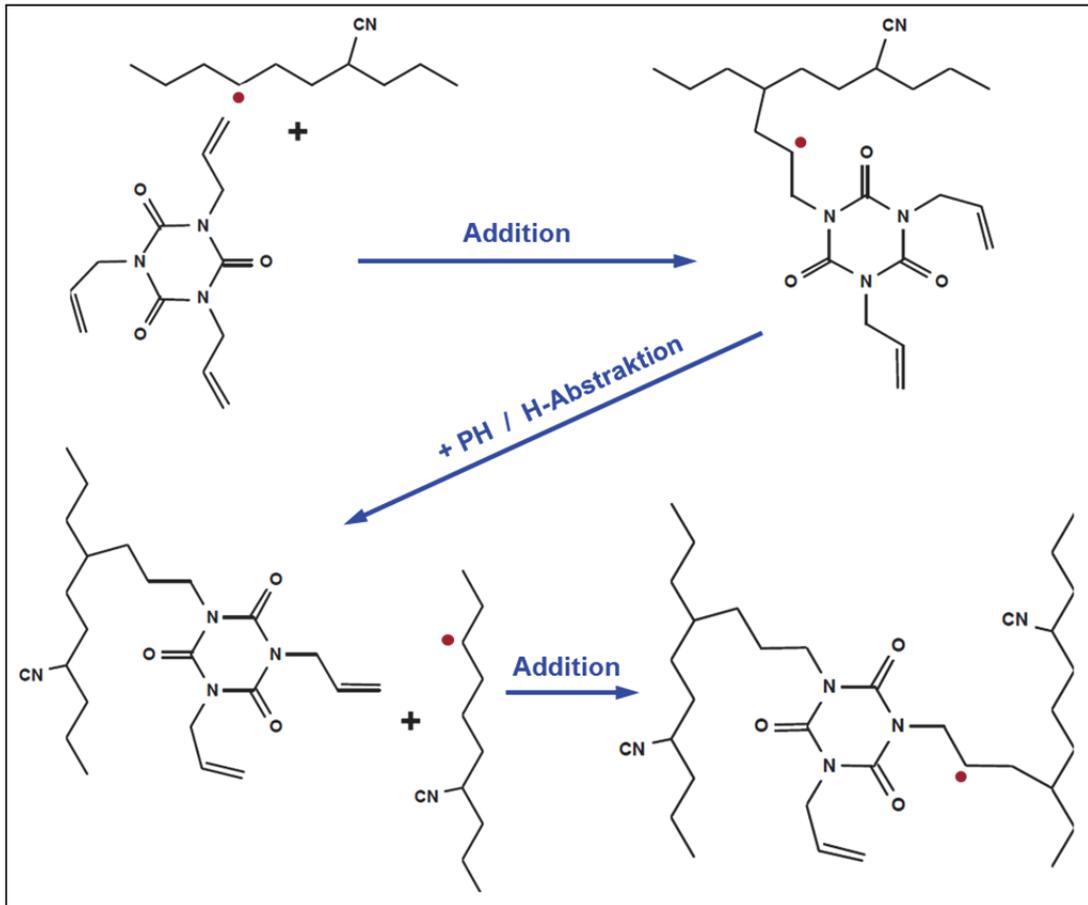
Aufgrund der hohen Reaktivität der Peroxidradikale reagieren diese nicht nur nach dem in Bild 2-15 dargestellten Schema mit Polymermolekülen, sondern ebenso mit anderen Stoffen der Kautschukmischung [27]. Besonders Alterungsschutzmittel und aromatische Weichmacher gehen mit den Radikalen vernetzungsinaktive Reaktionen ein [147, 148]. Diese Mischungsbestandteile werden auch als Radikalfänger bezeichnet, sie reduzieren die Radikalausbeute des Peroxids und erniedrigen auf diese Weise den maximal erreichbaren Vernetzungsgrad. Gesteigert werden kann die Radikalausbeute und somit die Vernetzungseffizienz der Peroxide durch

den Einsatz von Coaktivatoren [149 - 151]. Diese polyvalenten Verbindungen ermöglichen bei einer einzelnen peroxidischen Anregung durch unterschiedliche reaktive Gruppen im Molekül mehrere vernetzungseffektive Folgereaktionen, die das Vernetzungsgeschehen beeinflussen und dadurch das Eigenschaftsbild des resultierenden elastomeren Werkstoffes verändern [152 - 154]. Ähnlich wie bei den Peroxiden ist auch bei den Coaktivatoren deren Effizienz stark abhängig von den Wechselwirkungen mit Kautschuk und Peroxid sowie von der molekularen Struktur [155, 156]. Dementsprechend lassen sich Coaktivatoren basierend auf ihrem Beitrag zur Vernetzung zwei Typen zuordnen. Coaktivatoren vom Typ 1 erhöhen sowohl die Vernetzungsgeschwindigkeit als auch den Vernetzungsgrad, sie besitzen in der Regel keine allylischen Wasserstoffatome und bilden deshalb sehr reaktive Radikale durch Additionsreaktionen. Aus diesem Grund können Coaktivatoren dieses Typs sowohl an die Polymerkette angebunden als auch homopolymerisiert werden. Zu diesen Coaktivatoren zählen u.a. Acrylate, Methacrylate und Bismaleimide [157]. Coaktivatoren vom Typ 2 erhöhen nur den Vernetzungsgrad, durch das Vorhandensein von allylischen Wasserstoffatomen werden weniger reaktive Radikale überwiegend durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen gebildet. Zur Gruppe dieser Coaktivatoren gehören u.a. Cyanurate, Isocyanurate und Terephthalate [158, 159]. Folgendes Bild 2-16 gibt anhand von Beispielen einen Überblick über mögliche Coaktivatoren für die peroxidische Vernetzung [151].

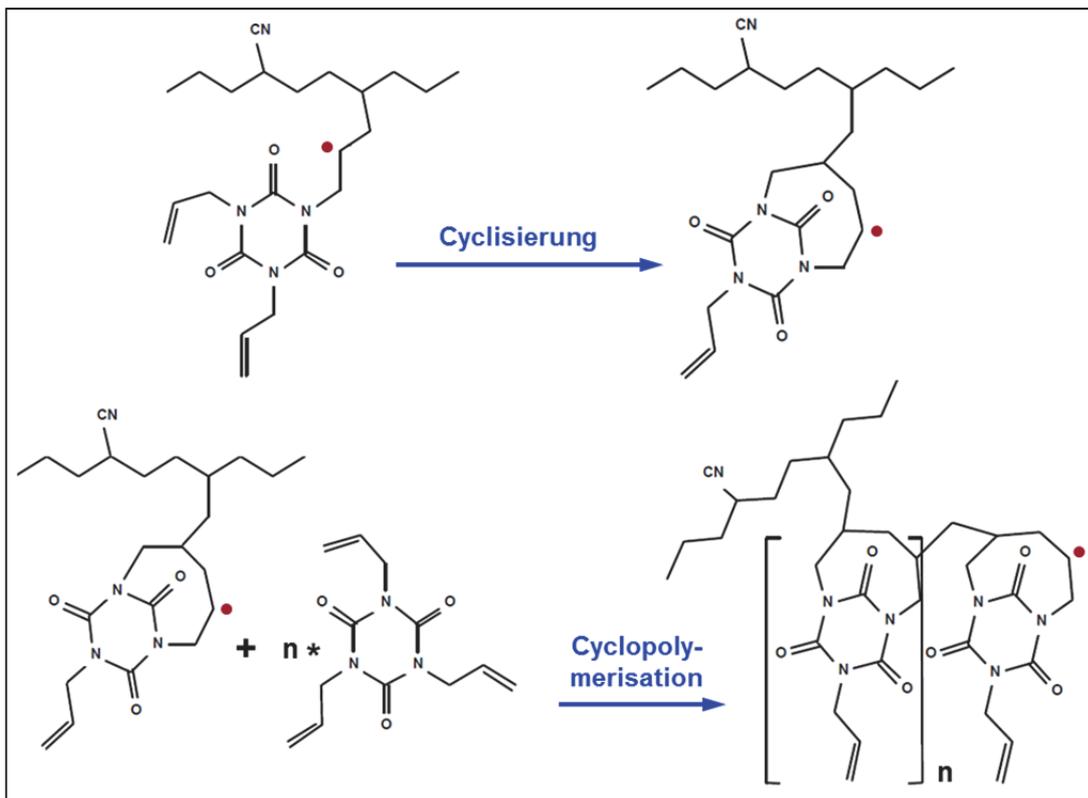


**Bild 2-16:** Beispiele für Coaktivatoren beider Typen: 1. 1,6-Hexandioldimethacrylat, 2. Trimethylolpropanetriacrylat, 3. N,N'-m-Phenyldimaleimid, 4. Diallylterephthalat, 5. Triallylcyanurat, 6. Triallylisocyanurat

Der allgemeine Mechanismus für die peroxidische Vernetzung unter Einsatz von Coaktivatoren ist am Beispiel von HNBR und TAIC als Coaktivator in Bild 2-17 schematisch dargestellt [144]. Zu Beginn erfolgt eine Addition des Coaktivators an ein durch den Peroxidzerfall initiiertes Polymerradikal. Durch eine Wasserstoffabstraktion wird ein weiteres Polymerradikal erzeugt, daran findet eine zur Vernetzung führende Addition über eine der weiteren seitenständigen Allylgruppen des Coaktivators statt [158]. Bei Coaktivatoren mit einer höheren Anzahl seitenständiger Allylgruppen im Molekül wird insgesamt ein sternförmiger Einbau ins Netzwerk ermöglicht.



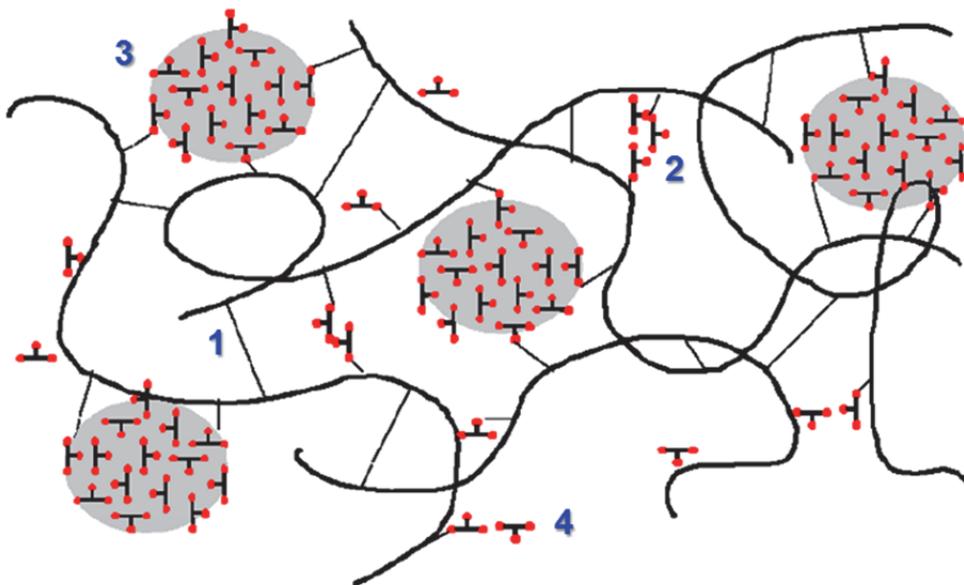
**Bild 2-17:** Peroxidische Vernetzung von HNBR in Gegenwart von TAIC als Coaktivator



**Bild 2-18:** Cyclisierung und Cyclopolymerisation von TAIC bei der Vernetzung von HNBR

Neben der Reaktion des Coaktivators zur Vernetzung der Polymerketten erfolgen, wie in Bild 2-18 gezeigt, bei einigen Coaktivatoren, insbesondere bei TAIC oder TAC, intramolekulare Cyclisierungsreaktionen von freien Allylfunktionen. Hohe lokale Coaktivator-Konzentrationen führen zusätzlich zu einer intra-intermolekularen Cyclopolymerisation [152, 158, 159].

Bei der Auswahl eines Coaktivators für ein peroxidisches Vernetzungssystem ist neben der Reaktivität auch die Löslichkeit in der Polymermatrix zu betrachten, die meisten Coaktivatoren sind von polarer Natur. Abhängig von der Polarität der Verbindungsgruppe zwischen den seitenständigen reaktiven Gruppen besitzen die meisten Coaktivatoren dementsprechend eine mehr oder weniger schlechte Löslichkeit sowohl in Kohlenwasserstoff-basierten Kautschuken wie z.B. EPDM, aber auch in Kautschuken mit polaren Gruppenelementen wie z.B. HNBR [144, 151, 158]. Die Folgen einer schlechten Löslichkeit sind Entmischungsphänomene, u.a. die Bildung von phasengetrenten Bereichen hoher Coaktivator-Konzentration. Aufgrund der radikalinitiierten Vernetzungsreaktion bilden diese Bereiche durch Cyclopolymerisations- und radikalische Additionsreaktionen Duroplast-ähnliche Partikel in der Kautschukmatrix. Bei einer chemischen Anbindung dieser Partikel an die Polymerketten sind diese mit einem aktiv verstärkenden Füllstoff vergleichbar [151]. Bild 2-19 zeigt dieses Coaktivator-Verhalten im Netzwerk schematisch.



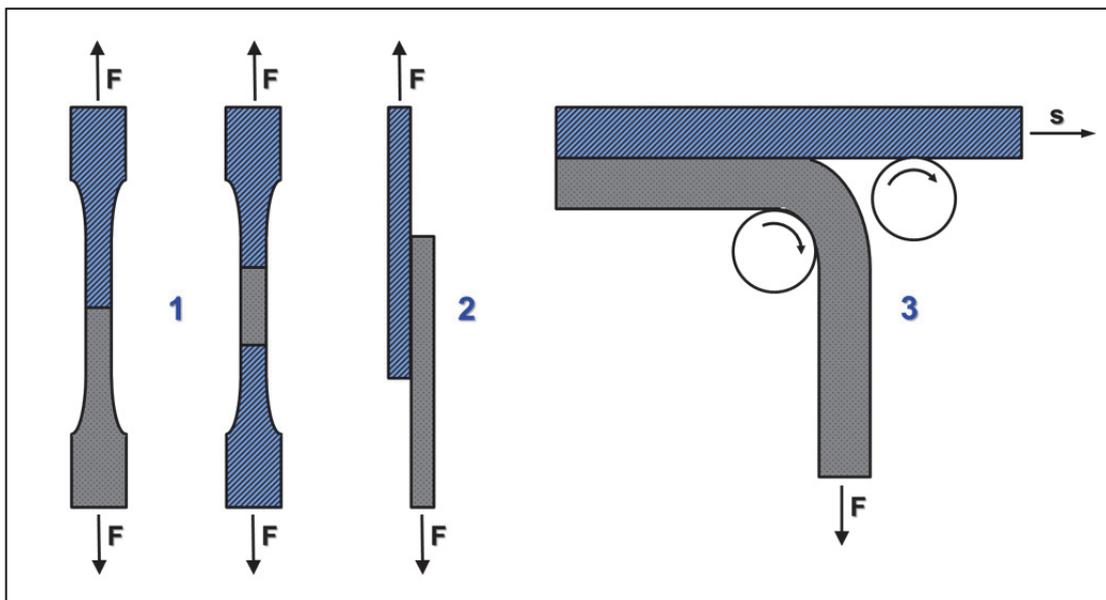
**Bild 2-19:** Netzwerkbildung durch einen Coaktivator mit schlechter Löslichkeit: 1. C-C-Bindungen, 2. Effektiver Coaktivator-Netzknoten, 3. Ans Polymer gebundene Coaktivator-Domäne, 4. Ineffektive Polymer-Coaktivator-Bindung [152]

Die Eigenschaften der Coaktivator-Domänen beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats. Aromatische Coaktivatoren bilden harte Domänen und bewirken ein schlechteres Zug-Dehnungs-Verhalten des Elastomers als aliphatische Coaktivatoren, die weichere Domänen erzeugen [149].

Anhand der zuvor aufgeführten Beschreibung der peroxidischen Vernetzung unter Einsatz von Coaktivatoren wird die Komplexität dieser Systeme deutlich. Generell sind dementsprechend der Ablauf der Vernetzungsreaktion und die Ausbildung des Netzwerks maßgeblich von zwei Aspekten abhängig, der Reaktivität von Peroxid und Coaktivator und deren Löslichkeit in der Kautschukmischung [149, 151].

### 2.3 Prüfmethodik für Verbundprüfkörper

Die Verbundfestigkeit eines Mehrkomponentenbauteils bezeichnet den Widerstand des Verbundes gegenüber einer trennenden Beanspruchung. Praktisch wird sie durch mechanische und zerstörende Prüfverfahren ermittelt [7]. Die Problematik bei der Bestimmung einer Haftfestigkeit ist allerdings, dass für das Verbundspritzgießen bisher keine einheitlichen oder genormten Prüfverfahren existieren. Dementsprechend gibt es keine Vorgaben bezüglich Prüfbedingungen, Probekörpergeometrie und Herstellungsverfahren [12, 13, 16]. Aus diesem Grund prüfen Institute, Anwender und Materialhersteller ihre Bauteile nach eigenen Methoden mit unterschiedlichen Probekörpern, in einigen Fällen erfolgt eine Anlehnung an Prüfnormen aus anderen Bereichen, z.B. der Klebtechnik [160]. Eine Vergleichbarkeit der Haftwerte unterschiedlicher Prüfstellen und Hersteller ist demnach nicht gegeben, oftmals werden auch die eingesetzte Prüfmethode und die Herstellbedingungen der Prüfkörper nicht näher erläutert. Bild 2-20 zeigt beispielhaft einige generell mögliche Prüfverfahren zur Ermittlung der Verbundfestigkeit.



**Bild 2-20:** Prüfmethoden zur Ermittlung der Verbundfestigkeit: 1. Zugversuch, 2. Zugscherversuch, 3. Rollenschälversuch

Je nach Prüfmethode und Art des Prüfkörpers werden Zug-, Scher- oder Schälprüfungen sowie Kombinationen daraus unterschieden. Der Wert der Verbundfestigkeit nimmt dementsprechend unterschiedliche Dimensionen an, bei Zug- und Scherprüfungen ergibt sie sich aus dem Quotienten aus gemessener Kraft  $F$  und der geometrischen Oberfläche  $A$  der Kontaktzone, bei Schälprüfungen ist sie der Quotient aus gemessener Kraft  $F$  und der Länge der Schällinie  $L$ . Vorausgesetzt ist immer eine vollständige Benetzung. Ein quantitativer Vergleich dieser Werte ist nicht möglich, die jeweils gemessene Verbundfestigkeit ist als rein technologischer Wert zu verstehen, bezogen auf das jeweilige Prüfverfahren [16].

Vielfach werden quantitative Untersuchungen der Verbundfestigkeit an symmetrisch aufgebauten Zweikomponentenzugstäben, wie sie in Bild 2-20 dargestellt sind, in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-1 durchgeführt. Der Zugstab, in der Regel der Form S3, wird bei einer konstanten Prüfgeschwindigkeit so lange gedehnt, bis ein adhäsiver Bruch in der Kontaktfläche, ein kohäsiver Bruch in einem der Werkstoffe oder ein Mischbruch auftritt [13, 14]. Die Vorteile der Zugprü-

fung für Verbundbauteile sind das standardisierte Verfahren, der schnelle Erhalt von Ergebnissen sowie die Nutzbarkeit vorhandener automatisierter Prüfmaschinen. Negativer Aspekt dieser Prüfmethode sind die aus der Flächenbelastung resultierenden multiaxialen Spannungszustände durch überlagerte Schub- und Normalspannungen. Diese führen unter Zugbelastung häufig zu einem Einschnüren der weichen Komponente und letztendlich zu einem Abschälen von der harten Komponente [13, 16]. Ähnlich komplex sind die Spannungszustände beim Zugscherversuch in Anlehnung an die DIN EN 14869-2. Ein Probekörper mit überlappender Kontaktfläche, wie in Bild 2-20 zu sehen, wird in einer Standard-Zugprüfmaschine bis zum Versagen gedehnt, dabei treten überlagerte Zug- und Scherbelastungen auf.

Im Einsatz eines Mehrkomponentenbauteils wird der Beginn des Versagens eines Verbundes in den meisten Fällen durch einen Abschälvorgang verursacht [160]. Aus diesem Grund ist eine häufig eingesetzte Prüfmethode für spritzgegossene Verbundbauteile die Schälprüfung, diese erfolgt in unterschiedlichen Aufbauten mit oder ohne Führungsrollen. Die Varianten mit Führungsrollen, die sogenannten Rollenschälversuche, werden je nach Abschälwinkel in Anlehnung an die Normen DIN EN 1372, DIN EN 1464 oder DIN EN 1939 durchgeführt, die aus dem Bereich der Klebetechnik stammen. In Bild 2-20 ist beispielhaft ein solcher Rollenschälversuch mit 90° Abschälwinkel dargestellt, die beiden Komponenten werden dabei in Schichten einer Streifenprobe voneinander abgezogen und die Abzugskraft gemessen. Beim Rollenschälversuch wird die harte Komponente über Rollen geführt und die weiche Komponente nach unten oder oben mit konstanter Geschwindigkeit abgezogen [16]. Der Aufbau für den Schälversuch ohne Führungsrollen besitzt oben eine schwingend gelagerte Halterung, in die die Hartkomponente fest eingespannt wird, die Weichkomponente wird wiederum nach unten abgezogen. Im Vergleich zu Zug- und Scherprüfungen treten bei der Schälprüfung vorwiegend reine Normalspannungen auf [12]. Deshalb haben beim Schälversuch die Dicke der Komponenten, die Schälgeschwindigkeit und die elastischen Eigenschaften einen großen Einfluss auf die zu messende Haftfestigkeit [98]. Zu deren Ermittlung ist daher die Angabe und genaue Einhaltung von Prüfbedingungen erforderlich.

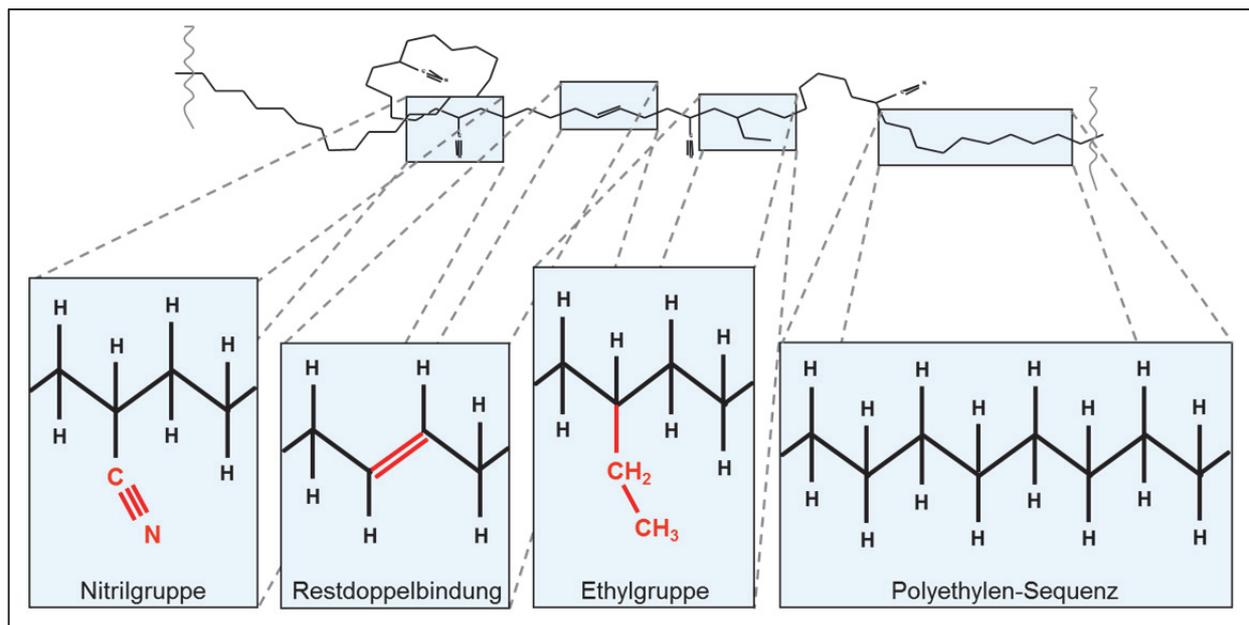
Bedingt durch diese Vielzahl an Methoden und Verfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit spritzgegener Verbundprüfkörper ist die Auslegung von Mehrkomponentenbauteilen nur anhand angegebener Haftwerte nicht möglich. In der Praxis müssten zusätzlich Prüfungen am realen Bauteil durchgeführt werden. Um das für jeden einzelnen Anwendungsfall zu vermeiden, wurde 2011 als ein erster Schritt zur Vergleichbarkeit von Haftkennwerten die VDI-Richtlinie 2019 für Thermoplast-TPE-Verbunde veröffentlicht [160, 161]. Sie definiert eine prinzipielle Prüfkörpergeometrie sowie Bedingungen zur Probekörperherstellung und es wird ein Vorgehen zur Ermittlung der Haftwerte vorgeschlagen. Maschinen- und Werkzeugtechnik zur Prüfkörperfertigung sind dem Anwender freigestellt [161]. Für die genannten Thermoplast-TPE-Verbunde ist diese Richtlinie ein großer Schritt zur Vergleichbarkeit von Haftwerten, für Thermoplast-Elastomer-Verbunde ist bis heute keine derartige Richtlinie oder Prüfnorm verfügbar.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Versuchsmaterialien und Mischungsherstellung

Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit der Materialkombination aus nicht haftungsmodifiziertem PA6.6 und peroxidvernetztem, vollhydriertem HNBR, da diese zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten im Automobilbau bietet. Schwerpunktmäßig wurde der Einfluss der Kautschukmischungsrezeptur auf das Haftverhalten untersucht, deshalb wurde in dieser Arbeit nur eine Polyamid-Formmasse verwendet. Bei diesem PA6.6 der LANXESS Deutschland GmbH mit dem Handelsnamen Durethan AKV 30 H2.0 handelt es sich um einen Basistyp mit 30% Kurzglasfaseranteil und zusätzlicher Wärmestabilisierung [162]. Für eine Vergleichsuntersuchung wurde darüber hinaus das speziell mit < 4% Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPT) haftungsmodifizierte PA6.12 Vestamid DX9325 der Evonik Degussa GmbH mit 40% Kurzglasfaseranteil eingesetzt [163].

Als Weichkomponente dieses Verbundspritzgießprozesses wurde hydrierter Nitrilkautschuk verwendet. Dieser zeichnet sich im Vergleich zum Standard-Nitrilkautschuk (NBR) durch eine deutlich verbesserte Oxidationsstabilität aus. In folgendem Bild 3-1 sind die charakteristischen Strukturelemente von hydriertem Nitrilkautschuk schematisch dargestellt.



**Bild 3-1:** Strukturelemente von hydriertem Nitrilkautschuk, HNBR

Der strukturelle Aufbau eines HNBR ergibt sich aus dem Aufbau des zur Hydrierung verwendeten NBR-Typs. Die Nitrilgruppen bewirken die Ölbeständigkeit des HNBR, die Restdoppelbindungen beeinflussen das Vernetzungs- und Oxidationsverhalten, die Ethylgruppen prägen die Niedrigtemperatureigenschaften und die Polyethylen-Sequenzen sind in der Regel die Ursache für Dehnungskristallisation [27]. Der Restdoppelbindungsgehalt von HNBR liegt je nach Typ zwischen 0,5% und 10%, d.h. 90 bis 99,5% der hydrierbaren C=C-Doppelbindungen sind hydriert. Typen mit weniger als 2% Restdoppelbindungen werden als vollhydriert bezeichnet [126]. Die in dieser Arbeit untersuchten HNBR-Typen und ihre charakteristischen Eigenschaften sind in folgender Tabelle 3-1 aufgeführt.

**Tabelle 3-1: Untersuchte HNBR-Typen und ihre Eigenschaften [164]**

Bezeichnung	ACN-Gehalt % ACN	Mooney-Viskosität ML1+4 @ 100°C	Restdoppelbindungen % RDB	Handelsname	Hersteller
HNBR 1	34	39	0,9 max.	Therban AT 3404	LANXESS
HNBR 2	34	9	0,9 max.	Therban AT 3401	LANXESS
HNBR 3	34	70	0,9 max.	Therban 3407	LANXESS
HNBR 4	39	39	0,9 max.	Therban AT 3904	LANXESS
HNBR 5	43	39	0,9 max.	Therban AT 4304	LANXESS
HNBR 6	34	39	4	Therban AT 3443	LANXESS

Ausgangspolymer der Untersuchungen ist der HNBR-Typ mit der Bezeichnung HNBR 1, darauf basierend wurde für systematische Versuche bei gleichem ACN-Gehalt das Molekulargewicht (HNBR 1-3) sowie bei gleicher Molmasse der ACN-Gehalt (HNBR 1, 4, 5) variiert. Für die Variation des ACN-Gehaltes wurde aufgrund der ebenfalls gesättigten, reinen C-C-Hauptkette und einem "ACN-Gehalt von null" gegenüberstellend zusätzlich ein Ethylen-Propylen-Kautschuk verwendet. Dieses EPM besitzt einen Ethylengehalt von 49 Gew.% und eine Mooneyviskosität ML1+4 (100°C) von 51. Das EPM ist unter dem Handelsnamen Keltan 3050 bei der LANXESS Deutschland GmbH erhältlich [165]. Der in Tabelle 3-1 aufgeführte HNBR 6 mit einem größeren Restdoppelbindungsgehalt wurde für einen vergleichenden Quellungsversuch mit peroxid- und schwefelvernetztem HNBR zur Klärung der vorliegenden Haftmechanismen eingesetzt.

Die peroxidische Vernetzung der HNBR-Kautschuke wurde mit zwei organischen Peroxiden mit unterschiedlicher Funktionalität und Zerfallstemperatur durchgeführt. Zum einen wurde das monofunktionell reagierende 1,1-Di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, kurz TMCH, verwendet, zum anderen das bifunktionelle Di-(tert-butylperoxy-isopropyl)-benzol, kurz DIPP. Tabelle 3-2 zeigt die jeweiligen Zerfallsraten bei unterschiedlichen Temperaturen.

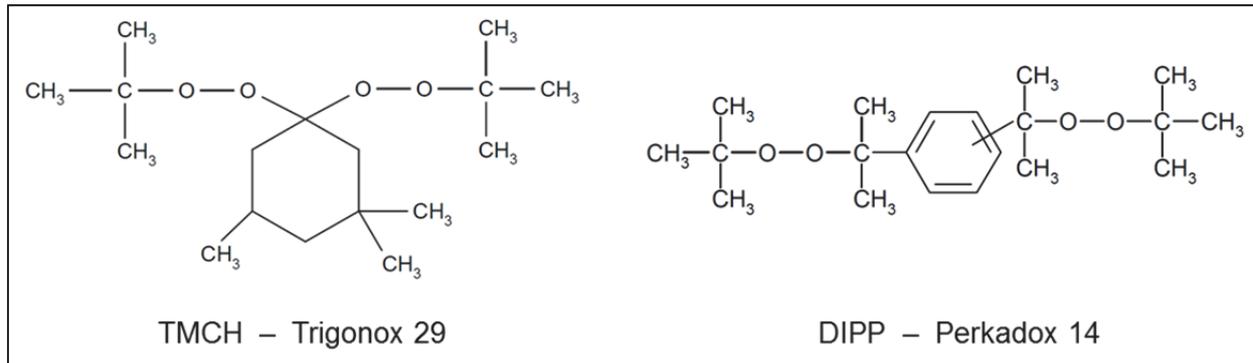
**Tabelle 3-2: Zerfalls-Charakteristika der eingesetzten Peroxide [166, 167]**

	TMCH			DIPP		
Halbwertszeit [h]	0,1	1	10	0,1	1	10
Temperatur [°C]	138	117	91	169	146	117

Anhand dieser Werte ist erkennbar, dass das TMCH bei niedrigeren Temperaturen zerfällt als das DIPP, dementsprechend liegt die typische Vernetzungstemperatur bei Einsatz von TMCH bei 145°C, bei Verwendung von DIPP bei 175°C. Das Molekulargewicht des TMCH beträgt 302,5 g/mol, des DIPP 338,5 g/mol. Die Struktur der beiden Peroxide ist in Bild 3-2 dargestellt.

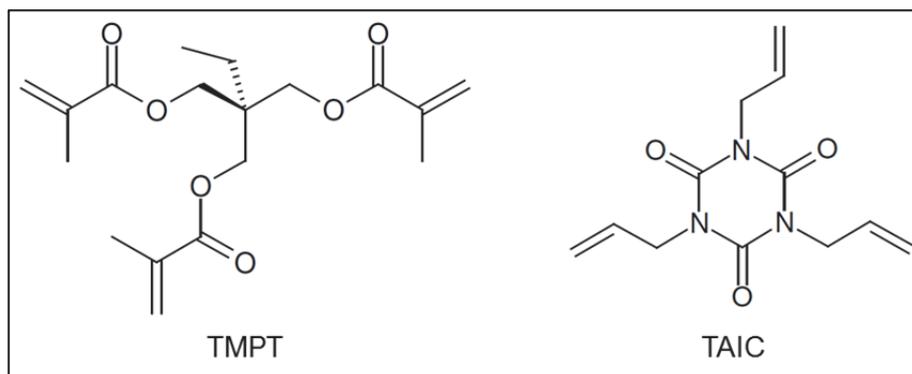
Beide Peroxide sind aus Sicherheits- und Verarbeitungsgründen mit einem 40%igen Wirkstoffgehalt auf 60% Kreide- und Silicaträger aufgezogen und liegen als weißes Pulver vor. Hersteller dieser Peroxide ist Akzo Nobel Polymer Chemicals B.V., das TMCH mit 40% Wirkstoffgehalt auf

Trägermaterial ist unter dem Handelsnamen Trigonox 29-40 erhältlich, das DIPP mit 40% Wirkstoffgehalt auf Trägermaterial trägt den Handelsnamen Perkadox 14-40.



**Bild 3-2:** Eingesetzte organische Peroxide zur Vernetzung von HNBR

Als Coaktivatoren für die peroxidische Vernetzung wurden ebenfalls zwei unterschiedliche Typen verwendet. Um den Einfluss der Reaktivität und der Struktur des Coaktivators auf das Vernetzungs- und Haftverhalten zu bestimmen, wurde jeweils ein Typ aus den beiden, in Kapitel 2.2.2.2 beschriebenen und in Bild 2-16 dargestellten Coaktivator-Gruppen für die Untersuchungen eingesetzt, Trimethylolpropantrimethacrylat, kurz TMPT, vom Typ 1 und Triallylisocyanurat, kurz TAIC, vom Typ 2. Die Strukturformeln sind in folgendem Bild 3-3 dargestellt.

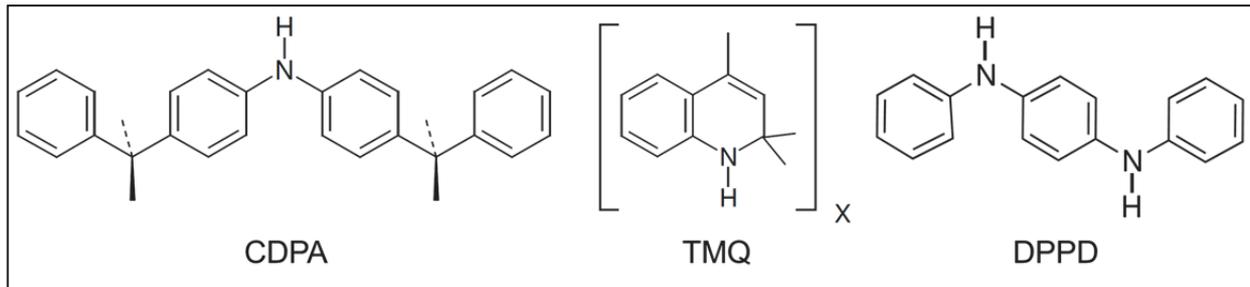


**Bild 3-3:** Eingesetzte Coaktivatoren für die peroxidische Vernetzung von HNBR

Das Molekulargewicht des TMPT beträgt 338,3 g/mol, der Schmelzpunkt liegt bei ca. -25°C [168]. Das TAIC besitzt ein Molekulargewicht von 249,3 g/mol und einen Schmelzpunkt bei 24°C [169]. Beide Coaktivatoren sind trifunktionell und reagieren bei der peroxidischen Vernetzung nach den in Kapitel 2.2.2.2 jeweils beschriebenen Mechanismen. Für eine bessere Einarbeitung in Kautschukmischungen sind beide Coaktivatoren mit einem 70%igen Wirkstoffgehalt auf 30% Kieselsäureträger aufgezogen und liegen als weißes Pulver vor. In dieser vorliegenden Form sind das TMPT unter dem Handelsnamen Luvomaxx TMPT DL70, das TAIC unter dem Handelsnamen Luvomaxx TAIC DL70 erhältlich. Hersteller beider Coaktivatoren ist die Lehmann & Voss & Co. KG. Die im weiteren Verlauf der Arbeit angegebenen Konzentrationen für Peroxide und Coaktivatoren beziehen sich jeweils auf diese Präparationen mit Trägermaterial.

Zahlreiche Alterungsschutzmittel fungieren, wie in Kapitel 2.2.2.2 bereits beschrieben, bei der peroxidischen Vernetzung als Radikalfänger und reduzieren die Radikalausbeute des Peroxids. Aus diesem Grund wurde neben den bereits aufgeführten Basisbestandteilen der Kautschuk-

grundmischungen, Polymer, Peroxid und Coaktivator, weiterhin der Einfluss von Alterungsschutzmitteln auf das Vernetzungs- und Haftverhalten untersucht. Für den Großteil der Versuche mit Grundmischungen wurde 4,4'-Bis-(1,1-dimethylbenzyl)-diphenylamin, kurz CDPA, eingesetzt. Dieses besitzt eine Aminogruppe mit einem abstrahierbaren Wasserstoffatom und reagiert damit monofunktionell. Das CDPA liegt in Reinform als weißliches Pulver vor, hergestellt wird CDPA von der Lehmann & Voss & Co. KG unter dem Handelsnamen Luvomaxx CDPA [170]. Für eine Variation der Funktionalität des Alterungsschutzmittels wurden zwei weitere, strukturell ähnliche Typen verwendet, diese sind neben dem CDPA in Bild 3-4 dargestellt.



**Bild 3-4:** Eingesetzte Alterungsschutzmittel

Trotz einer Aminogruppe mit H-Atom besitzt das polymere 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin, kurz TMQ, aufgrund sterischer Hinderung nur eine sehr geringe Funktionalität in Bezug auf eine radikalische Wasserstoffabstraktion. Es finden kaum vernetzungs-inaktive Reaktionen mit Peroxidradikalen statt so dass der maximal erreichbare Vernetzungsgrad nur geringfügig reduziert wird. TMQ liegt in Reinform als bernsteinfarbenes Granulat vor, hergestellt wird TMQ von der Lehmann & Voss & Co. KG unter dem Handelsnamen Luvomaxx TMQ [171]. Im Gegensatz zum TMQ besitzt das N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamin, kurz DPPD, zwei Aminogruppen mit jeweils einem abstrahierbaren Wasserstoffatom. Damit ist das DPPD in der Lage bifunktionell zu reagieren, d.h. zwei Radikale abzufangen und den Vernetzungsgrad somit deutlich zu verringern. Das reine DPPD liegt in Form von braunen Flakes vor und wird von der LANXESS Deutschland GmbH unter dem Handelsnamen Vulkanox DPPD produziert [172].

Während das für das Verbundspritzgießen eingesetzte Polyamid fertig compoundiert als Granulat vom Hersteller geliefert wurde, wurden die Kautschukmischungen entsprechend der jeweiligen Rezeptur einzeln manuell hergestellt. Um eine größtmögliche Reinheit dieser Compounds zu gewährleisten, wurden diese komplett auf einem, auf 50°C temperierten Laborwalzwerk Berstorff 250 x 500 gemischt. In diesen Kautschukrezepturen werden die Mengenangaben der Bestandteile in phr (parts per hundred rubber) angegeben und beziehen sich auf 100 Teile des Polymers. Die phr-Angaben sind gleichzusetzen mit Gew.%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Rohkautschuks. Nach dem Abwiegen aller Rezepturbestandteile wurde zuerst der Rohkautschuk 5 Minuten auf dem Walzwerk vorplastifiziert, anschließend wurden die jeweiligen Zusatzstoffe in der Reihenfolge Peroxid-Coaktivator-Alterungsschutzmittel in die Mischung eingearbeitet. Die gesamte Mischzeit der Compounds wurde für die erforderliche Vergleichbarkeit jeweils auf 30 Minuten konstant gehalten, die Masstemperatur, gemessen durch einen Einstechfühler, betrug am Ende des Mischvorgangs jeweils zwischen 65°C und 75°C. Eine Anvernetzung durch eine zu hohe Masstemperatur während des Mischens wurde somit vermieden. Um ausreichend Compoundmaterial für die anschließenden Analysen und den Spritzgießprozess zu gewährleisten, wurde für jede Rezepturvariation etwa 2 kg Kautschukmischung herge-

stellt. Vor den Analysen und der Weiterverarbeitung dieser Compounds wurden die Mischungsfelle mindestens 24 Stunden unter Umgebungsbedingungen staubgeschützt gelagert.

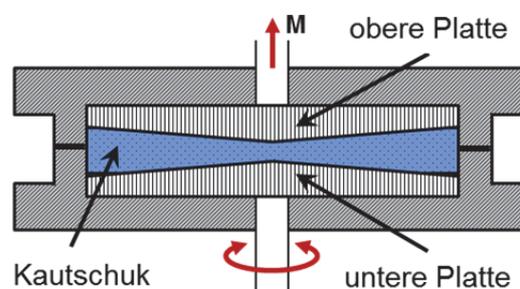
## 3.2 Untersuchungsmethoden

### 3.2.1 Mischungscharakterisierung

#### 3.2.1.1 Vulkametrie

Das grundlegende Ziel der Untersuchungen war die Beschreibung der Korrelation des jeweiligen Haftverhaltens mit den entsprechenden Mischungs- und Vernetzungseigenschaften der Kautschukcompounds unter Berücksichtigung der Prozessbedingungen. Damit sollte die Aufklärung von Haftmechanismen ermöglicht werden. Die Eigenschaften der jeweils verwendeten Kautschukmischungen, insbesondere die Vernetzungskinetik, Entmischungsphänomene oder Oberflächenspannungen werden entscheidend durch die Mischungsrezeptur vorgegeben.

Zur Bestimmung des Vulkanisationsverlaufs und der Vernetzungskinetik der jeweiligen Kautschukmischungen wurde von jedem Compound eine Vulkameterkurve bei entsprechender Vulkanisationstemperatur aufgenommen. Verwendet wurde das rotorlose Schwingungsrheometer Monsanto MDR 2000 E. Für die Messung wird die jeweilige Mischungsprobe in eine von direkt-beheizten Matrizen gebildete Kammer eingeschlossen. Die untere Matrize bewegt sich oszillierend mit konstanter Frequenz und Amplitude, die obere Matrize misst die, durch den Verformungswiderstand der Probe hervorgerufene Kraft als Gegendrehmoment.



**Bild 3-5:** Schematischer Aufbau der Prüfkammer eines Schwingungsrheometers

Die auf diese Weise erhaltene Vernetzungsisotherme charakterisiert den zeitlichen Verlauf der Vernetzungsreaktion in der Probe [173]. Die registrierte Drehmomentdifferenz zu einem bestimmten Zeitpunkt beschreibt dabei näherungsweise die Vernetzungsdichte. Grundlage hierfür ist die statistische Theorie der Gummielastizität, die die direkte Proportionalität zwischen Schubmodul  $G$  und Vernetzungsdichte  $\nu$  über die Temperatur  $T$  und die allgemeine Gaskonstante  $R$  beschreibt [174].

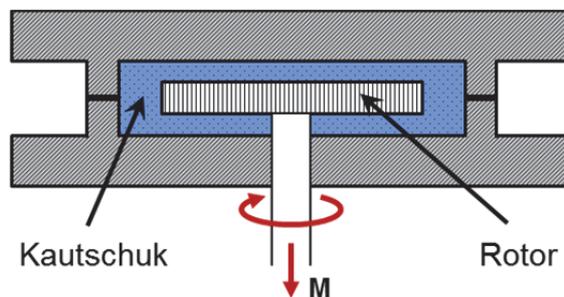
$$G \approx \nu \cdot R \cdot T \quad (3.1)$$

Der Schubmodul ist eine Materialkonstante und gibt Auskunft über die lineare elastische Verformung eines Materials infolge einer Schubspannung. Für den anschließenden Spritzgießprozess dient die Vulkametermessung der Ermittlung der Zeit, die die Kautschukmischungen im Spritzgießwerkzeug benötigen, um vollständig auszuwulkanisieren. Die eingestellte Vulkanisationstemperatur entspricht dabei der Werkzeugtemperatur. Neben der Drehmomentdifferenz

und der Vulkanisationszeit wurden mittels der Vulkametrie zusätzliche Kennwerte zur Reaktionskinetik erhalten, die eine genauere Charakterisierung des Vernetzungsverhaltens der Kautschukmischungen ermöglichen. Dazu zählen u.a. die Inkubationszeit  $t_i$ , die Reaktionsordnung  $n$  und die Umsatzgeschwindigkeitskonstante  $k$ . Für ausgewählte Kautschukmischungen wurden darüber hinaus Vernetzungsisotherme bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

### 3.2.1.2 Mooney-Viskosität

Kapitel 2.2 beschreibt die denkbaren Verbindungsmechanismen zur Haftungserzeugung zwischen Thermoplasten und Elastomeren. Als Grundvoraussetzung wird dabei eine ausreichende Benetzung der ersten Komponente durch die zweite, in diesem Fall durch den Kautschuk, genannt, um die für alle Haftmechanismen notwendige Annäherung der Moleküle beider Materialien zu gewährleisten. Die Benetzung des Thermoplast durch den Kautschuk ist u.a. abhängig vom Fließverhalten der Kautschukmischung und damit von ihrer Viskosität. Zur Untersuchung dieser Materialeigenschaft wurde von allen Kautschukmischungen die Mooney-Viskosität bestimmt. Für diese Messungen wurde das Scherscheiben-Viskosimeter MV 2000 E der Firma Alpha Technologies verwendet. Dieses Viskosimeter nach Mooney hat eine in der Temperatur geregelte Prüfkammer. Im flachen, zylindrischen Innenraum dieser Kammer dreht sich ein Rotor mit flacher und zylindrischer Scherscheibe. Wird die Mischungsprobe in die Kammer eingelegt und die Messung gestartet, so entsteht an der Rotorwelle ein Drehmoment. Die Mooney-Viskosität der Probe ergibt sich nach der zeitlichen Änderung des, in Mooney-Einheiten gemessenen Drehmoments. Bild 3-6 zeigt den schematischen Aufbau der Prüfkammer eines Scherscheiben-Viskosimeters. Im Gegensatz zum Vulkameter wird die Probe bei der Messung der Mooney-Viskosität nur entsprechend temperiert, jedoch nicht vernetzt.

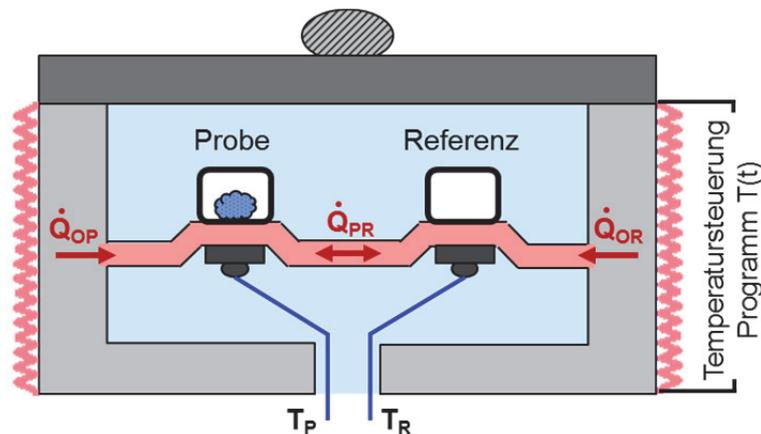


**Bild 3-6:** Schematischer Aufbau der Prüfkammer eines Mooney-Viskosimeters

Geprüft wurde nach DIN 53523 mit einem großen Rotor und den standardisierten Parametern von 100°C Kammertemperatur bei einem Vorheizintervall von einer Minute und einem Messintervall von vier Minuten (ML1+4 bei 100°C). Die Messung derjenigen Kautschukmischungen, die eine Peroxid-Coaktivator-Kombination von TMCH mit TMPT beinhalteten, lieferten keine korrekten Ergebnisse. Bei der Messtemperatur von 100°C hatte vermutlich die Entstehung erster weniger TMCH-Radikale eine Homopolymerisation des TMPT verursacht, wodurch nach einem Viskositätsminimum ein erneuter Anstieg zu beobachten war. Die somit erhaltenen Werte für die Mooney-Viskosität dieser Mischungen sind deshalb nicht vergleichbar.

### 3.2.1.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Mit der DSC können endotherme und exotherme Phasenumwandlungen von Polymeren, z.B. der Glasübergang oder die Schmelz- und Kristallisationsbereiche, sowie chemische Reaktionen im Probenmaterial, wie beispielsweise der exotherme Peroxidzerfall, detektiert werden. Für die DSC Untersuchungen in dieser Arbeit wurde eine Wärmestrom-DSC 2920CE der Firma TA Instruments eingesetzt. Bei dieser Methode befinden sich Probe und Referenz (Luft) in wärmeleitenden Aluminiumtiegel in einem Ofenraum, jeweils auf einer Messscheibe mit darunter befindlichem Temperaturfühler. Wird der Ofen erhitzt, so fließt die Wärme durch die Probe und die Referenz in die Scheibe und wird dort mittels der Fühler abgenommen. Sind Probe und Referenz bezüglich der Temperatur gleich, fließen gleich große Wärmeströme durch die Scheibe, die Wärmestromdifferenz ist damit gleich null. Findet während der Messung eine endotherme oder exotherme Umwandlung oder Reaktion in der Probe statt, entsteht eine Differenz im Wärmestrom, welche proportional zur Temperaturdifferenz ist. Diese Wärmestromdifferenz wird aufgezeichnet und mit einer entsprechenden Software ausgewertet. Bild 3-7 verdeutlicht dieses Messprinzip.



**Bild 3-7:** Schematisches Messprinzip der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie

In dieser Arbeit ist die DSC als Analysemethode für zwei Untersuchungsbereiche eingesetzt worden. Zum einen wurden Kristallisationsgraduntersuchungen an den spritzgegossenen PA6.6 Platten durchgeführt. Wie Kapitel 2.2.1.4 beschreibt, erfolgt die Haftung zwischen Polymeren u.a. über eine Interdiffusion der Polymerketten. Aufgrund des strukturellen Aufbaus von kristallinen Polymerbereichen ist dort keine Interdiffusion möglich, diese findet ausschließlich in den amorphen Bereichen statt. Da die Werkzeugtemperatur beim Spritzgießen und damit die Abkühlgeschwindigkeit des teilkristallinen PA6.6 einen starken Einfluss auf den Kristallisationsgrad besitzt [32], wurde mittels der DSC der, beim Spritzgießen des PA6.6 mit unterschiedlichen Werkzeugtemperaturen resultierende Kristallisationsgrad im Oberflächen- und späteren Kontaktflächenbereich ermittelt. Hierfür wurden in der 2K-Spritzgießmaschine nur die PA6.6 Platten bei Werkzeugtemperaturen von 80°C bis 160°C bei einer konstanten Abkühlzeit von 30 s gespritzt, ohne anschließend noch einen Kautschuk aufzuspritzen. Der Einspritzprozess erfolgte bei konstanten Einspritz- und Nachdruckparametern, wie sie im Weiteren beschrieben werden. Nach der Entformung wurden die Platten direkt in flüssigem Stickstoff schockgekühlt, um eine Nachkristallisation zu unterdrücken. Mit Hilfe einer Lochstanze wurde anschließend in der Mitte des Haftflächenbereichs eine zylinderförmige Probe ausgestanzt, von dieser mit einer Rasierklinge die Plattenoberfläche abgetrennt und als DSC Probe von etwa 10 mg in hermetischen Aluminium-Tiegeln präpariert. Für diese Kristallisationsmessungen wurde ein Temperaturpro-

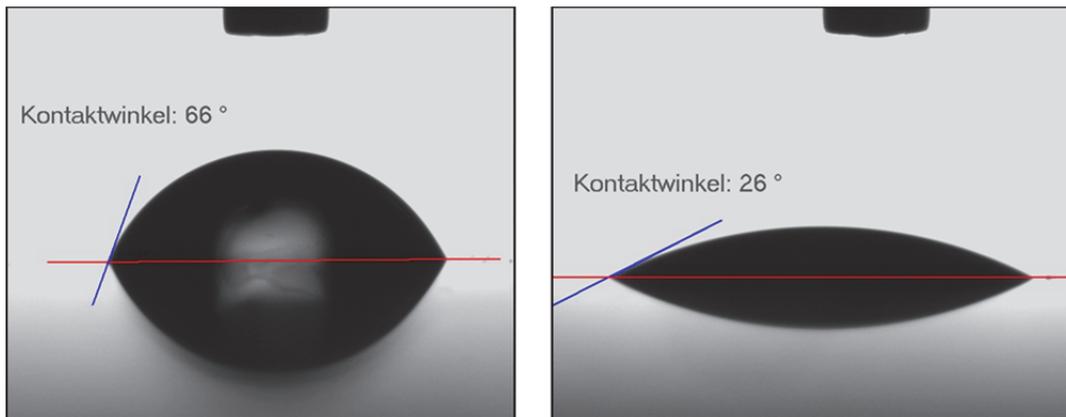
gramm gewählt, welches den Ofen von 50°C auf 300°C mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt hat. Mittels der auf diese Weise gemessenen Schmelzenthalpien  $\Delta H_m$  und der spezifischen Schmelzenthalpie  $\Delta H_m^0$  von 100% kristallinem PA6.6 von 255 J/g [175] wurde anschließend unter Berücksichtigung des Glasfasergehaltes von 30 Gew.% der jeweilige Kristallisationsgrad K nach folgender Formel berechnet.

$$K = \Delta H_m / \Delta H_m^0 * 100\% \quad (3.2)$$

Neben der Bestimmung des Kristallisationsgrades der PA6.6 Plattenoberfläche wurde die DSC als Analysemethode für die Charakterisierung der chemischen Vernetzungsreaktionen im Kautschuk eingesetzt. Sowohl der peroxidische Zerfall in Radikale als auch die Homopolymerisation der Coaktivatoren sind exotherme Reaktionen, diese wurden mittels der DSC auf Reaktionsenthalpien, Reaktionsverläufe und die zugehörigen Temperaturbereiche untersucht. Dazu wurden sowohl die Peroxide und Coaktivatoren als reine Substanzen und jeweils Gemische daraus im Verhältnis 1:1 gemessen, als auch alle fertiggemischten und unvernetzten Kautschukmischungen. Von den Reinsubstanzen, die in flüssiger Form vorlagen, sowie von den Kautschukmischungen wurden jeweils etwa 10 mg als Probe in die hermetischen Aluminium-Tiegel gegeben, von den 1:1 Lösungen aus Peroxid und Coaktivator etwa 20 mg. Als Temperaturprogramm wurde auch für diese Messungen eine Aufheizrate von 10 K/min im Temperaturbereich von 50°C bis 300°C verwendet.

#### 3.2.1.4 Kontaktwinkelmessung

Die durch eine ausreichende Benetzung erzielte Annäherung der Moleküle beider Komponenten bis in die Reichweite der zwischenmolekularen Wechselwirkungen ist für die Verbundbildung von grundlegender Bedeutung. Die thermodynamische Theorie beschreibt das Benetzungsverhalten einer Oberfläche durch eine fließfähige Komponente basierend auf Oberflächen- und Grenzflächenspannungen. Ermittelt werden diese mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen, die entsprechenden Berechnungsgrundlagen dazu sind in Kapitel 2.2.1 näher erläutert. Eine Annäherung der Oberflächenspannungen der Komponenten ergibt zwischen den Werkstoffen eine sinkende Grenzflächenspannung, die eine Verbesserung des Haftverhaltens erwarten lässt. Zur Bestimmung des Einflusses der Rezepturbestandteile auf die Oberflächenspannung der Kautschukmischung und damit auf die Verbundhaftung wurden Kontaktwinkelmessungen am PA6.6 sowie an ausgewählten unvernetzten Kautschuk-Compounds durchgeführt. Die Messungen am PA6.6 erfolgten an den spritzgegossenen Platten. Zur Erzeugung der für die Messung erforderlichen sehr glatten Oberfläche waren die Kautschukmischungen zuvor zwischen zwei polierten Pressplatten zu 2 mm dicken, unvernetzten Plättchen gepresst worden. Der Pressvorgang wurde in einer elektrisch beheizten Vulkanisationspresse WLP63/3,5/3 von Wickert & Söhne über 12 Stunden bei einem Pressdruck von 200 bar und einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Für die anschließende Messung der Oberflächenspannungen des PA6.6 und der Kautschukmischungen wurde das Kontaktwinkelmessgerät OCA 20 der Firma Dataphysics verwendet. Die über einen Dosimaten erzeugten Tropfen werden über eine Kapillare auf die zu messende Oberfläche gebracht. Das resultierende Bild des Tropfens auf der Substratoberfläche wird über eine Kamera detektiert und digitalisiert. Im nächsten Schritt wird über eine Tropfenprofilanalysesoftware der Firma Dataphysics die Tropfengeometrie bestimmt und die beiden Randwinkel über, auf das Tropfenprofil angepasste Kreistangenten ermittelt. Das folgende Bild 3-8 verdeutlicht dieses Vorgehen an Praxisbeispielen.



**Bild 3-8:** Tropfenprofile und angepasste Kreistangenten bei der Kontaktwinkelmessung

Zur Ermittlung der polaren und dispersen Oberflächenspannungsanteile ist die Verwendung von mindestens zwei Fluiden mit bekannten polaren und dispersen Anteilen der Oberflächenspannung notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jeweils drei Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Polaritäten eingesetzt, Wasser, Ethylenglykol und Diiodmethan. Die Berechnung der Oberflächenspannung erfolgte durch die Analysesoftware nach dem in Kapitel 2.2.1 aufgeführten Ansatz nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK).

### 3.2.1.5 Scherung im Hochdruckkapillarviskosimeter

Rezepturbestandteile von Kautschukmischungen zeigen aufgrund ihrer chemischen Struktur und dem damit verbundenen polaren oder unpolaren Charakter ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten in verschiedenen Kautschukmischungen. Schlechte Löslichkeiten von Stoffen äußern sich in unerwünschten Ausblühungen auf der Oberfläche oder in einer inhomogenen Verteilung in der Mischung, die sich auf das Eigenschaftsbild des späteren Vulkanisats auswirken [27]. Kapitel 2.2.2.2 beschreibt für Coaktivatoren die daraus resultierende Bildung von Coaktivator-Domänen innerhalb der Polymermatrix. In weiteren Arbeiten werden Fließinstabilitäten von Kautschukmischungen auf eine Oberflächenanreicherung schlecht löslicher Rezepturbestandteile zurückgeführt, die möglicherweise durch eine Entmischung unter Scherbeanspruchung verursacht wird [176, 177].

Für die Erzeugung einer Thermoplast-Elastomer-Verbundhaftung durch eine peroxidisch aktivierte Covulkanisation nach Bild 2-12 ist es zwingend erforderlich, dass eine ausreichende Anzahl von Peroxid- und/oder Coaktivator-Molekülen direkt nach dem Einspritzen des Kautschuks in der Grenzfläche zwischen Thermoplast und Kautschuk vorliegt. Eine spätere Diffusion dieser Moleküle aus dem Kautschuk in die Kontaktfläche ist mit einsetzender Vernetzungsreaktion nur noch begrenzt möglich. Das Vorliegen einer Oberflächenanreicherung von Peroxid und Coaktivator durch eine Entmischung während des Einspritzvorgangs wurde deshalb untersucht. Die Simulation des Einspritzens und der damit verbundenen Scherung des Materials wurde durch die Verwendung eines Hochdruckkapillarviskosimeters (HKV) Rheograph 6000 der Firma Göttfert realisiert. Dieses diente in diesem Fall nur der definierten Scherung des Materials und nicht der Durchführung von Viskositätsmessungen. Als Düse wurde eine Schlitzkapillare mit den Maßen 1,2 x 18 x 96 mm eingesetzt, die für das Kautschuk-Spritzgießen typische Schergeschwindigkeit von  $10^3 \text{ s}^{-1}$  wurde entsprechend dieser Kapillare über die Stempelgeschwindigkeit geregelt. Die Materialvorratskammer und die Kapillare wurden analog zum Kautschukzylinder der

Spritzgießmaschine auf 80°C temperiert. Die für diese Untersuchungen eingesetzten Kautschukmischungen aus Polymer und Peroxid sowie Polymer, Peroxid und Coaktivator wurden jeweils in kleinen Würfeln in die Vorratskammer gefüllt, dort mit dem Stempel verdichtet und 10 Minuten vortemperiert. Nach Ablauf der 10 Minuten wurden die Mischungen vom Stempel programmgesteuert durch die Schlitzkapillare gepresst und in einem Behälter mit flüssigem Stickstoff aufgefangen. Damit wurden der Zustand des gescherten Materials eingefroren und weitere Diffusionsvorgänge größtenteils unterdrückt. Die erhaltenen Mischungsstränge wurden anschließend zerschnitten und mittels Infrarot-Spektroskopie (ATR-FTIR) jeweils die Oberfläche und das Stranginnere vergleichend auf den Peroxid- bzw. Coaktivator-Gehalt hin analysiert.

## 3.2.2 Vulkanisatuntersuchungen

### 3.2.2.1 Zugversuch

Zusätzlich zur vorher beschriebenen Mischungsanalytik wurden Untersuchungen an den Vulkanisaten ausgewählter Kautschukmischungen durchgeführt. Auf diese Weise sollte das, durch die peroxidische Vernetzung entstandene Netzwerk des Elastomers in Bezug auf die Mischungsrezeptur charakterisiert werden und Rückschlüsse auf die Haftwerte des jeweiligen Compounds am PA6.6 ermöglichen. Für alle nachfolgend aufgeführten Untersuchungen wurden die Vulkanisate der Kautschukmischungen nach der gleichen Methode hergestellt. In einer elektrisch beheizten Vulkanisationspresse WLP63/3,5/3 von Wickert & Söhne wurden die Mischungen zu 1 mm und 2 mm dicken Platten gepresst und auf die, im Vulkameter erhaltenen  $t_{90}$ -Zeiten plus eine Minute pro mm Plattendicke vulkanisiert. Der Pressvorgang erfolgte bei einem Pressdruck von 300 bar und bei Temperaturen von 150°C bei Verwendung von TMCH als Peroxid und bei 180°C bei Einsatz von DIPP.

Zur Bestimmung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens der Vulkanisate in Abhängigkeit von der Mischungsrezeptur wurden Zugversuche nach DIN 53504 durchgeführt. Dazu wurden je Material 5 Schulterzugstäbe der Größe S2 aus den gepressten 2 mm Vulkanisatplatten ausgestanzt und mit einer Universalprüfmaschine Zwick Z010 bei Normklima nach DIN EN ISO 139 (23°C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) geprüft. Nach dem Anfahren einer Vorkraft von 0,5 N wurden die Proben mit einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min bis zum Bruch belastet. Daraus wurden resultierend die Bruchspannungen  $\sigma_B$  und die Bruchdehnungen  $\varepsilon_B$ , in der Elastomerpraxis als Reißfestigkeiten und Reißdehnungen bezeichnet, erhalten.

### 3.2.2.2 Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) ermöglicht eine Beurteilung des temperaturabhängigen mechanischen Verhaltens von Polymeren bei geringer dynamischer Belastung. Ähnlich wie beim Zugversuch sollten über diese Messungen Rückschlüsse auf das, durch die peroxidische Vulkanisation entstandene Netzwerk erlangt werden. Von ausgewählten Materialien wurden dazu Streifenproben der Länge 60 mm und der Breite 10 mm aus den 2 mm dicken Vulkanisatplatten ausgestanzt und bei einer Einspannlänge von 30 mm in ein Messgerät Rheometrics RDA II eingesetzt. In einem Temperaturbereich von -70°C bis +80°C wurden diese Streifenproben bei einer Aufheizrate von 1 K/min in eine sinusförmige Torsionsschwingung mit der Frequenz 1 Hz und der Amplitude 1,4% versetzt und dabei der Speichermodul  $G'$ , der Verlustmodul

$G''$  sowie die Dämpfung in Form des Verlustfaktors ( $\tan \delta = G''/G'$ ) ermittelt. Die Ausprägung eines temperaturabhängigen Maximums von Verlustmodul und Verlustfaktor sowie der deutliche Abfall des Speichermoduls kennzeichnen den Glasübergang des Materials. Je nach Vernetzungsgrad des Elastomers und der Art der gebildeten Netzwerkstruktur findet sowohl eine geringe Verschiebung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  als auch eine Verschiebung der Werteneiveaus von  $G'$ ,  $G''$  und  $\tan \delta$  ober- und unterhalb von  $T_g$  statt.

### 3.2.2.3 Quellungs-/Diffusionsmessung

Für die Haftungserzeugung zwischen der Thermoplast- und der Elastomerkomponente durch die zuvor dargestellte peroxidisch aktivierte Covulkanisation ist eine ausreichende Anzahl von Peroxid- und/oder Coaktivator-Molekülen in der Grenzfläche zwischen den Komponenten erforderlich. Für die, in Kapitel 3.2.1.5 beschriebene löslichkeitsbedingte Oberflächenanreicherung dieser Stoffe während des Spritzvorgangs sind Diffusionsprozesse in der Kautschukmischung unumgänglich. Eine spätere Diffusion dieser noch reaktiven Moleküle aus dem Kautschuk in die Kontaktfläche ist bedingt durch die fortschreitende Abreaktion von Peroxid und Coaktivator sowie den steigenden Vernetzungsgrad nur noch begrenzt möglich. Die Geschwindigkeit der Wanderung von Molekülen, in diesem Fall Peroxid und/oder Coaktivator, in einer Kautschukmischung ist abhängig von der Struktur und Größe der diffundierenden Moleküle, von der Struktur, dem Molekulargewicht und dem Vernetzungsgrad des Polymers sowie von den Wechselwirkungen zwischen den wandernden Teilchen mit der Polymermatrix oder anderen Rezepturbestandteilen [178 - 180]. Beschrieben wird das Diffusionsverhalten von Stoffen durch den Diffusionskoeffizienten  $D$ , bei Polymeren kann dieser u.a. aus der zeitlichen Einstellung von Quellungen erhalten werden. Zur Bestimmung des Einflusses des Diffusionsverhaltens der unterschiedlichen Peroxide und Coaktivatoren auf eine denkbare Oberflächenanreicherung und damit auf das Haftverhalten wurden deshalb die Diffusionskoeffizienten der Peroxide und Coaktivatoren im HNBR 1 ermittelt. Dazu wurden aus den 1 mm Vulkanisatplatten der Rezeptur HNBR 1 + 4 phr DIPP für jeden der 4 zu messenden Stoffe (TMCH, DIPP, TMPT, TAIC) für eine Mittelwertbildung jeweils 3 runde Plättchen mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt. Diese wurden bei Raumtemperatur über 24 Stunden in Tetrahydrofuran (THF) auf einem Rüttler extrahiert, um die niedermolekularen Zerfallsprodukte der peroxidischen Vernetzung aus dem Elastomer zu entfernen. Nach einer Rücktrocknung dieser Plättchen bis zur Gewichtskonstanz (2 Stunden bei 70°C) wurde von allen Plättchen jeweils die Dicke  $d_0$  und das Gewicht  $m_0$  bestimmt. Für die Quellungsmessungen wurden die jeweils 3 Plättchen mit dem jeweiligen Quellungsmedium in eine verschließbare Weithalsgewindflasche gegeben und auf einem Rüttler im Wärmeschrank bei 50°C gequollen. Als Quellungsmedien wurden TMCH, DIPP, TMPT und TAIC, verwendet, jeweils in reiner und bei 50°C flüssiger Form. Über einen Zeitraum von 40 Tagen wurden die gequollenen Plättchen dann bis zur Gleichgewichtsquellung  $Q_\infty$  wiederholt gewogen, am ersten Tag im Abstand von 2 Stunden, am zweiten Tag im Abstand von 4 Stunden, danach erst täglich, dann wöchentlich. Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten wird nur der Bereich der Messungen benötigt, in dem der Quellgrad  $Q(t)$  annähernd linear ansteigt. In der Regel ist das bei  $Q(t) / Q_\infty < 0,6$  der Fall. In diesem Bereich liefert eine Auftragung von

$$\left(\frac{Q(t)}{Q_\infty}\right)^2 = D * \frac{t}{d_0^2} \quad (3.3)$$

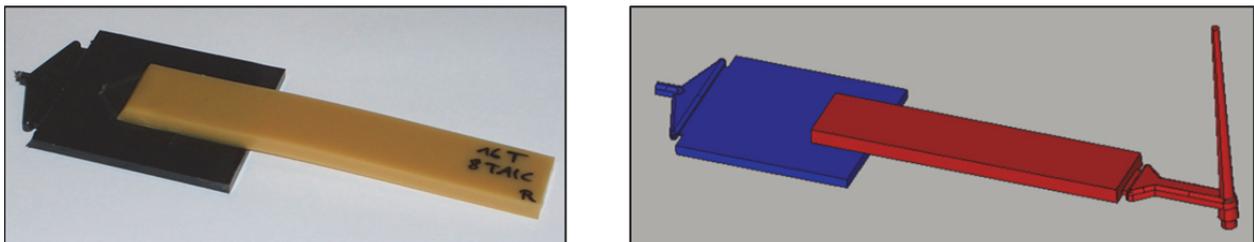
aus der Steigung der Geraden den Diffusionskoeffizienten [178]. Dafür ist es erforderlich, den Quellungsverlauf als Funktion von  $t/d_0^2$  zu betrachten. Diese erhaltenen Diffusionskoeffizienten sollen einen Vergleich des Diffusionsverhaltens der beiden Peroxide und Coaktivatoren ermöglichen, um mögliche Haftungsunterschiede zu erklären.

### 3.2.2.4 Extraktion

Die peroxidisch aktivierte Covulkanisation von Thermoplast und Elastomer beim Verbundspritzgießen findet bei Einsatz eines Coaktivators voraussichtlich analog zu dem, in Bild 2-17 und Bild 2-19 dargestellten Mechanismus über die Grenzfläche hinaus zum Thermoplast statt. Für eine entsprechend effektive Anbindung von Thermoplast und Elastomer über ein Coaktivator-Molekül oder eine Coaktivator-Domäne ist neben der erforderlichen stabilen Bindung des Coaktivators an den Thermoplast auch zum Elastomer eine chemische Kopplung notwendig. Diese generelle Bindung des Coaktivators an das Elastomernetzwerk, auch bei höheren Coaktivator-Dosierungen, sollte durch Soxhlet-Extraktionen mit anschließender FT-IR-Analyse bestätigt werden. Hierzu wurden die 1 mm Vulkanisatplatten der Rezepturen unter Variation der Coaktivator-Anteile in ca. 1 x 1 x 1 mm große Würfel geschnitten und diese über 16 Stunden im Soxhlet mit Dichlormethan extrahiert. Im Anschluss wurden die Extrakte sowie die extrahierten Elastomer-Würfel mittels FT-IR-Spektroskopie auf das Vorliegen und den Anteil des jeweiligen Coaktivators untersucht.

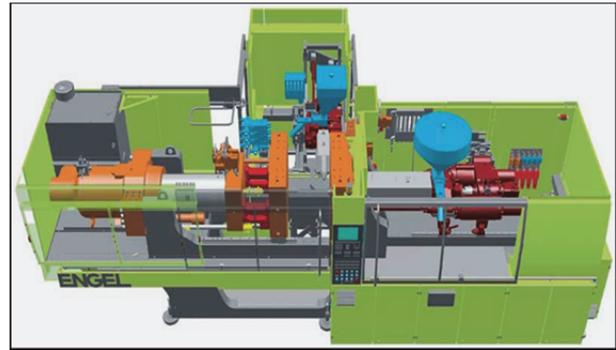
### 3.2.3 Zweikomponentenspritzgießen der Schälprüfkörper

Zur Prüfung der Verbundfestigkeit zwischen dem Thermoplast und dem Elastomer wurden Schälprüfkörper aus einer 70 x 60 x 4 mm PA6.6 Platte und einem 140 x 25 x 6 mm Elastomerstreifen der jeweiligen Kautschukmischung spritzgegossen, wie er in Bild 3-9 dargestellt ist.



**Bild 3-9:** 2K-Schälprüfkörper; links Praxisprüfkörper, rechts technische Darstellung mit Anguss

Die Größe der Kontaktfläche zwischen den Komponenten beträgt 45 x 25 mm. Für die Schälprüfungen wurden von jeder Materialkombination jeweils 5 Prüfkörper produziert, für analytische Untersuchungen an den Prüfkörpern wurden gegebenenfalls weitere gefertigt. Die Herstellung der Verbundprüfkörper erfolgte auf einer 2-Komponentenspritzgießmaschine ENGEL Combimelt Victory 200H/200L/80 mit einer Schließkraft von 80 t und einem vertikalen 180° Drehtischwerkzeug. Die Maschine besitzt eine holmlose Bauweise, die beiden Spritzgießaggregate befinden sich in L-Stellung. Bild 3-10 zeigt diese Maschine im Original und schematisch.



**Bild 3-10:** 2-Komponentenspritzgießmaschine ENGEL Combimelt Victory 200H/200L/80 [41]

Untersuchungen eines Industrieprojektes hatten gezeigt, dass die Methode zur Herstellung der Prüfkörper, im einstufigen oder zweistufigen Prozess, nur einen minimalen Einfluss auf das Haftungsniveau und die Haftungstendenzen unter Prozess- und Rezepturvariation besitzt, einen höheren Einfluss allerdings auf die Reproduzierbarkeit. Im einstufigen Prozess gefertigte Verbundprüfkörper zeigten bei verschiedenen Variationsstufen durchschnittlich etwa 5% höhere Haftwerte als zweistufig produzierte Probekörper, dagegen aber eine um etwa 17% erhöhte Standardabweichung. Dieses Verhalten war vermutlich auf die, beim einstufigen Prozess längeren Standzeiten des PA6.6 im heißen Plastifizierzylinder infolge der langen Vulkanisationszeiten des Kautschuks im Werkzeug zurückzuführen. Daraus resultierte möglicherweise ein beginnender thermischer Abbau des PA6.6 im Spritzaggregat, der sich zudem in Form von Rauchaustritt aus der Zylinderdüse äußerte. Um für die Haftungsuntersuchungen dieser Arbeit eine möglichst gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden aus dem zuvor genannten Grund die in Bild 3-9 gezeigten Schälprüfkörper komplett im zweistufigen Prozess hergestellt. Bei der Variation der Vulkanisationstemperatur im Werkzeug wurde dadurch zudem der Einfluss der Werkzeugtemperatur auf das ebenfalls untersuchte Kristallisationsverhalten des PA6.6 sowie dessen Oberflächenrauheit ausgeschlossen.

Das Granulat des PA6.6 wurde aufgrund seiner Hydrophilie vor der Verarbeitung 6 bis 8 Stunden im Trockenlufttrockner bei 80°C getrocknet. Danach wurden daraus alle, für die anschließenden Spritzgießvariationen des jeweiligen Tages benötigten PA6.6 Platten unter Verwendung folgender Maschinenparameter spritzgegossen:

Werkzeugtemperatur:	140°C (alle Temperierzonen)
Zylindertemperatur:	280/285/290/290/285°C (5 Zonen)
Einspritzgeschwindigkeit:	20 cm <sup>3</sup> /s
Nachdruckhöhe:	550 bar
Nachdruckdauer:	20 s
Gesamtkühlzeit:	20 s Nachdruck + 10 s

Diese Platten wurden aus der Spritzgießmaschine entformt und für die darauf folgende Weiterverarbeitung staubgeschützt gelagert. Vor dem Aufspritzen des Kautschuks wurden die Platten dann für 15 Minuten in einen direkt an der Spritzgießmaschine stehenden Wärmeschrank gelegt und auf die jeweilige Vulkanisationstemperatur vorgewärmt. Nach dieser Vortemperierung wurden die PA6.6 Platten wieder in das Werkzeug der Spritzgießmaschine eingelegt und nach dem Schließen der Form direkt der Kautschuk aufgespritzt und ausvulkanisiert. Dazu wurden folgende Maschinenparameter verwendet:

Werkzeugtemperatur:	TMCH: 150°C, DIPP: 180°C, für Untersuchungen zur Variation der Vulkanisationstemperatur 130°C bis 200°C
Zylindertemperatur:	80°C
Einspritzgeschwindigkeit:	7 cm <sup>3</sup> /s
Nachdruckhöhe:	300 bar, für Untersuchungen zur Variation der Nachdruckhöhe 0 bar bis 400 bar
Nachdruckdauer:	90 s, für Untersuchungen zur Variation der Nachdruckdauer 0 s bis 180 s
Vulkanisationszeit:	t <sub>90</sub> -Zeit der jeweiligen Kautschukmischung + 3 min

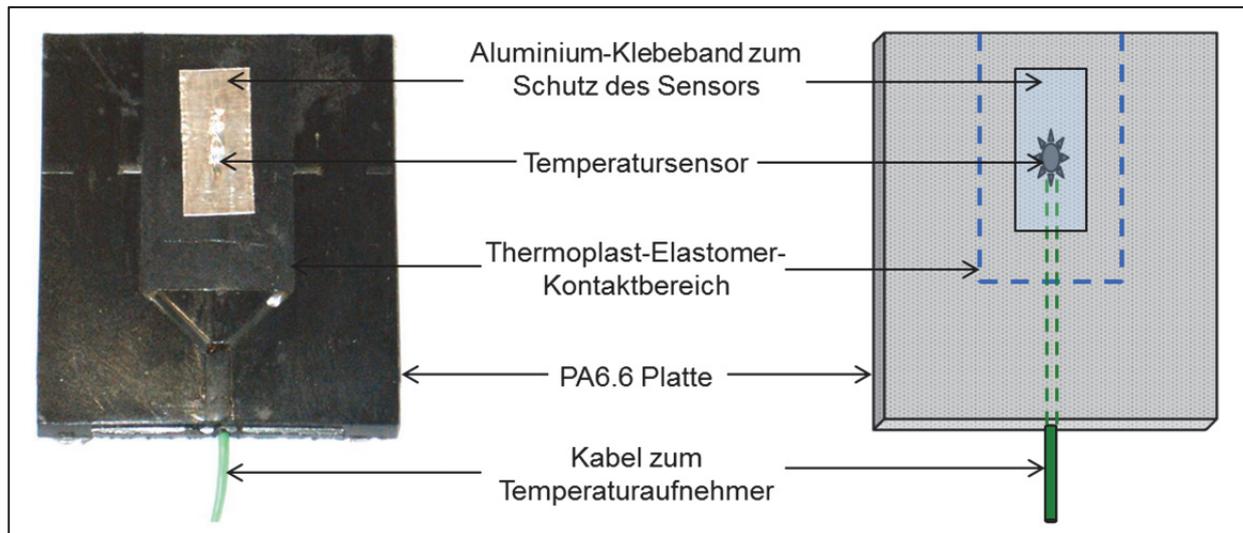
Nach Ablauf der vorgegebenen Vulkanisationszeit wurde die Form wieder geöffnet und der Verbundprüfkörper, wie er in Bild 3-9 zu sehen ist, ausgeworfen. Die Abkühlung der Prüfkörper für die spätere Schälprüfung und für mikroskopische Analysen erfolgte bei Umgebungsbedingungen, für infrarotspektroskopische Oberflächenuntersuchungen wurde jeweils ein Prüfkörper ausgewählter Kautschukmischungen in flüssigem Stickstoff schockgefroren und bis zur späteren FT-IR-Messung bei -18°C verwahrt. Auf diese Weise wurde der Zustand des spritzgegossenen und vernetzten Kautschuks eingefroren, um damit mögliche weitere Diffusionsvorgänge größtenteils zu unterdrücken.

### 3.2.4 Grenzflächentemperaturmessung

Für alle, bei diesen Materialkombinationen denkbaren Haftmechanismen, sowohl bei Interdiffusionsvorgängen als auch bei einer chemischen Bindung, spielt die Temperaturentwicklung direkt in der Grenzfläche zwischen Thermoplast und Elastomer nach dem Aufeinanderpritzen der Materialien eine entscheidende Rolle. Während generell durch höhere Temperaturen Diffusionsvorgänge begünstigt werden und damit ein Anstieg der Haftfestigkeit zu erwarten ist, bewirkt die höhere Temperatur gleichzeitig auch eine schnellere Vernetzung der Kautschukmischung und verhindert somit größtenteils weitere haftungsfördernde Molekülbewegungen. Der Energie- und damit Temperatureintrag in die Materialien erfolgt zuerst über die Plastifizierzylinder, dann über die Scherung während des Einspritzvorgangs und letztendlich über die temperierten Werkzeugwände. Die Sensorik der Spritzgießmaschine erlaubt zwar eine Messung der Werkzeugwandtemperaturen, eine maschinenseitige Messung der Temperatur direkt in der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien ist allerdings bedingt durch die Prüfkörpergeometrie nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine Vorrichtung entwickelt, die während eines gesamten Spritzgießzyklus der Kautschukkomponente die Temperatur in der Kontaktfläche misst und aufzeichnet. Dazu wurde auf der Rückseite einer spritzgegossenen PA6.6 Platte in einem eingefrästen Kanal das Kabel eines NiCr-Thermodrahtes verlegt und die Messspitze durch eine kleine Bohrung in der Platte an die Oberfläche in die Mitte des späteren Kontaktbereichs geführt. Mittels eine hochwärmeleitfähigen Aluminium-Klebebandes musste der Sensor zusätzlich vor dem einspritzenden Kautschuk und den hohen Forminnendrücker geschützt werden. Bild 3-11 verdeutlicht diesen Aufbau zur Grenzflächentemperaturmessung.

Nach einer stabilen Fixierung von Messsensor und Kabel wurde dieser messtechnisch modifizierte PA6.6 Vorspritzling in die Spritzgießmaschine eingelegt und das Kabel seitlich aus dem Werkzeug herausgeführt und an einen Temperaturlaufnehmer und Datenlogger Almemo 2690-8 angeschlossen. Anschließend wurde die Platte inklusive Thermosensor bis auf die jeweilige

Vulkanisationstemperatur aufgeheizt und der Kautschukspritzgießzyklus unter Messung der Grenzflächentemperatur gestartet.



**Bild 3-11:** Experimentelle Vorrichtung zur Grenzflächentemperaturmessung

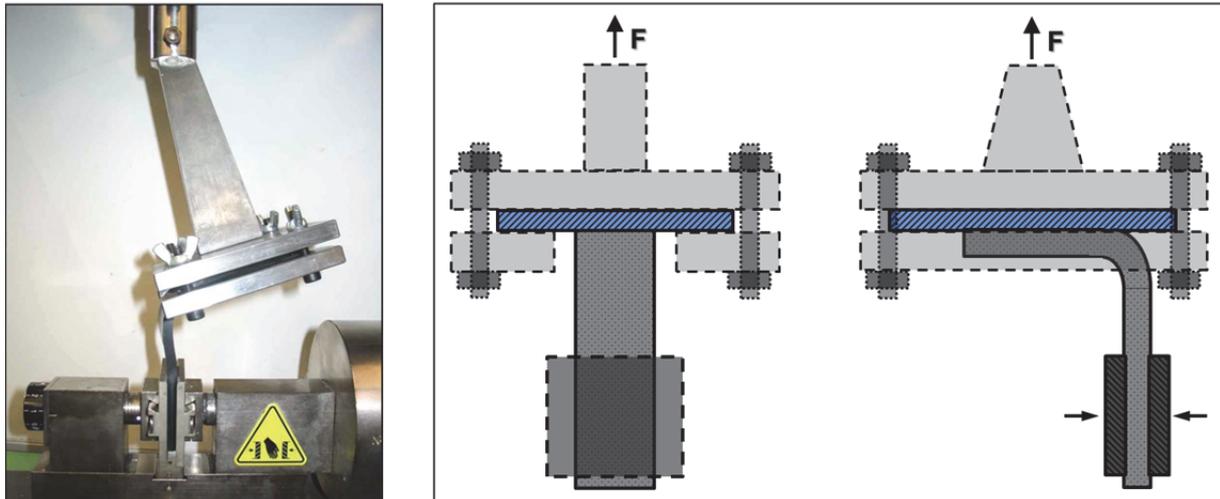
Als Kautschukkomponenten wurden für diese Untersuchungen die beiden Grundmischungen HNBR 1 + 4 phr DIPP und HNBR 1 + 12 phr TMCH verwendet, die Messungen wurden bei verschiedenen Werkzeug- bzw. Vulkanisationstemperaturen durchgeführt. Diese gemessenen Temperaturverläufe ermöglichten mit Hilfe der zugehörigen Vulkameterdaten die Berechnung des zeit- und temperaturabhängigen Peroxidumsatzes, welcher durch die resultierende Vernetzung das diffusionsbedingte Haftverhalten beeinflusst.

### 3.2.5 Schälprüfkörperuntersuchungen

#### 3.2.5.1 Schälprüfung

Neben den zuvor beschriebenen Mischungsanalysen und Vulkanisatuntersuchungen wurden auch die in Bild 3-9 dargestellten Schälprüfkörper durch verschiedene Methoden charakterisiert. Damit sollten weitere Informationen in Bezug auf Haftmechanismen und prozess- und rezepturbedingte Haftenflüsse erhalten werden.

Zur Ermittlung der Haftfestigkeit der Materialkombinationen unter Variation von Mischungsrezeptur und Prozessparametern wurden die Verbundprüfkörper der Schälprüfung unterzogen. Dieses Prüfverfahren, welches bereits in Kapitel 2.3 beschrieben wurde, dient zur Bestimmung der Trennkraft von Elastomer-Thermoplast-Verbundprüfkörpern durch Schälbeanspruchung. Dabei wurden jeweils 5 Prüfkörper einer Serie nach einer Lagerungsdauer zwischen 24 und 48 Stunden nach Herstellung auf die maximale Haftfestigkeit geprüft. Die Durchführung der Schälprüfungen und die Ermittlung der Trennkraft erfolgte mittels einer Universalprüfmaschine Zwick Z010. Anders als beim Rollenschälversuch, wie er in Bild 2-20 rechts gezeigt ist, wird der Prüfkörper in diesem Fall während der Prüfung nicht über Rollen geführt, die Aufnahme der Thermoplastplatte wird durch eine spezielle, frei schwingbare Vorrichtung gewährleistet, wie sie in Bild 3-12 zu sehen ist. Unter einem Winkel von 90° bis 110° je nach Zugposition werden Thermoplast- und Elastomer auseinandergezogen und dabei die Kraft gemessen.



**Bild 3-12:** Prüfvorrichtung für den Schälversuch, links Originalbild, rechts Schemadarstellung

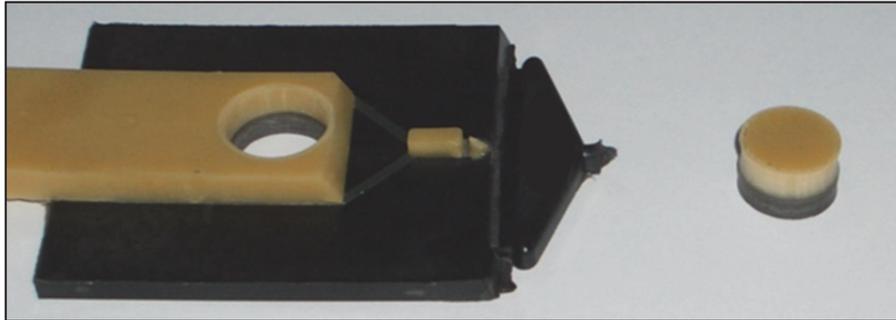
Wie in Kapitel 2.3 bereits erwähnt, unterliegt die Schälprüfung keiner Norm, deshalb wurden in Vorversuchen folgende Prüfparameter als geeignet ermittelt und für alle Versuche eingesetzt.

Vorkraft :                                0,3 N  
 Prüfgeschwindigkeit :                100 mm/min

Die Werte für die maximale Haftfestigkeit ergeben sich aus der während der Schälprüfung maximal gemessenen Kraft in N bezogen auf die Länge der Schällinie. Diese entspricht der Breite des Kautschukstreifens von 25 mm. Da alle Schälprüfungen dieser Arbeit mit diesen identischen Parametern durchgeführt wurden, ist ein quantitativer Vergleich der Werte untereinander möglich. Generell sind diese gemessenen Verbundfestigkeiten aber als rein technologische Werte zu betrachten, die sich auf genau dieses Prüfverfahren beziehen.

### 3.2.5.2 Quellungsuntersuchung

Die stärksten Haftmechanismen, die für die Materialkombination aus PA6.6 und HNBR denkbar sind, sind die Interdiffusion von Polymerketten oder Kettensegmenten sowie die peroxidisch aktivierte chemische Covulkanisation über die Grenzfläche. Welcher dieser Mechanismen tatsächlich vorliegt oder ob eine Überlagerung von Interdiffusion und chemischer Bindung stattfindet, sollte durch eine Quellungsuntersuchung ermittelt werden. Dazu wurde HNBR6 (4% RDB) zum einen mit einem Peroxid-Coaktivator-System (4 phr DIPP, 8 phr TAIC, 2 phr CDPA) und zum anderen mit einem beschleunigten Schwefelsystem (1,5 phr Schwefel, 1,5 phr ZBEC, 0,6 phr ZDCD, 0,6 phr MBT, 0,6 phr CBS) auf eine annähernd gleiche Vernetzungsdichte gebracht. Aus diesen beiden Mischungen wurden jeweils 3 Schälprüfkörper mit PA6.6 spritzgegossen. Alle Prüfkörper konnten komplett aus der Spritzgießmaschine entformt werden, es hatte sich folglich bei beiden Kombinationen eine Verbundhaftung von unbekannter Höhe und Qualität ausgebildet. Nach 72 Stunden Lagerung bei Umgebungsbedingungen wurden aus diesen Prüfkörpern mit einer 18 mm Lochstanze im vorderen Bereich der Kontaktzone zweikomponentige Zylinderproben ausgestanzt. Bild 3-13 verdeutlicht das Vorgehen bei der Probennahme.



**Bild 3-13:** Ausstanzen zweikomponentiger Zylinderproben für Quellungsuntersuchungen

Diese Proben aus jeweils PA6.6 und HNBR wurden anschließend bei Raumtemperatur über 24 Stunden in THF auf einem Rüttler gequollen, um die Haltbarkeit der Verbundhaftung zu untersuchen und damit eine Aussage über den Haftmechanismus zu erhalten.

### 3.2.5.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Oberflächenanreicherung schlecht löslicher Rezepturbestandteile durch eine Entmischung unter Scherbeanspruchung wurde in Kapitel 3.2.1.5 bereits beschrieben. Da sich für die Erzeugung einer Thermoplast-Elastomer-Verbundhaftung durch eine chemische Covulkanisation eine solche Anreicherung von Peroxid- und/oder Coaktivator-Molekülen in der Grenzfläche vermutlich haftungsfördernd auswirkt bzw. sogar notwendig sein könnte, wurde dieses Phänomen unter Verwendung der ATR-FTIR Methode (Fourier-Transformations-Infrarot Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflektion) untersucht. An geschertem Material wurden dabei jeweils die Probenoberfläche und das Probeninnere vergleichend auf den Peroxid- bzw. Coaktivator-Gehalt hin analysiert. Als Proben wurden die eingefrorenen Compounds der bereits erläuterten HKV-Scherung sowie die ebenfalls eingefrorenen Schälprüfkörper verwendet. Erst direkt vor der Messung wurden die jeweiligen Proben aufgetaut und so geschnitten, dass das Probeninnere für die ATR-FTIR Messung zugänglich war. Die jeweils zu charakterisierende Oberfläche oder das Probeninnere wurde dann auf einen Diamant-ATR-Kristall gepresst und die IR-Messung gestartet. Dabei wird der Infrarotstrahl des FT-IR-Spektrometers durch die Stirnseite des Kristalls auf die Probenoberfläche geführt, dieser dringt wenige  $\mu\text{m}$  in die Oberfläche der Probe ein und regt dort Atomgruppierungen zu Schwingungen an. Vom reflektierten, abgeschwächten Strahl lässt sich dann, entsprechend der von Molekülen und Atomgruppierungen aufgenommenen Energie, ein Absorptionsspektrum registrieren. Dieses ist durch Banden-Signale gekennzeichnet, die in Lage und Intensität für bestimmte Atomgruppierungen charakteristisch sind. Für diese Messungen wurde ein Spektrometer Thermo Nicolet Nexus mit ATR-Einheit eingesetzt. Die Auswertung der erhaltenen Spektren in Bezug auf Peroxid- und Coaktivator-Anteile erfolgte durch die Berechnung von Bandenhöhenverhältnissen. Die für HNBR charakteristische  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von  $2236\text{ cm}^{-1}$  wurde dafür als Ausgangsbande verwendet. Die jeweilige Bande der  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Deformationsschwingung bei  $1365\text{ cm}^{-1}$  bei den Peroxiden, der amidischen  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  beim TAIC und der ketonischen  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  beim TMPT wurde dementsprechend zur HNBR-Bande ins Verhältnis gesetzt. Auf diese Weise konnten sowohl die Probenoberfläche mit dem Probeninneren als auch Mischungsrezepturen untereinander bezüglich Entmischungsphänomenen qualitativ verglichen werden.

### 3.2.5.4 Computertomographie

Das in dieser Arbeit eingesetzte PA6.6 besitzt zur Verstärkung einen 30%igen Gewichtsanteil an Glasfasern. Grundsätzlich richten sich die Glasfasern beim Thermoplast-Spritzgießen im Scherfeld aus und ordnen sich parallel zur Fließrichtung an [32]. Im Fall der spritzgegossenen Schälprüfkörper würde dies eine generelle Anordnung parallel zur Oberfläche und damit zur Grenzfläche bedeuten, was eine mechanische Verklammerung des Elastomers an senkrecht aus der Oberfläche stehenden Glasfasern ausschließen würde. Dies sollte in einer Voruntersuchung mittels einer computertomographischen Aufnahme eines Schälprüfkörpers untersucht werden. Als Materialkombination wurde das PA6.6 in Verbindung mit einer HNBR Praxismischung verwendet, als Probe wurde ein, aus dem Schälprüfkörper ausgestanzter zweikomponentiger Zylinder, vergleichbar zu Bild 3-13, vermessen. Die Computertomographie (CT) ist die rechnerbasierte Auswertung einer Vielzahl, aus verschiedenen Richtungen aufgenommener Röntgenaufnahmen eines Objektes, um ein dreidimensionales Bild zu erzeugen. Dabei geht ein fokussierter Röntgenstrahl durch die Probe und ein Detektor auf der anderen Seite registriert die Intensität der durchgehenden Strahlung. Unterschiedliche Stoffdichten absorbieren unterschiedlich stark die Röntgenstrahlung, so wird das durchstrahlte Volumen auf eine Fläche, das sogenannte Röntgenbild, projiziert. Diese Röntgenbilder werden aus unterschiedlichen Richtungen erstellt und nachträglich aus diesen Bildern die Volumenstruktur rekonstruiert. Für diese Untersuchung der Glasfaseranordnung wurde ein Computertomograph Nanotom der Firma Phoenix x-ray verwendet. Die minimale Detailerkennbarkeit liegt bei 200 bis 300 nm, die maximale Voxelauflösung bei 500 nm.

### 3.2.6 Mikroskopische Untersuchungen

#### 3.2.6.1 Rasterelektronenmikroskop

Zur weiteren Beurteilung der Oberflächen und Grenzflächen sowie der Entmischungsphänomene wurden verschiedene mikroskopische Untersuchungen an spritzgegossenen PA6.6 Platten, an Schälprüfkörpern sowie an unvernetzten Kautschukmischungen durchgeführt.

Neben chemischen und physikalischen Analysen der Einzelmaterialien und Prüfung der Haftfestigkeit des Verbundes sollten mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen weitere Informationen über den Grenzflächenbereich erhalten werden. Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über eine vergrößert abzubildende Probe geführt und dabei Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe zur Erzeugung eines Bildes der Probenoberfläche mit hoher Tiefenschärfe genutzt. Dabei wird ein erzeugter Elektronenstrahl im Hochvakuum mittels Magnetspulen auf einen Punkt auf der Probe fokussiert und die Oberfläche abgerastert. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls (Primärelektronen) auf der Oberfläche sind verschiedene Wechselwirkungen möglich, deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit der Probe geben. Hauptinformationsquelle sind die Sekundärelektronen (SE). Diese werden durch Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit Atomen der obersten Nanometerschichten der Oberfläche erzeugt und bilden somit die Topographie der Probe ab. Des Weiteren werden die zurückgestreuten Elektronen (BSE) zur Oberflächenanalyse detektiert, dieses sind die, von der Probe reflektierten Primärelektronen, deren Intensität von der mittleren Ordnungszahl der Elemente abhängig ist. Schwere Elemente sorgen für eine starke Rückstreuung und ergeben helle Bereiche wohingegen die schwache Rückstreuung leichter

Elemente dunkle Bereiche erzeugt. Es entsteht ein Kontrast, der die Unterschiede der Materialzusammensetzung der Probe wiedergibt. Zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung gibt es als weitere Möglichkeit die Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung. Diese entsteht, wenn ein Primärelektron im Atom der Probe ein kernnahes Elektron aus seiner Position schlägt und diese Lücke von einem energiereicheren Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt wird. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei und wird bei der "Energiedispersiven Röntgenstrahlen-Analyse" (EDX) ausgewertet. Die entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das Element, so dass auf diese Weise ein Bild der Elementzusammensetzung der Probe erzeugt wird. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden allerdings ausschließlich Topographie-Aufnahmen genutzt, in Voruntersuchungen hatten sich element-spezifischen Oberflächenanalysen mittels EDX als nicht zweckmäßig erwiesen. Für einen optischen Einblick in den Grenzflächenbereich von sehr gut haftenden PA6.6 - HNBR Verbunden wurden Schälprüfkörper aus PA6.6 und einer HNBR Praxismischung spritzgegossen. Durch Ausstanzen einer, wie in Bild 3-13 gezeigten Zylinderprobe nach 72 Stunden Lagerung und anschließender Erzeugung eines Kryo-Glanzschnittes quer zur Grenzfläche wurde die Probe für die rasterelektronenmikroskopische Grenzflächenuntersuchung gewonnen. Des Weiteren sollte mit Hilfe des REM eine Aussage über den Einfluss eines geringen und kurzzeitigen Nachdrucks beim Kautschukspritzguss auf die Benetzung der PA6.6 Oberfläche gemäß Bild 2-10 ermöglicht werden. Dazu wurde die bereits zuvor verwendete Materialkombination aus PA6.6 und der HNBR Praxismischung wieder zu einem Schälprüfkörper spritzgegossen, allerdings bei einem Kautschuk-Nachdruck von nur 5 s bei nur 50 bar. Der nur leicht haftende Prüfkörper wurde nach 48 Stunden Lagerung manuell getrennt, die sich jeweils ergebende Oberfläche des PA6.6 und des HNBR aus dem Kontaktzonenbereich wurde im REM untersucht. Für alle REM-Analysen wurde das Rasterelektronenmikroskop SMT EVO MA 10 der Firma Carl Zeiss verwendet. Dieses arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 0,2 bis 30 kV und ermöglicht Vergrößerungen von 7- bis 1.000.000-fach.

### 3.2.6.2 Transmissionselektronenmikroskop

Zur weiteren Charakterisierung des Grenzflächenbereichs in Bezug auf mögliche Interdiffusionsbereiche sollten transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen weitere Informationen liefern. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht, ähnlich der Rasterelektronenmikroskopie eine direkte Abbildung von Objekten mit Hilfe von Elektronenstrahlen. Im Vergleich zum REM wird beim TEM die Probe von den Elektronen allerdings durchstrahlt, aus diesem Grund muss die Probe entsprechend dünn sein. Je nach Probenmaterial und Beschleunigungsspannung liegt die Dicke bei wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern. Für die Messung werden Elektronen mit Spannungen von 80 bis 400 kV beschleunigt und über ein Kondensator-Linsensystem so abgelenkt werden, dass sie gleichmäßig und parallel auf die Probe treffen. Elektronen, die die Probe wieder verlassen, werden in der hinteren Brennebene der Objektivlinse in einem Punkt fokussiert. In dieser Ebene wird mittels einer Blende die Streuung der Elektronen detektiert und ein Kontrastbild erzeugt. In der Probe werden die Elektronen je nach Ordnungszahl und Atom verschieden stark gestreut und verlieren z.T. an Bewegungsenergie. Atome mit höherer Ordnungszahl sowie Bereiche höherer Dichte streuen die Elektronen stärker als Bereiche niedriger Dichte oder Atome geringerer Ordnungszahl. Das auf diese Weise erzeugte Kontrastbild wird über eine Projektorlinse auf einem Detektor bzw. einem Bildschirm dargestellt. Das Probenmaterial für die TEM-Messung wurde, wie für die REM-Messung, aus dem Schälprüfkörper aus PA6.6 und der sehr gut haftenden HNBR Praxismischung erhalten.

Nach dem Ausstanzen einer Zylinderprobe wurden mit Hilfe eines Ultramikrotoms Dünnschnitte hergestellt, die anschließend transmissionselektronenmikroskopisch untersucht wurden. Für diese Messungen wurde das Transmissionselektronenmikroskop LIBRA 120 der Firma Zeiss verwendet, es arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und ermöglicht Vergrößerungen von 8- bis 630.000-fach.

### 3.2.6.3 Rasterkraftmikroskop

Der mögliche Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit bzw. Oberflächenrauheit der ersten Werkstoffkomponente auf die Verbundhaftung unter dem Aspekt der mechanischen Adhäsion ist bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Ähnlich wie der in Kapitel 3.2.1.3 genannte Kristallisationsgrad des PA6.6 ist vermutlich auch die Oberflächenrauheit der spritzgegossenen PA6.6 Platten abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit und damit von der Werkzeugtemperatur. Diese Abhängigkeit sollte mit Hilfe von rasterkraftmikroskopischen Rauheitsuntersuchungen dargestellt werden. Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist ein wichtiges Werkzeug in der Oberflächenanalyse und dient zur mechanischen Abtastung von Oberflächen und der Messung dortiger atomarer Kräfte. Während der Messung wird eine, an einer Blattfeder, dem sogenannten Cantilever, befestigte nanoskopisch kleine Nadel zeilenweise in einem definierten Raster über die Oberfläche der Probe geführt. Durch die Oberflächenstruktur der Probe biegt sich dabei der Cantilever positionsabhängig unterschiedlich weit. Diese Auslenkung der Spitze kann mit kapazitiven oder typischerweise optischen Sensoren gemessen werden und ist ein Maß für die, zwischen der Spitze und der Oberfläche wirkenden Kräfte. Durch das punktweise Aufzeichnen der Auslenkungen und damit der Kräfte, beispielsweise in Form von Kraft-Abstandskurven, lässt sich wie bei einem Digitalfoto eine Abbildung der Probenoberfläche erzeugen. Die mögliche Auflösung des Bildes wird dabei hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Spitzen bestimmt, er beträgt in der Regel 10 bis 20 nm, was je nach Rauheit der Probenoberfläche laterale Auflösungen von 0,1 bis 10 nm erlaubt. Zur exakten Bewegung der Nadel über die Probe dienen Piezostellelemente, mit deren Hilfe Scanbereiche von bis zu 150  $\mu\text{m}$   $\times$  150  $\mu\text{m}$  untersucht werden können. Durch Topographiemessungen dieser Bereiche werden somit Rauheitsbestimmungen ermöglicht. Für diese Untersuchungen wurden PA6.6 Platten mit den in Kapitel 3.2.3 aufgeführten Parametern spritzgegossen, variiert wurde dabei die Werkzeugtemperaturen zwischen 80°C und 160°C. An diesen Platten wurden Rauheitsmessungen mittels AFM durchgeführt, verwendet wurde dafür ein Rasterkraftmikroskop Modell PR1000 der Firma Topometrix.

### 3.2.6.4 Digitales Auflichtmikroskop

Die Entmischung schlecht löslicher Rezepturbestandteile sowie die damit verbundene Oberflächenanreicherung dieser Stoffe ist zum einen durch die, in den Kapiteln 3.2.1.5 und 3.2.5.3 beschriebenen Methoden analytisch untersucht worden, zum anderen sollten mögliche Ausblühungen auf der Oberfläche durch eine optische Begutachtung überprüft werden. Im Fokus dieser Untersuchungen stand in Abhängigkeit von der Polymermatrix das Entmischungsverhalten der Peroxide, da diese bei der peroxidisch aktivierten Covulkanisation zur Haftungsbildung eine entscheidende Rolle spielen. Dafür wurden vier Kautschukgrundmischungen jeweils aus Polymer und 4 phr DIPP hergestellt. Eine Abhängigkeit des Peroxid-Entmischungsverhaltens von der jeweiligen Polymermatrix mit entsprechend unterschiedlichen Löslichkeitsparametern sollte durch eine Variation des ACN-Gehaltes deutlich gemacht werden. Dazu wurden die Kautschuke

HNBR 1, HNBR 4, HNBR 5 sowie EPM für die Compounds eingesetzt. Zur Erzeugung einer, für einen optischen Vergleich notwendigen möglichst glatten Oberfläche wurden die vier Kautschukmischungen zwischen zwei polierten Pressplatten zu 2 mm dicken, unvernetzten Plättchen gepresst. Der Pressvorgang wurde in einer elektrisch beheizten Vulkanisationspresse WLP63/3,5/3 von Wickert & Söhne über 12 Stunden bei einem Pressdruck von 200 bar und einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Die auf diese Weise hergestellten unvernetzten Kautschukplatten wurden zwei Wochen staubfrei bei Raumtemperatur gelagert und anschließend deren Oberfläche auflichtmikroskopisch untersucht. Bei der Auflichtmikroskopie wird das Licht entweder vom Mikroskop kommend durch das Objektiv auf die Probe geleitet oder von der Seite eingestrahlt. Das an der Probe reflektierte Licht wird wiederum vom Objektiv aufgefangen und somit ein vergrößertes optisches Bild erzeugt. Für diese Untersuchungen wurde ein digitales Auflichtmikroskop Keyence VHX-600 verwendet.

### 3.3 Berechnung von Löslichkeits- und Wechselwirkungsparametern

Die Mischbarkeit der Rezepturbestandteile innerhalb der Kautschukmischung sowie eine mögliche Entmischung, aber auch das Verhalten zwischen den beiden Komponenten A und B beim Verbundspritzgießen wird bestimmt durch Löslichkeitsaspekte und Wechselwirkungen der Stoffe untereinander. Zur Beschreibung dieser Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten werden Löslichkeits- und Wechselwirkungsparameter herangezogen. Da die in Kapitel 2.2.1.4 beschriebenen dreidimensionalen Löslichkeitsparameter nach Hansen, der disperse Anteil  $\delta_d$ , der polare Anteil  $\delta_p$  und der Wasserstoffbrückenanteil  $\delta_H$ , experimentell nicht direkt zu bestimmen sind, wurden sie in dieser Arbeit theoretisch über das Inkrementsystem nach Hoy berechnet [116]. Alle, für die folgenden Gleichungssysteme benötigten Gruppenbeiträge und Komponenten verschiedener chemischer Strukturen wurden dem Polymer Handbook [181] entnommen. Diese gelten für Raumtemperatur, dementsprechend wurden die Berechnungen für Raumtemperatur durchgeführt. Löslichkeitsparameter sind temperaturabhängig, die daraus berechneten Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  bei Raumtemperatur sind allerdings bei amorphen Materialien in erster Näherung auch bei höheren Temperaturen geeignet, um Tendenzen anzuzeigen. Ausgangsgleichung für die mathematischen Berechnungen ist der Ansatz von Hansen.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2 \quad (3.4)$$

Der Gesamtlöslichkeitsparameter  $\delta$  lässt sich unter Verwendung von  $F_t$ , der Summe aller molaren, dispersen Attraktionskonstanten  $F_{t,i}$  der Einzelsegmente des Makromoleküls berechnen.

$$\delta = \frac{F_t + \frac{B}{n}}{V_m} \quad (3.5)$$

Das Gesamtmolvolumen  $V_m$  ergibt sich aus der Summe der Molvolumen  $V_{m,i}$  aller Inkremente des Moleküls. B stellt eine dimensionslose Konstante dar, die für große Moleküle und Polymerstrukturen einen Wert von 277 annimmt, n errechnet sich aus:

$$n = \frac{0,5}{\Delta_T} \quad (3.6)$$

Dabei ist  $\Delta_T$  die Summe aller  $\Delta_{T,i}$  der einzelnen Inkremente des Makromoleküls.  $\Delta_{T,i}$  stellt einen Korrekturterm für den nicht idealen Polymerzustand dar, der vom sogenannten Lyderson-Korrekturterm für Lösemittel abgeleitet wurde [116].

Der polare Anteil  $\delta_p$  des Löslichkeitsparameters wird unter Verwendung von  $F_p$ , der Summe der molaren, polaren Attraktionskonstanten  $F_{p,i}$  der Einzelsegmente des Makromoleküls berechnet.

$$\delta_p = \delta * \sqrt{\frac{1}{\alpha} * \left( \frac{F_p}{F_t + \frac{B}{n}} \right)} \quad (3.7)$$

Der Wert  $\alpha$  ergibt sich für große Moleküle und Polymerstrukturen aus folgender Gleichung.

$$\alpha = \frac{777 * \Delta_T}{V_m} \quad (3.8)$$

Der Wasserstoffbrückenanteil  $\delta_H$  des Löslichkeitsparameters wird über den Term

$$\delta_H = \delta * \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\alpha}} \quad (3.9)$$

berechnet. Der noch fehlende disperse Anteil  $\delta_d$  des Löslichkeitsparameters wird mit Hilfe der bereits berechneten Löslichkeitsparameteranteile über die Umstellung von Gleichung 3.4 erhalten. Auf diese Weise wurden mit den, im Polymer Handbook aufgelisteten Werten für die Attraktionskonstanten  $F_{t,i}$  und  $F_{p,i}$ , die Molvolumina  $V_{m,i}$  und die Korrekturterme  $\Delta_{T,i}$  der jeweiligen, im Molekül befindlichen Inkremente die dreidimensionalen Löslichkeitsparameter der eingesetzten Materialien berechnet.

Die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den verwendeten Materialien erfolgte über die Berechnung der jeweiligen Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$ . Diese wurden aus den zuvor erhaltenen dreidimensionalen Löslichkeitsparametern der jeweiligen Stoffe A und B über den folgenden Zusammenhang ermittelt, der bereits in Kapitel 2.2.1.4 erläutert wurde.

$$\chi_{AB} = [(\delta_{d,A} - \delta_{d,B})^2 + (\delta_{p,A} - \delta_{p,B})^2 + (\delta_{H,A} - \delta_{H,B})^2] * \frac{V_0}{R * T} \quad (3.10)$$

Ein kleiner werdender Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  lässt eine bessere molekulare Mischbarkeit und damit eine geringere Tendenz zur Entmischung erwarten. Für eine vollständige Mischbarkeit dürfte der  $\chi_{AB}$ -Wert für Polymere, in diesem Fall PA6.6 und HNBR, nicht größer als 0,00277, für niedermolekulare Substanzen, zu denen die Peroxide und Coaktivatoren zu zählen sind, nicht größer als 2,77 sein [111]. Bei deutlich höheren  $\chi_{AB}$ -Werten muss nach der Flory-Huggins-Theorie von einer nur partiellen bis hin zu keiner Mischbarkeit ausgegangen werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Bedingungen im Spritzgießwerkzeug

#### 4.1.1 Grenzflächentemperatur und Peroxidumsatz

Die Verbundhaftung zwischen Thermoplasten und chemisch vernetzten Elastomeren ist sowohl von den jeweiligen Materialeigenschaften, bei Elastomeren von der Mischungsrezeptur, als auch von den Prozessparametern beim Spritzgießen abhängig. Dabei führen verschiedene Mechanismen, hauptsächlich Interdiffusionsvorgänge und Covulkanisation über die Grenzfläche, zu jeweils unterschiedlichen Anteilen zur letztendlichen Haftfestigkeit. Die Ausbildung der Haftmechanismen findet im geschlossenen Spritzgießwerkzeug statt, nachdem die Kautschuk-Kavität vollständig gefüllt und die Oberfläche des PA6.6 Vorspritzlings ausreichend von der HNBR-Schmelze benetzt ist.

Die Temperaturentwicklung direkt in der Grenzfläche zwischen Thermoplast und Elastomer nach dem Aufeinanderspritzen der Materialien spielt für die Haftmechanismen Interdiffusion und Covulkanisation eine entscheidende Rolle. Während durch höhere Temperaturen Diffusionsvorgänge begünstigt werden, bewirken diese gleichzeitig auch einen schnelleren Peroxidzerfall und eine schnellere Vernetzung der Elastomerkomponente. Haftungsbezogen wirken diese temperaturabhängigen Mechanismen dementsprechend gegenläufig. Die Messung der Temperatur in der Grenzfläche ist in Kapitel 3.2.4 beschrieben, die Berechnung des jeweiligen Peroxidumsatzes in der Grenzfläche bei der jeweils tatsächlich gemessenen Temperatur wurde auf Basis der ermittelten Vulkameterdaten bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Wie Tabelle 4-1 zeigt, lässt sich die peroxidische Vernetzungsreaktion im HNBR für beide Peroxide bei unterschiedlichen Temperaturen annähernd als Reaktion 1. Ordnung ( $n = 1$ ) nach dem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung beschreiben.

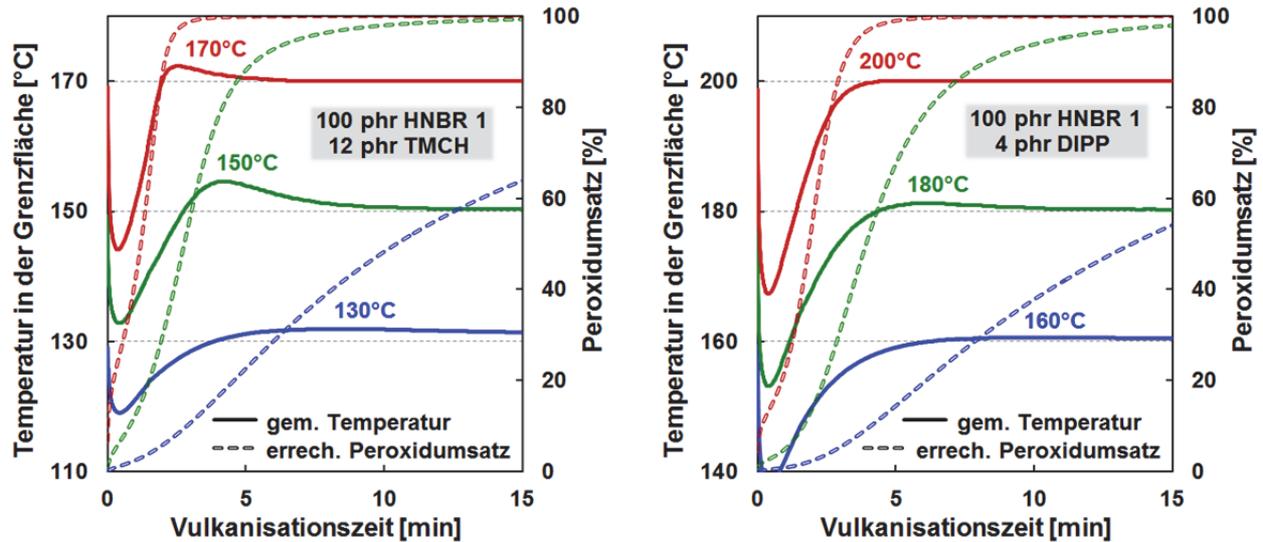
$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (4.1)$$

**Tabelle 4-1:** Umsatzgeschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen der beiden Peroxide

	HNBR 1 + 12 phr TMCH					HNBR 1 + 4 phr DIPP				
T [°C]	130	140	150	160	170	160	170	180	190	200
k [1/min]	0,074	0,214	0,597	1,661	4,726	0,068	0,189	0,495	1,252	3,031
n [-]	1,000	1,004	1,008	1,003	1,000	1,005	1,009	1,009	1,008	1,001

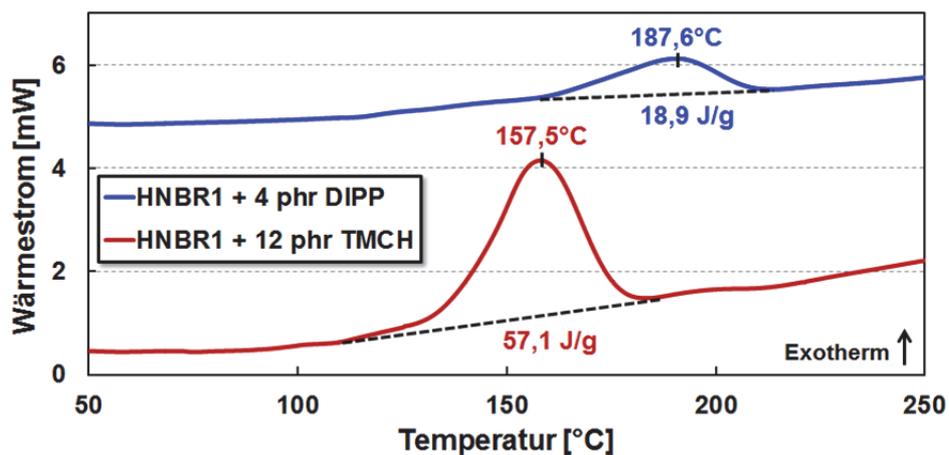
Die zeitliche Änderung des Peroxidumsatzes wurde demnach über die aktuelle Konzentration des noch nicht zerfallenen Peroxids sowie über die jeweiligen Umsatzgeschwindigkeitskonstanten  $k$ , welche nach Arrhenius von der Temperatur abhängig sind, berechnet. Die somit erhaltenen Kurvenverläufe für die gemessenen Temperaturen in der Grenzfläche und den daraus ermittelten Peroxidumsätzen unter Variation der Werkzeugtemperatur sind in Bild 4-1 dargestellt.

Alle Grenzflächentemperaturen entsprechen kurz vor dem Aufspritzen des Kautschuks den jeweiligen Werkzeugtemperaturen. Durch den anschließenden Kontakt mit der kalten Kautschuk-schmelze (Zylindertemperatur 80°C) kühlt die Grenzfläche jeweils auf ein Minimum ab.



**Bild 4-1:** Gemessene Grenzflächentemperaturen und errechnete Umsätze der beiden Peroxide unter Variation der Werkzeugtemperatur

Durch den Temperatureintrag der Werkzeugwände und die Wärmeleitung der beiden Polymermaterialien wird die Grenzfläche wieder aufgeheizt. Generell erfolgt dieser Temperaturanstieg in der Grenzfläche bis zur Anpassung an die jeweilige Werkzeugtemperatur, es ist jedoch besonders ausgeprägt bei der Mischung mit 12 phr TMCH ein Überschwingen der Temperaturen über die jeweilige Werkzeugtemperatur zu beobachten. Da maschinenseitig keine sensorgesteuerte Temperaturregelung für das Werkzeug vorhanden ist, die dieses Überschwingen verursachen könnte, kann dieses Temperaturverhalten auf die stark exotherme Reaktion des Peroxidzerfalls zurückgeführt werden. Erkennbar ist diese anhand von DSC Messungen. Beide Mischungen zeigen einen exothermen Peak bei der jeweils für das Peroxid charakteristischen Zerfallstemperatur.



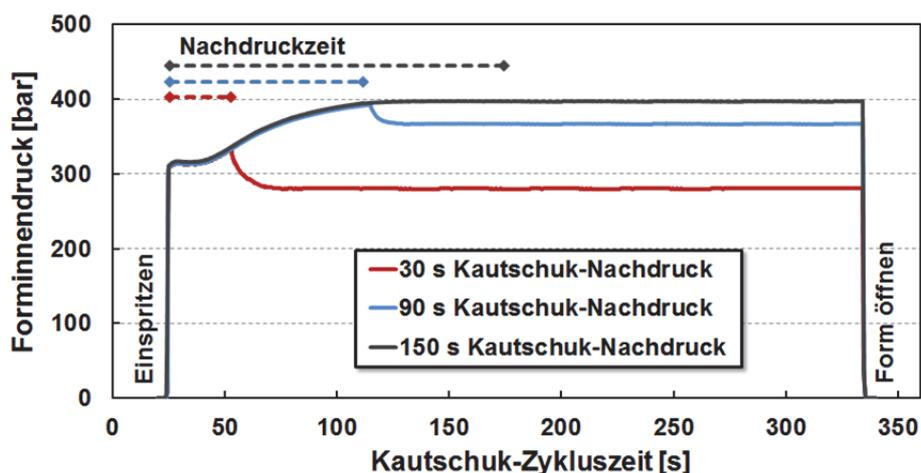
**Bild 4-2:** Exotherme Reaktionsenthalpien des Peroxidzerfalls in den Kautschukmischungen

Das Verhältnis der Reaktionsenthalpien entspricht annähernd dem Verhältnis der eingesetzten Peroxid-Konzentrationen, die Mischung mit 12 phr TMCH entwickelt eine dreimal so hohe Reaktionswärme als die Mischung mit 4 phr DIPP. Damit lässt sich das in Bild 4-1 gezeigte Überschwingen der Temperatur und das diesbezüglich unterschiedliche Verhalten der beiden Mischungen erklären. Des Weiteren wird sowohl anhand der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten  $k$  in Tabelle 4-1 als auch anhand von Bild 4-1 deutlich, dass mit steigender Werkzeugtempera-

tur ein schnellerer Peroxidzerfall in der Grenzfläche stattfindet, welcher durch den resultierenden Vernetzungsprozess und die Fixierung des Netzwerks weitere haftungsfördernde Diffusionsvorgänge größtenteils verhindert. Ein Vergleich der  $k$ -Werte der beiden Peroxide in Tabelle 4-1 zeigt zudem, dass bei den jeweils verglichenen Temperaturen ( $T_{\text{DIPP}} = T_{\text{TMCH}} + 30^\circ\text{C}$ ) die Zerfallsraten des DIPP etwas kleiner sind als die des TMCH. Dies spiegelt sich auch in den Peroxidumsatz-Kurven in Bild 4-1 wieder. Die Mischung mit 12 phr TMCH erreicht jeweils schneller einen höheren Peroxidumsatz als die Mischung mit 4 phr DIPP. Begünstigt wird diese Tendenz zusätzlich durch das bereits diskutierte kurzzeitig höhere Temperaturniveau beim TMCH aufgrund der höheren exothermen Reaktionsenthalpie. Da für alle Haftungsuntersuchungen ohne Temperaturvariation jeweils  $150^\circ\text{C}$  Werkzeugtemperatur für TMCH-haltige Mischungen und  $180^\circ\text{C}$  Werkzeugtemperatur für DIPP-haltige Mischungen verwendet wurde, sind diese Unterschiede in der Umsatzgeschwindigkeit und der Reaktionsenthalpie der beiden Peroxide bei der Diskussion der Haftergebnisse zu berücksichtigen.

#### 4.1.2 Forminnendruck

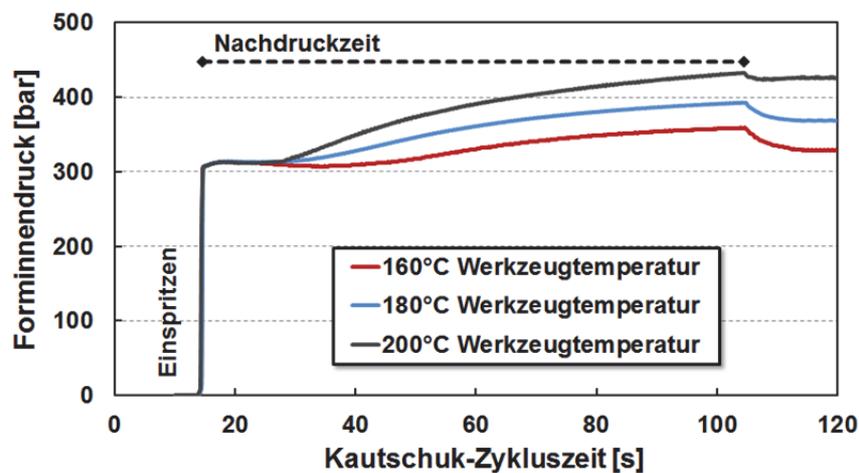
Neben den Temperaturbedingungen im Spritzgießwerkzeug ist im Hinblick auf die notwendige Benetzung der PA6.6 Oberfläche durch die Kautschukschmelze der Forminnendruck in der Elastomer-Kavität über die Dauer des Vulkanisationsprozesses ein wichtiger Parameter. Insbesondere der Druck in der ersten Zeit direkt nach der Formfüllung entscheidet darüber, ob eine ausreichende Benetzung und damit eine für alle Haftmechanismen notwendige Annäherung der Moleküle beider Materialien erzielt wird. Die Messung des Forminnendrucks erfolgte maschinenseitig über einen in die Werkzeugwand eingelassenen Drucksensor. Da von gleichem Druck in der gesamten Elastomer-Kavität ausgegangen werden kann, entspricht der vom Sensor an der Werkzeugwand gemessene Druck auch dem Druck im kautschukseitigen Grenzflächenbereich. Bild 4-3 zeigt beispielhaft Forminnendruckverläufe über einen kompletten Kautschukspritzgießzyklus bei 300 bar Nachdruck und variiertem Nachdruckdauer.



**Bild 4-3:** Forminnendruck in der Elastomer-Kavität bei unterschiedlicher Nachdruckdauer

Für diese Messungen im 2K-Werkzeug wurde die Mischung HNBR 1 + 4 phr DIPP + 8 phr TAIC verwendet. Zu erkennen sind in Bild 4-3 die verschiedenen Phasen des Kautschukspritzgießzyklus, das Einspritzen der Schmelze, die Nachdruckzeit sowie die restliche Vulkanisationszeit bis zum Öffnen des Werkzeugs. Mit der vollständigen Kavitätsfüllung steigt der Druck in der Form sprunghaft an. Mit Beginn der Nachdruckzeit bleibt dieser Druck kurzzeitig konstant, bis er

dann durch das Aufheizen des Kautschuks und der damit verbundenen Wärmeausdehnung ansteigt. Wird durch einen ausreichend langen Nachdruck bis zur vollständigen Vernetzung des Kautschuks im Angussbereich (Heißkanal) eine Rückströmung der Kautschukmasse aus der Kavität verhindert, erreicht der Forminnendruck ein temperaturabhängiges Maximum, welches bis zur Formöffnung erhalten bleibt. Wird dagegen vor der vollständigen Vernetzung des Angusses der Nachdruck beendet, wird aufgrund des hohen Forminnendrucks unvernetztes Kernmaterial aus der Kavität zurück in die Plastifiziereinheit gedrückt [32]. Daraus resultiert ein Druckabfall in der Form, wie er in Bild 4-3 beim roten und blauen Verlauf deutlich wird. Um einen ausreichend hohen Forminnendruck für den Benetzungsprozess und generell die Kautschuk-Vulkanisation zu gewährleisten, ist dementsprechend abhängig von der Kavitäts- und Angussgeometrie, von der Werkzeugtemperatur sowie von der Vernetzungsgeschwindigkeit eine geeignete Nachdruckdauer zu wählen. Die Abhängigkeit des Forminnendrucks von der Werkzeugtemperatur beim Spritzgießen mit der gleichen Kautschukmischung ist in Bild 4-4 dargestellt, welches zur Verdeutlichung nur den Bereich der Nachdruckphase zeigt.



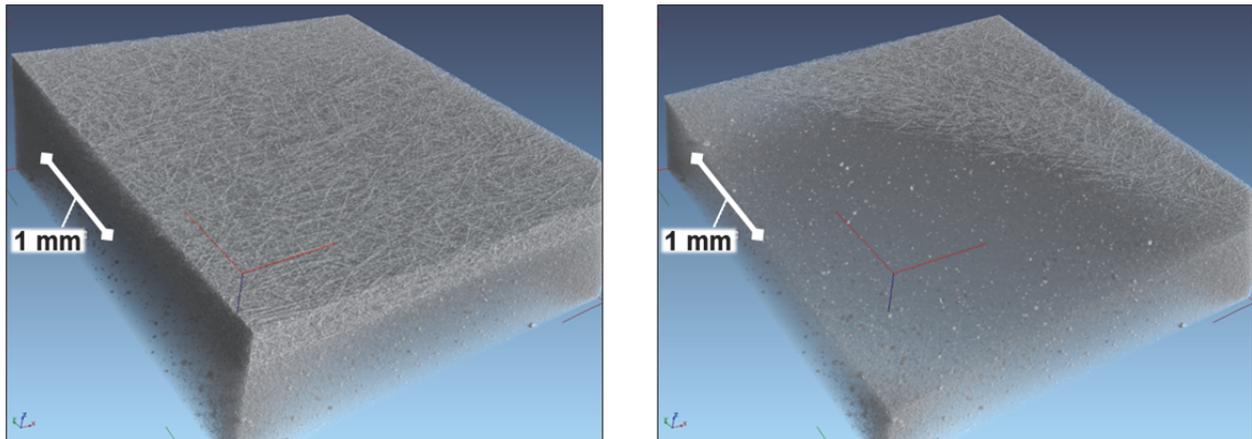
**Bild 4-4:** Forminnendruck in der Elastomer-Kavität bei unterschiedlicher Werkzeugtemperatur

Bild 4-4 zeigt die Abhängigkeit des Forminnendrucks von der Werkzeugtemperatur. Mit steigender Temperatur erhöht sich der Forminnendruck. Dieses Verhalten ist auf die temperaturabhängige Wärmeausdehnung des Materials zurückzuführen, eine steigende Temperatur erhöht die Wärmeausdehnung und damit den Druck in der Kavität. Dies ist bei der Diskussion von Haftwerten, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen ergeben, zu berücksichtigen. Generell kann anhand dieser Betrachtungen des Forminnendruckverhaltens festgestellt werden, dass der in der verwendeten Elastomer-Kavität entstehende Druck während der Vulkanisationsphase abhängig ist vom eingestellten Nachdruck sowie von der Werkzeugtemperatur. Die zuvor beispielhaft gezeigten Messergebnisse konnten auch bei Verwendung anderer Kautschukmischungen bestätigt werden, je nach Vernetzungsverhalten der jeweiligen Mischung war eine geringe Verschiebung der Druckverläufe zu beobachten. Diese Untersuchungen ermöglichten somit einen Einblick in den Druckverlauf in der Kavität nach der vollständigen Formfüllung. Der entsprechende Einfluss auf die Verbundhaftung wird in Kapitel 4.4.1 diskutiert.

### 4.1.3 Materialverbund

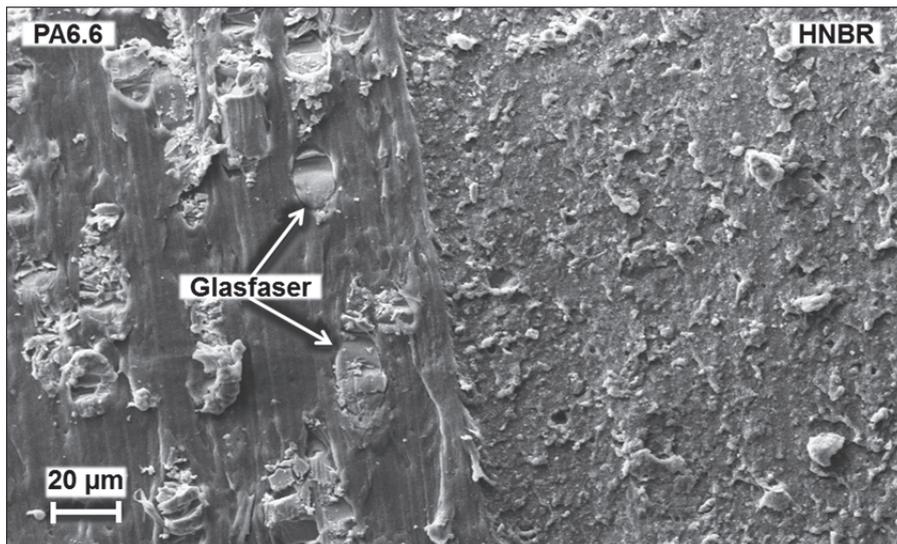
In den vorherigen Kapiteln sind die Temperatur- und Druckbedingungen im geschlossenen Werkzeug während der Vulkanisationsphase des Kautschuks betrachtet worden, da sie für die

Benetzung der Komponenten sowie für die Ausbildung der jeweiligen Haftmechanismen und damit für die letztendliche Verbundhaftung eine entscheidende Rolle spielen. Um darüber hinaus einen visuellen Einblick in den entstandenen Thermoplast-Elastomer-Verbund zu erhalten, wurde der Grenzflächenbereich von spritzgegossenen Schälprüfkörpern aus PA6.6 und einer HNBR-Praxismischung computertomographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Die jeweilige Probenpräparation sowie die Messmethoden sind in den Kapiteln 3.2.5.4, 3.2.6.1 und 3.2.6.2 beschrieben. Einen Überblick über die Kontaktzone sowie über das Vorliegen der jeweiligen Füllstoffe, Glasfasern im PA6.6 und Ruß im HNBR, geben CT-Aufnahmen, wie in Bild 4-5 dargestellt.



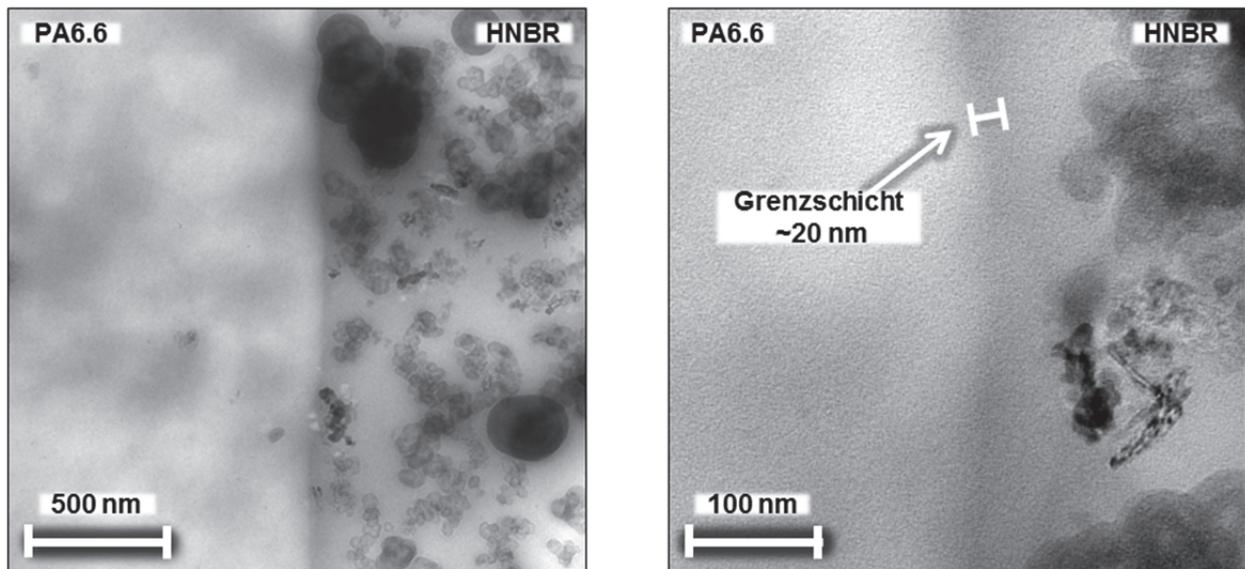
**Bild 4-5:** CT-Aufnahmen des Grenzflächenbereichs eines PA6.6-HNBR-Verbundes

In diesen Aufnahmen ist in der jeweils unteren Schicht die Elastomerkomponente mit den in der Matrix verteilten Rußagglomeraten zu erkennen. Das Polymer selbst wird aufgrund seiner geringeren Dichte im Vergleich zu den Rußpartikeln nur sehr schwach grau dargestellt. Eine Unterscheidung zwischen dem eigentlichen HNBR Polymer und dem PA6.6 Polymer ist aufgrund der vergleichbaren Dichtewerte nicht möglich. Unterschieden werden können die Schichten nur durch ihre verschiedenen Füllstofftypen. Dementsprechend sind direkt in der Grenzfläche zwischen den Komponenten keine mit der Auflösung des Gerätes sichtbaren Lufteinschlüsse vorhanden. Aus diesem Grund wird von einer während des Spritzgießens erfolgten, annähernd vollständigen Benetzung der PA6.6 Oberfläche durch den HNBR-Kautschuk ausgegangen. Bei der jeweils oberen Schicht in den beiden Bildern handelt es sich um die mit 30 Gew.% glasfasergefüllte PA6.6 Komponente, wobei aufgrund der hohen Dichte der Glasfasern ausschließlich diese erkennbar sind. Die Glasfasern sind gleichmäßig im PA6.6 Basispolymer verteilt, eine Ausrichtung in horizontaler Ebene parallel zur Grenzfläche bzw. zur vorherigen Werkzeugwand ist in der Scherströmung während des Spritzgießvorgangs der PA6.6 Platten erfolgt [32]. Dieser Tatsache entsprechend befinden sich im Oberflächenbereich des PA6.6 keine vertikal die Oberfläche durchdringenden Glasfasern, die der Elastomerkomponente die Möglichkeit einer mechanischen Verklammerung bieten. Glasfasern werden zudem für eine bessere Polymeranbindung mit einer haftvermittelnden Schicht, der sogenannten Schlichte versehen. Dadurch werden die Glasfasern größtenteils zusätzlich von einer Schicht des jeweiligen Polymers umgeben und liegen nicht frei an der Oberfläche [182, 183]. Dieses Verhalten konnte durch zahlreiche REM-Aufnahmen, wie z.B. in Bild 4-6 zu sehen ist, bestätigt werden. Somit wird ein Einfluss der Glasfasern auf die Verbundhaftung, der auf eine mechanische Verklammerung oder eine direkte chemische Anbindung des Elastomers an die Glasfasern zurückzuführen ist, für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ausgeschlossen.



**Bild 4-6:** REM-Aufnahme im Querschnitt zur Grenzfläche eines PA6.6-HNBR-Verbundes

Zusätzlich zu den CT- und den REM-Aufnahmen konnten mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen weitere detaillierte Informationen über den Grenzschichtbereich erhalten werden. In den beiden repräsentativen TEM-Aufnahmen in Bild 4-7 ist dieser Bereich dargestellt mit jeweils deutlich erkennbarer Trennlinie zwischen Thermoplast und Elastomer.



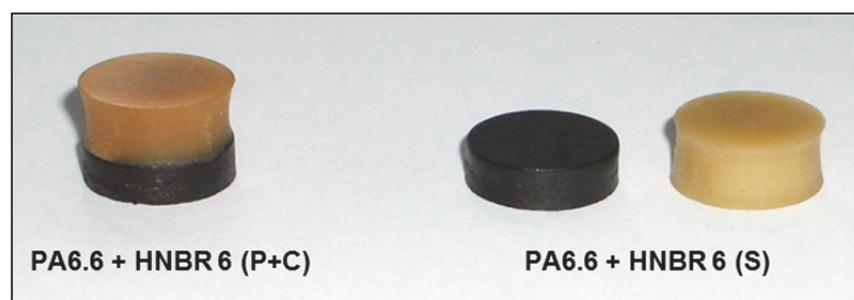
**Bild 4-7:** TEM-Aufnahmen im Querschnitt zur Grenzfläche eines PA6.6-HNBR-Verbundes

Das PA6.6 kennzeichnet sich durch eine hellgrau wolkige Struktur. Im Elastomerbereich ist die ebenfalls hellgrau dargestellte Matrix gefüllt mit einer Vielzahl von Rußpartikeln, die in Form von Aggregaten bzw. Agglomeraten vorliegen, und vereinzelt länglichen MgO-Teilchen. In diesen Aufnahmen ist die Grenzschicht erkennbar als ein dünner Bereich dunkler Farbe. Dieser hat eine Dicke von etwa 20 nm. Unter dem Gesichtspunkt, dass bei TEM-Aufnahmen Kontraste mittels Dichteunterschieden entstehen, kann anhand dieser Aufnahmen angenommen werden, dass es sich bei der Grenzschicht um einen Bereich höherer Dichte handelt. Da bei zwei nebeneinander vorliegenden Polymeren keine weiteren Gründe für eine Dichteerhöhung ersichtlich sind, kann dieser dunkle Bereich als eine Zone polymerer Interdiffusion angesehen werden. Die Ausdehnung ist mit 20 nm allerdings sehr gering, frühere Arbeiten ermittelten je nach Mate-

rialkombination und Verträglichkeit Grenzsichtdicken bei Thermoplast-Elastomer-Verbunden zwischen 480 und 100 nm [11, 69]. Für die Kombination aus PA6.6 und HNBR liegen bisher keine entsprechenden Erkenntnisse vor. Da aber diese Materialkombination aus PA6.6 und der HNBR-Praxismischung eine hohe Verbundfestigkeit aufweist und dafür eine 20 nm dicke Grenzsicht nicht ausreicht, kann neben der Interdiffusion als Haftmechanismus zusätzlich von einer chemischen Kopplung zwischen den Komponenten ausgegangen werden. Diese ist jedoch durch mikroskopische Untersuchungsmethoden nicht darstellbar. Deshalb wurde mit Hilfe anderer Analysemethoden versucht, detaillierte Informationen über die jeweiligen Haftmechanismen zu erlangen.

## 4.2 Quellungsuntersuchung zum Haftmechanismus

Die stärksten Haftmechanismen, die für die Materialkombination aus PA6.6 und HNBR in Frage kommen, sind, wie im Kapitel zuvor bereits beschrieben, die Interdiffusion von Polymerketten oder Kettensegmenten sowie die peroxidisch aktivierte chemische Covulkanisation über die Grenzfläche. Zur Überprüfung, welcher dieser Mechanismen für den Verbund PA6.6-HNBR vorliegt oder ob sie sich gegebenenfalls überlagern, sind Quellungsuntersuchungen durchgeführt worden, wie sie in Kapitel 3.2.5.2 beschrieben sind. Alle Schälprüfkörper, sowohl die mit der Peroxid-Coaktivator vernetzten als auch die mit der Schwefel vernetzten HNBR 6 Komponente, konnten komplett aus der Spritzgießmaschine entformt werden. Es hatte sich folglich bei beiden Kombinationen eine, für eine Komplettentformung notwendige Mindesthaftung ausgebildet. Da mit der Schwefel vernetzten HNBR-Mischung aufgrund fehlender Doppelbindungen im PA6.6 nach dem allgemeinen Prinzip der Schwefelvernetzung [27] eine Covulkanisation über die Grenzfläche ausgeschlossen ist, muss die entstandene Mindesthaftung auf Interdiffusionsvorgänge zurückgeführt werden. Da beiden Mischungen derselbe HNBR-Typ zu Grunde liegt, kann auch für die Peroxid-Coaktivator vernetzte Mischung ein vergleichbares Interdiffusionsverhalten in Kombination mit dem PA6.6 angenommen werden. Zusätzlich ist aufgrund des Mechanismus der Peroxidvernetzung, wie in Bild 2-15 gezeigt, eine chemische Kopplung über die Grenzfläche möglich. Nach der Lagerung der Zylinderproben in THF und der starken Quellung der Elastomerkomponenten hatten sich bei der Kombination mit dem Schwefel vernetzten HNBR die Komponenten voneinander gelöst, die Kombination mit dem Peroxid-Coaktivator vernetzten HNBR hielt weiterhin zusammen, wie Bild 4-8 zeigt.



**Bild 4-8:** Zweikomponentige Zylinderproben nach Quellung in THF und Rücktrocknung

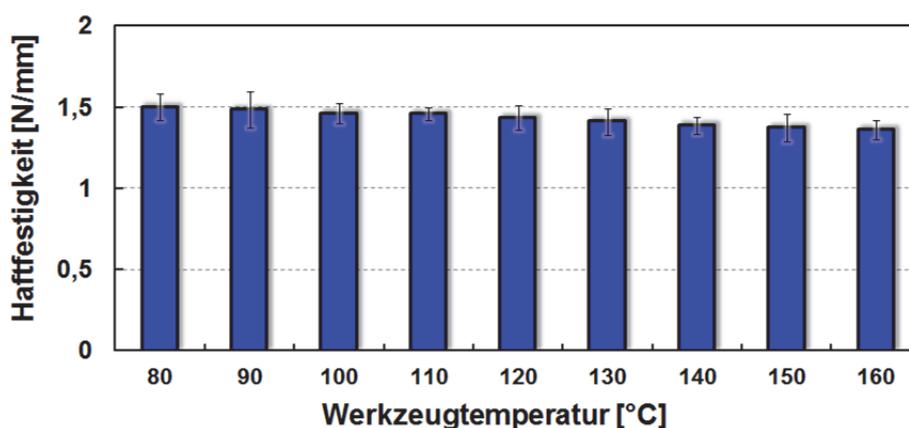
Bei der Kombination mit dem Schwefel vernetzten HNBR sind durch die starken Quellkräfte die Polymerketten der beiden Materialien, die zuvor ineinander diffundiert waren, wieder auseinander gezogen worden, so dass sich der Verbund gelöst hat. Dagegen ist die Kombination aus PA6.6 und dem Peroxid-Coaktivator vernetzten HNBR trotz der Quellkräfte verbunden geblieben.

ben. Das lässt darauf schließen, dass sich während der Vulkanisation des Kautschuks auf das PA6.6 chemische Vernetzungsstellen zwischen den Materialien gebildet haben, die den Verbund auch unter Quellbelastung zusammenhalten. Eine Aussage darüber, wie viele Vernetzungsstellen entstanden sind oder wie stark dieser Verbund quantitativ ist, kann durch diese Methode allerdings nicht gemacht werden. Auch eine Abschätzung darüber, in welchem Verhältnis sich die letztendliche Haftfestigkeit aus Interdiffusionsvorgängen und einer Covulkanisation zusammensetzt, ist an dieser Stelle nicht möglich. Es kann jedoch mit dieser Untersuchung eindeutig bestätigt werden, dass beim Verbundspritzgießen von PA6.6 und Peroxid vernetztem HNBR beide Mechanismen zur Haftungsbildung wirksam sind. In welcher Form sie sich überlagern und wie Prozessparameter und Rezepturbestandteile dieses Verhalten beeinflussen, wird im weiteren Verlauf bei der Betrachtung von Haftergebnissen deutlich.

### 4.3 Herstellung der Thermoplast-Vorspritzlinge

#### 4.3.1 Temperatureinflüsse

Wie die oben diskutierten Versuchsergebnisse belegen, spielt neben der Covulkanisation über die Grenzfläche, die größtenteils von der Elastomerkomponente beeinflusst wird, bei der Kombination aus PA6.6 und HNBR auch die geringe Interdiffusion im Grenzschichtbereich für das Haftverhalten eine Rolle (vgl. Kapitel 4.1.3). Für diese Interdiffusionsvorgänge sowie auch für den Aspekt der mechanischen Adhäsion, wie in Bild 2-10 dargestellt, ist die Konstitution und die Beschaffenheit der vorgelegten Thermoplastoberfläche von großer Bedeutung [12, 18]. Insbesondere die Werkzeugtemperatur beeinflusst die Abkühlgeschwindigkeit des PA6.6 im Oberflächenbereich und damit dessen Kristallisationsverhalten sowie dessen Oberflächenstruktur [183]. Haftungsuntersuchungen, bei denen die Werkzeugtemperatur der PA6.6 Vorspritzlinge zwischen 80°C und 160°C variiert worden war, zeigen innerhalb des Fehlerbereichs einen sehr geringen Anstieg der Haftwerte mit sinkender Werkzeugtemperatur. Dieses Verhalten ist in folgendem Bild 4-9 zu erkennen.



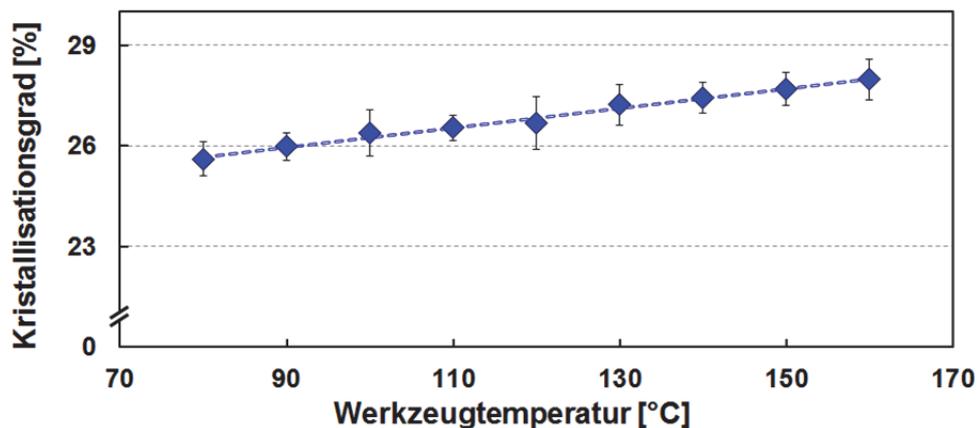
**Bild 4-9:** Haftfestigkeiten unter Variation der Werkzeugtemperatur der PA6.6-Vorspritzlinge

Als Elastomerkomponente der zweistufig hergestellten Schälprüfkörper war die Kautschukmischung HNBR 1 + 12 phr TMCH + 8 phr TAIC + 2 phr CDPA verwendet worden. Die PA6.6-Platten waren vor dem Aufspritzen des Kautschuks im Ofen jeweils auf die Vulkanisationstemperatur von 150°C vorgewärmt worden. Die Ursache für diesen geringen Anstieg der Haftwerte mit sinkender PA6.6-Werkzeugtemperatur kann nicht eindeutig zugeordnet werden; eine Ände-

rung sowohl im Kristallisationsverhalten als auch in der Oberflächenstruktur kommt dafür in Frage. Diese beiden Aspekte wurden in Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur untersucht.

### 4.3.2 Kristallisation

Bei der Kristallisation von PA6.6 kommt es beim Erstarren der Schmelze zu einer partiellen dreidimensionalen Ordnung der Molekülketten im Polymer. Ausgehend von Kristallisationskeimen lagern sich die Molekülketten faltenförmig aneinander an und bilden Kristallite. Diese sind die Bausteine für weitere Überstrukturen wie Lamellen oder Sphärolithe. Aufgrund des strukturellen Aufbaus dieser kristallinen Polymerbereiche sind dort keine Interdiffusionsvorgänge möglich, diese finden bei  $T \geq T_g$  ausschließlich in den amorphen Bereichen statt. Aus diesem Grund eignen sich in Bezug auf die Kristallinität amorphe Thermoplastoberflächen oder Oberflächen mit geringen Kristallisationsgraden besser für interdiffusionsgebundene Haftverbunde als stark kristalline Oberflächen. Generell ist der Kristallisationsgrad abhängig von der jeweiligen Polymerstruktur. Innerhalb dieses Systems wird die Bildung der Kristallite neben den Additiven und Füllstoffen auch stark von den Abkühlbedingungen der Polymerschmelze und damit beim Spritzgießen von der Werkzeugtemperatur beeinflusst [105]. Deshalb waren, wie in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben, die Kristallisationsgrade im Oberflächen- und späteren Kontaktflächenbereich der PA6.6-Platten unter Variation der Werkzeugtemperatur ermittelt worden.



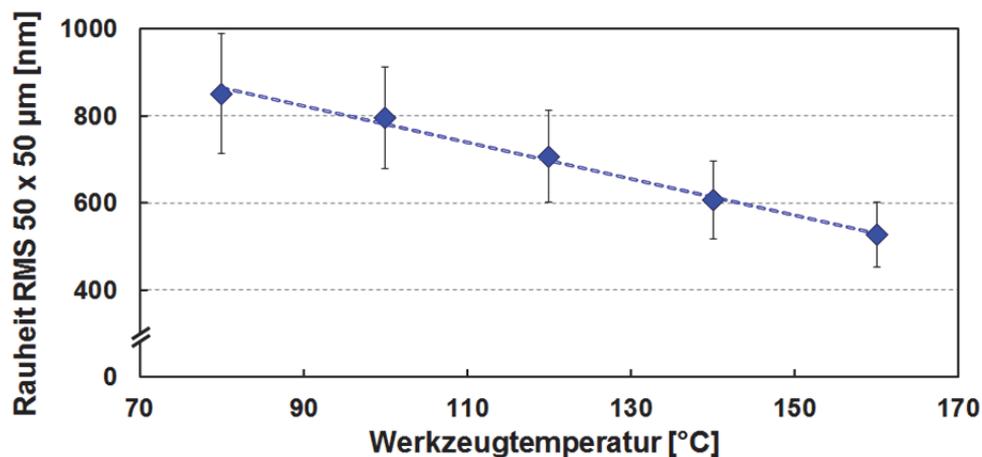
**Bild 4-10:** Kristallisationsgrade der PA6.6-Oberfläche unter Variation der Werkzeugtemperatur

Wie in Bild 4-10 deutlich wird, ist im untersuchten Werkzeugtemperaturbereich mit steigender Temperatur ein leichter Anstieg des Kristallisationsgrades um etwa 2,5% vorhanden. Dieser ist vermutlich auf die sinkende Abkühlgeschwindigkeit des oberflächennahen PA6.6 mit höherer Werkzeugtemperatur zurückzuführen. Eine geringere Abkühlgeschwindigkeit und damit eine längere höhere Temperatur geben den Polymerketten des PA6.6 mehr Zeit, sich aus dem ungeordneten Zustand in der Schmelze beim Abkühlen in einer dreidimensionalen Struktur um Kristallisationskeime anzuordnen. Je schneller also der Temperaturbereich, in dem eine Kristallitbildung durch ausreichende Kettenbeweglichkeit noch möglich ist, unterschritten wird, umso kleiner wird im Polymer der kristalline und umso größer der amorphe Anteil [32]. In Bezug auf die Haftwerte, die in Bild 4-9 gezeigt sind, ist dementsprechend eine Korrelation mit dem Kristallisationsverhalten festzustellen. Steigende Werkzeugtemperaturen erhöhen geringfügig den Kristallisationsgrad des PA6.6 an der Oberfläche, dadurch werden die Möglichkeiten für Interdiffusionsvorgänge in Verbindung mit dem anschließend aufgespritzten HNBR-Kautschuk entsprechend reduziert und es ergeben sich leicht sinkende Haftwerte. Somit könnte das in Bild

4-9 dargestellte Haftverhalten mit Hilfe der Kristallisation des PA6.6 erklärt werden, gleichzeitig muss aber auch die Struktur der Oberfläche in Abhängigkeit von der Werkzeugtemperatur betrachtet werden.

### 4.3.3 Oberflächenstruktur

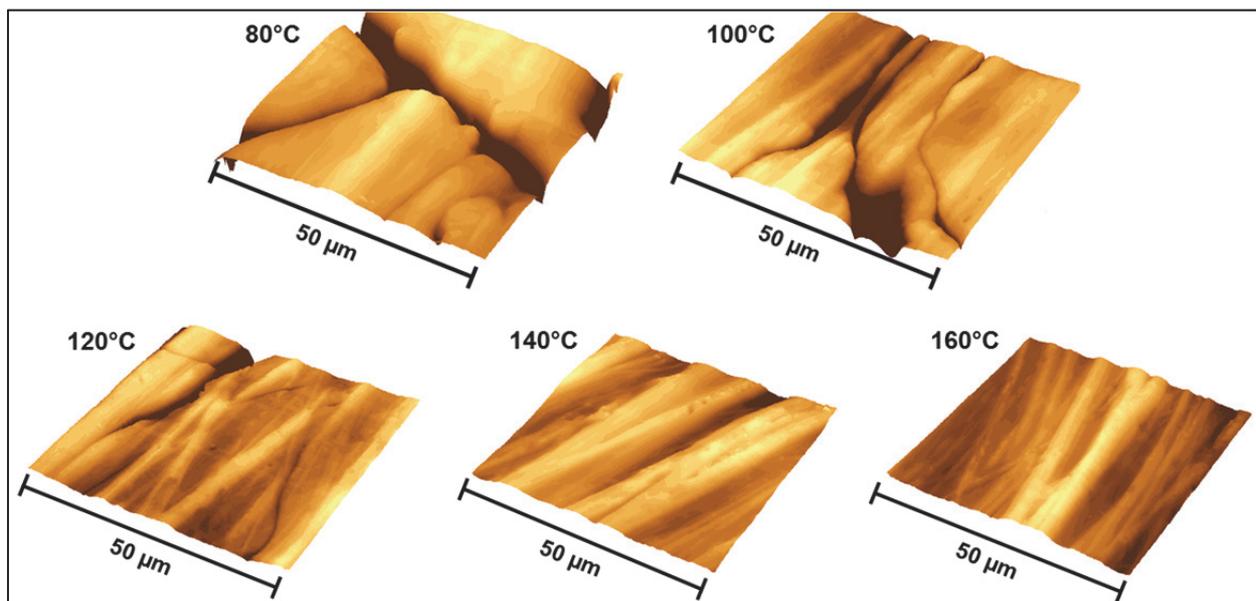
Der mögliche Einfluss der Oberflächenstruktur bzw. Oberflächenrauheit der ersten Werkstoffkomponente auf die Verbundhaftung unter dem Aspekt der mechanischen Adhäsion ist bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Die Füllung von Poren und anderen Oberflächenunebenheiten kann durch Hinterschneidungen zusätzlich zu anderen Haftmechanismen zu einer mechanischen Verklammerung führen. Des Weiteren wird bei einer höheren Rauheit von einer Vergrößerung der effektiven Oberfläche ausgegangen. So lange also bei der erzeugten Oberflächenstruktur des PA6.6 eine ausreichende Benetzbarkeit durch die Kautschukmischung ohne haftungsmindernden Schmutz- und Lufteinschlüssen gewährleistet ist, wird bei einer raueren Oberfläche von einem positiven Einfluss auf das Haftverhalten ausgegangen. Ähnlich wie der zuvor untersuchte Kristallisationsgrad des PA6.6 zeigt auch die Oberflächenrauheit der spritzgegossenen PA6.6 Platten eine Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit und damit von der Werkzeugtemperatur. Dieses Verhalten konnte mit Hilfe von AFM-Rauheitsmessungen nachgewiesen werden, Bild 4-11 zeigt die ermittelten Werte von jeweils 5 Messpositionen.



**Bild 4-11:** Rauheitswerte der PA6.6-Oberfläche unter Variation der Werkzeugtemperatur

Die Abhängigkeit der Oberflächenrauheit von der Abkühlgeschwindigkeit und damit von der Werkzeugtemperatur wird in Bild 4-11 deutlich, mit steigender Werkzeugtemperatur nimmt die Rauheit ab. Voruntersuchungen hatten dazu ergeben, dass das Niveau der Rauheit maßgeblich von den Glasfasern bestimmt wird, obwohl diese nicht direkt an der Oberfläche liegen und in der Regel von Polymermatrix umgeben sind. Die Rauheitswerte des gleichen PA6.6, jedoch ohne Glasfasern, lagen bei gleichen Versuchsbedingungen etwa 50% niedriger. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass die Glasfasern beim Einspritzen in die Kavität den Polymer-Schmelzestrom auf µm-Ebene immer wieder teilen. Beim Kontakt mit der kalten Werkzeugwand erstarrt dieser ungleichmäßige Materialfluss und führt auf diese Weise zu einer größeren Rauheit [32]. Dieses Fließverhalten wird auch in den AFM-Aufnahmen in Bild 4-12 deutlich, die repräsentativ die Oberflächen der PA6.6-Platten bei den unterschiedlichen Werkzeugtemperaturen, zugehörig zu den Rauheitswerten in Bild 4-11 zeigen.

Diese AFM-Oberflächenaufnahmen verdeutlichen visuell die Rauheitswerte in Bild 4-11. Bei niedrigen Werkzeugtemperaturen haben sich tiefe Strukturen in der Oberfläche gebildet, die vermutlich durch die ständige Teilung des Schmelzestroms durch die Glasfasern und das anschließende Erstarren an der kalten Werkzeugwand entstanden sind. Mit zunehmend wärmerer Werkzeugtemperatur reduzieren sich die tiefen Strukturen, das PA6.6 bleibt bei steigenden Temperaturen länger fließfähig und kann auf diese Weise unter Einwirkung von Einspritz- und Nachdruck vor dem Erstarren eine gleichmäßigere Oberfläche bilden.



**Bild 4-12:** AFM-Aufnahmen der PA6.6-Oberfläche unter Variation der Werkzeugtemperatur

Somit zeigen, analog zu den Rauheitsmesswerten, auch diese AFM-Aufnahmen sinkende Oberflächenrauheiten mit steigenden Werkzeugtemperaturen. Unter der Annahme, dass eine erhöhte Oberflächenrauheit der ersten Komponente zu einer Vergrößerung sowohl der mechanischen Adhäsion als auch der effektiven Oberfläche führt, ist dementsprechend in Bezug auf die Haftwerte in Bild 4-9 eine Korrelation möglich. Steigende Werkzeugtemperaturen reduzieren die Oberflächenrauheit, dadurch werden die effektive Oberfläche und die Möglichkeiten für eine mechanische Verklammerung verringert und es resultieren leicht sinkende Haftwerte.

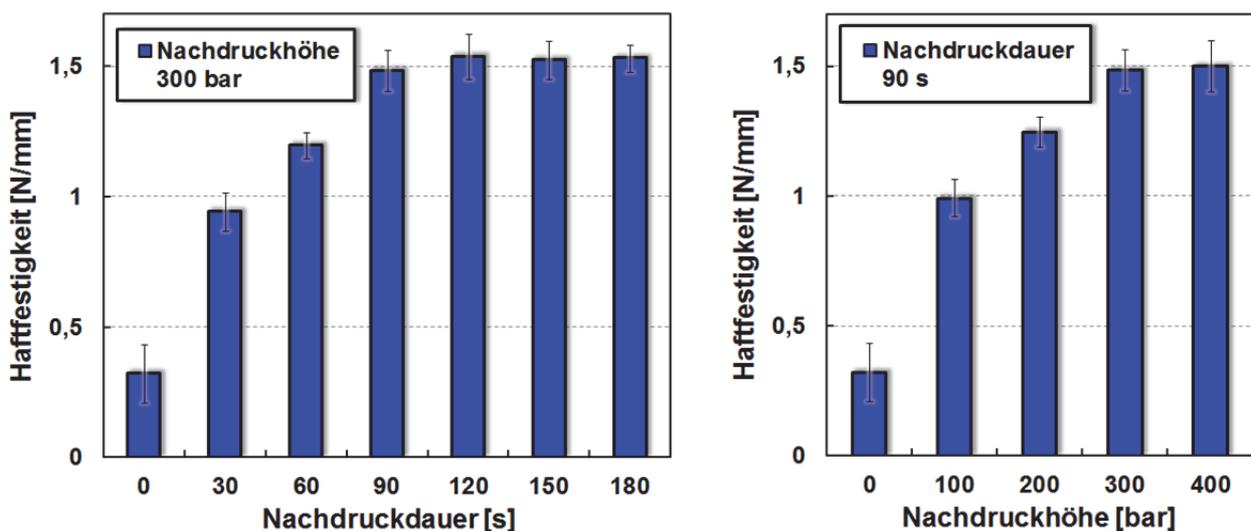
Der Einfluss der Werkzeugtemperatur bei der Herstellung der PA6.6-Vorspritzlinge auf die Verbundhaftung, wie er in Bild 4-9 zu sehen ist, ist relativ gering. Da sowohl die Untersuchung der PA6.6-Kristallisation als auch der Oberflächenrauheit eine gute Korrelation mit den Haftwerten zeigt und auch bei diesen beiden Materialeigenschaften die Temperaturabhängigkeit nicht sehr ausgeprägt ist, ist eine genaue Zuordnung des Haftverhaltens zu einem dieser beiden Faktoren nicht möglich. Um dementsprechend für die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit zum Einfluss der Prozessparameter und der Rezepturbestandteile auf die Verbundhaftung die Konstitution und die Beschaffenheit der vorgelegten PA6.6-Oberfläche als zusätzlichen Einflussparameter vollständig auszuschließen, wurden die PA6.6-Vorspritzlinge aller Variationsversuche unter den, in Kapitel 3.2.3 aufgeführten Prozessbedingungen hergestellt. Damit kann der Fokus auf die Elastomerkomponente gelegt und eine Vergleichbarkeit der Haftwerte gewährleistet werden.

## 4.4 Prozesseinflüsse auf die Verbundhaftung

### 4.4.1 Kautschuk-Nachdruck

Die Ausbildung jeglicher Haftmechanismen findet nach der vollständigen Füllung der Kautschuk-Kavität statt. Grundvoraussetzung für eine effektive Wirkung der Mechanismen ist eine ausreichende Benetzung der Oberfläche des PA6.6-Vorspritzlings durch die jeweilige Kautschukschmelze. Diese notwendige Benetzung wird u.a. bestimmt durch den Forminnendruck im Kautschuk-Formnest, der zu einem großen Anteil aus dem maschinell regelbaren Prozessparameter Nachdruck resultiert.

Das Aufbringen des Nachdrucks auf der Kautschukseite beeinflusst das Forminnendruckverhalten, wie es in Bild 4-3 dargestellt ist. Insbesondere der Druck in der ersten Zeit direkt nach der Formfüllung, so lange die Kautschuk-Formmasse noch nicht anvernetzt und somit noch fließfähig ist, entscheidet darüber, ob die Oberflächenstrukturen, wie sie in Bild 4-12 zu sehen sind, ausreichend durch den Kautschuk gefüllt werden. Eine ausreichende Benetzung sollte zum einen, wenn es die Geometrie der Oberflächenstruktur ermöglicht, eine mechanische Adhäsion begünstigen und zum anderen zu einer Vergrößerung der effektiven Kontaktfläche zwischen dem PA6.6 und der Kautschukmischung führen, in der die notwendige Annäherung der Moleküle beider Materialien erzielt wird. Inwieweit der Einfluss des Kautschuk-Nachdrucks auf das Haftverhalten der Theorie nach tatsächlich vorhanden ist, sollten Haftungsuntersuchungen unter Variation des Nachdrucks zeigen. Die Ergebnisse sind in Bild 4-13 dargestellt.

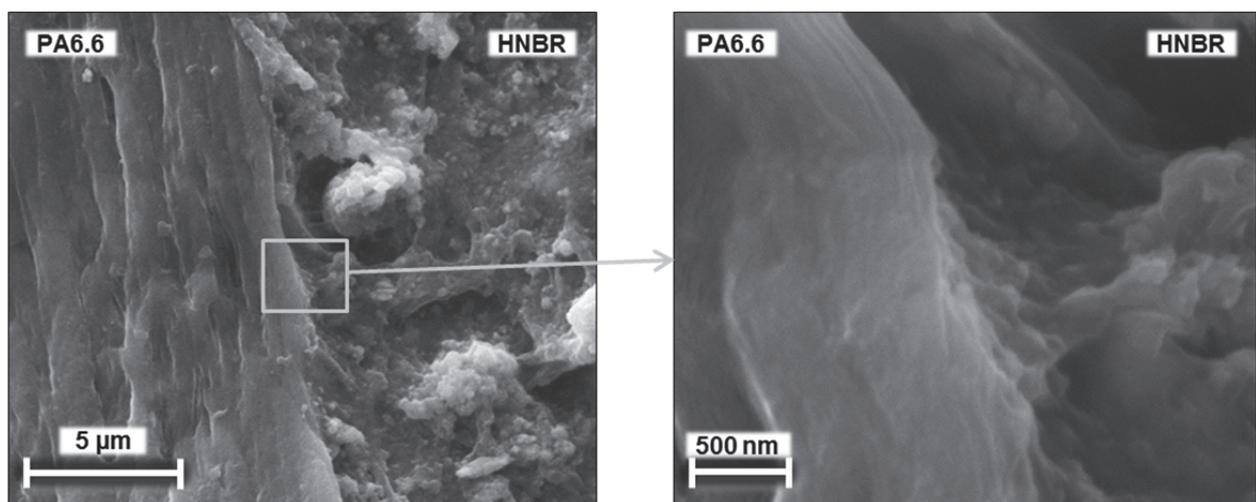


**Bild 4-13:** Haftfestigkeiten unter Variation des Kautschuk-Nachdrucks: links Variation der Nachdruckdauer, rechts Variation der Nachdruckhöhe

Als Elastomerkomponente der zweistufig hergestellten Schälprüfkörper war die Kautschukmischung HNBR 1 + 4 phr DIPP + 8 phr TAIC + 2 phr CDPA verwendet worden. Variiert wurde die Nachdruckdauer bei konstanter Nachdruckhöhe und umgekehrt. Dabei zeigt sich in beiden Variationsstufen ein deutlicher Einfluss des Kautschuk-Nachdrucks auf die Haftung. Wird überhaupt kein Nachdruck auf den eingespritzten Kautschuk ausgeübt, ergibt sich eine sehr geringe Haftfestigkeit, sie beträgt nur etwa 20% des maximal erzielten Wertes. Sobald dann in der jeweils niedrigsten Stufe ein Nachdruck aufgebracht wird, ist bei beiden Variationsreihen bereits eine Verdreifachung der Haftfestigkeit zu beobachten. Demnach ist davon auszugehen, dass

ohne die Verwendung eines Mindestnachdrucks nur eine unzureichende Benetzung der PA6.6-Oberfläche durch den Kautschuk stattfindet. Mit weiter steigender Nachdruckdauer und Nachdruckhöhe werden auch die Haftwerte bis zu einem Maximum annähernd linear erhöht. Das Maximum wird bei den verwendeten Einstellungen nach etwa 90 s und bei etwa 300 bar erreicht, eine weitere Verlängerung oder Erhöhung des Nachdrucks führt zu keiner weiteren Haftungssteigerung. Das Vorliegen eines vergleichbaren Maximums in den beiden Variationsstufen lässt darauf schließen, dass in diesem Punkt eine bestmögliche Benetzung der Oberflächenstrukturen des PA6.6 durch die Kautschukmischung stattgefunden hat. Unter Berücksichtigung der resultierenden Forminnendruckverläufe in Bild 4-3 kann außerdem festgestellt werden, dass nach einer Nachdruckzeit von 90 s bei 300 bar der Anguss nahezu vollständig durchvulkanisiert ist, so dass bei Beendigung des Nachdrucks nur ein geringer Druckverlust auftritt und deshalb der Forminnendruck über die gesamte Vulkanisationsphase nur minimal unterhalb des möglichen Druckmaximums verläuft. Aufgrund dieser Erkenntnisse und der erfolgreichen Validierung mit anderen verwendeten Kautschukmischungen wurden diese Nachdruckparameter von 90 s Nachdruckzeit und 300 bar Nachdruckhöhe bei allen weiteren Untersuchungen zum Einfluss der Rezepturbestandteile auf die Haftung verwendet.

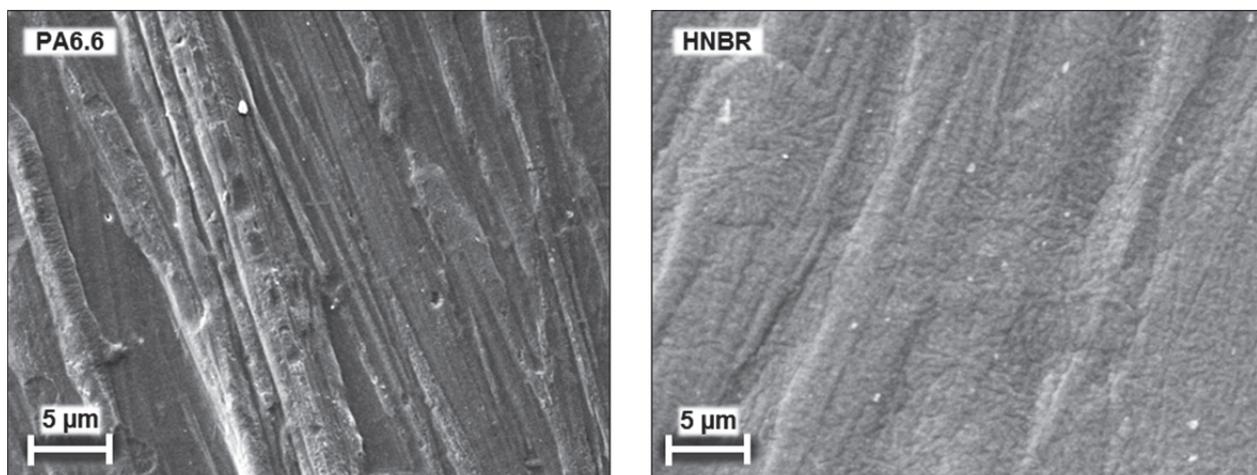
Nachdem zuvor anhand von Haftwerten der Einfluss der Kautschuk-Nachdruckphase auf die Verbundfestigkeit unter Verwendung einer Kautschukgrundmischung aufgezeigt wurde, sollte diese Erkenntnis mit Hilfe der bereits in Kapitel 4.1.3 untersuchten, gut haftenden Kombination aus PA6.6 und einer HNBR-Praxismischung rasterelektronenmikroskopisch bestätigt werden. Dazu war dieser Verbund einmal mit einem Kautschuk-Nachdruck von 300 bar über 90 s hergestellt worden, so dass sich hohe Haftwerte ergaben, und ein zweites Mal mit einem Nachdruck von 100 bar über 15 s, woraus eine deutlich geringere Haftfestigkeit resultierte. Der Grenzflächenbereich des Schälprüfkörpers, der unter langem und hohem Nachdruck produziert wurde, ist in folgendem Bild 4-14 im Querschnitt dargestellt.



**Bild 4-14:** REM-Aufnahmen: Grenzflächenbereich eines PA6.6-HNBR-Verbundes mit optimaler Benetzung des PA6.6 durch den Kautschuk

Mit Bild 4-14 wird ein Einblick in den Bereich der Grenzfläche gegeben, wobei die rechte Aufnahme den im linken Bild mit dem Rechteck umrandeten Bereich als Ausschnitt vergrößert darstellt. Trotz der starken mechanischen Beanspruchung durch den Abkühl- und Schneidprozess ist der Verbund bestehen geblieben, was noch einmal die gute Haftung belegt. Auf der jeweils linken Seite ist in den Aufnahmen das PA6.6 zu sehen. Die rechte Seite zeigt das Elastomer mit

zahlreichen Füllstoffpartikeln und zwischen den beiden Komponenten verläuft die Grenzfläche. Der erkennbare Höhenunterschied zwischen dem PA6.6 und dem HNBR wurde dadurch hervorgerufen, dass die Probe für den Schneidprozess unter die Glas temperatur beider Komponenten auf  $-50^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt und die Probe dann geschnitten wurde. Beim anschließenden Auftauprozess hat sich aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungen der Materialien der Höhenunterschied ergeben. Dieser ist auch der Grund dafür, dass AFM-Untersuchungen des Grenzflächenbereichs im Querschnitt nicht erfolgreich durchgeführt werden konnten, da der Cantilever nicht in der Lage war, diesen Höhenunterschied zu überwinden. Trotz des Höhenunterschieds in diesen Aufnahmen ist ein sehr gutes Benetzungsverhalten der beiden Komponenten erkennbar. Weder Luft einschlüsse noch andere Fehlstellen, die auf eine nicht vollständige Ausfüllung der PA6.6-Oberflächenstrukturen schließen lassen, sind im Grenzflächenbereich zu beobachten. Insbesondere die rechte vergrößerte Aufnahme, in der der Materialübergang vom Thermoplast zum Elastomer nicht eindeutig identifiziert werden kann, unterstreicht die sehr gute Benetzung des PA6.6 durch den Kautschuk. Dadurch ist die ausreichende Annäherung der Moleküle beider Materialien gewährleistet, die entsprechenden Haftmechanismen können effektiv wirken und es entsteht die ermittelte hohe Verbundhaftung. Eine Aussage über die Art der Haftmechanismen kann anhand dieser Bilder allerdings nicht gemacht werden. Im Gegensatz dazu ergab sich bei der gleichen Materialkombination, die unter niedrigem und kurzem Kautschuk-Nachdruck entstand, eine deutlich geringere Haftung. Eine vergleichbare REM-Aufnahme im Querschnitt der Grenzfläche war hierbei nicht möglich, da der Verbund durch die Probenpräparation immer wieder getrennt wurde. Deshalb war der Schälprüfkörper manuell getrennt und die beiden Kontakt oberflächen mittels REM untersucht worden. Diese Oberflächen aufnahmen von PA6.6 und HNBR-Elastomer sind in Bild 4-15 zu sehen.



**Bild 4-15:** REM-Aufnahmen: Oberflächen eines PA6.6-HNBR-Verbundes mit unzureichender Benetzung; links PA6.6, rechts HNBR-Elastomer

Diese REM-Aufnahmen veranschaulichen detailliert die jeweiligen Oberflächen des Kontaktbereichs nach der Trennung des Verbundes. Auf der Oberfläche des PA6.6 in der linken Aufnahme sind deutlich sehr feine, fast faserartige Strukturen erkennbar. Diese stellen eine polymere Abformung der Werkzeugoberfläche vom Spritzgießprozess dar. Glasfasern als Ursache dieser Strukturen sind aufgrund der Faserdurchmesser von etwa  $10\ \mu\text{m}$  ausgeschlossen. Die rechte Aufnahme zeigt dagegen die Oberfläche des HNBR-Gegenstücks, welche sich durch eine sichtlich gröbere und weniger tiefe Struktur auszeichnet. Die sehr feinen und tiefen Materialtäler, die an der Oberfläche des PA6.6 im linken Bild erkennbar sind, sind von der Kaut-

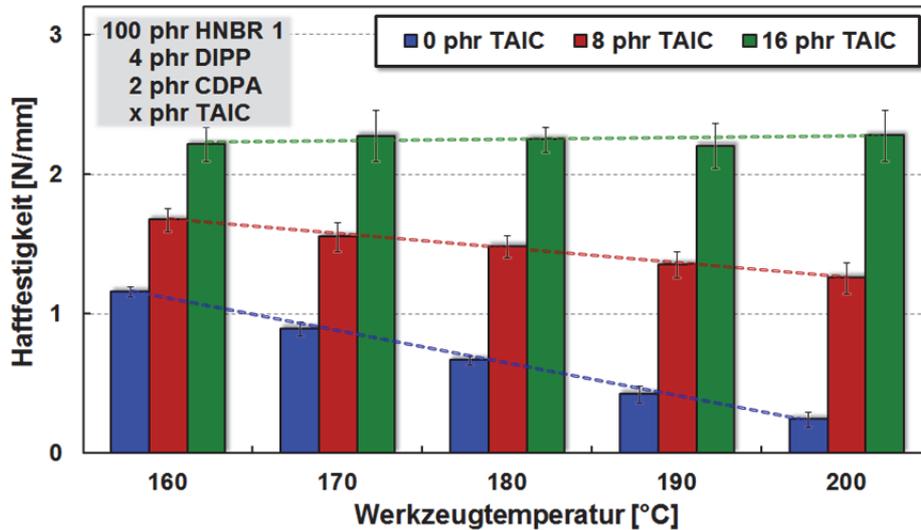
schukschmelze während der Einspritz- und Nachdruckphase scheinbar nur unzureichend ausgefüllt worden. Diese unvollständige Benetzung hat dementsprechend zu einer Verringerung der effektiven Kontaktfläche zwischen den Komponenten und somit letztendlich zu einer reduzierten Verbundhaftung geführt. Mit Hilfe dieser REM-Aufnahmen kann also das, in Bild 4-13 anhand von Haftwerten ermittelte, nachdruckabhängige Benetzungsverhalten bestätigt werden. Durch einen Nachdruck auf der Kautschukseite von geeigneter Höhe und Dauer muss eine annähernd vollständige Benetzung zwischen den Komponenten erzielt werden, um die Voraussetzung für eine ausreichende Kontaktfläche zum Wirken von Haftmechanismen zu erfüllen. Je nach eingesetzter Kautschukmischung, nach Viskosität und Vernetzungsgeschwindigkeit, kann eine andere Nachdruckdauer und Nachdruckhöhe für eine optimale Benetzung erforderlich sein. Hohe Vernetzungsgeschwindigkeiten, die die Fließfähigkeit der Mischung sehr schnell reduzieren, lassen nur eine kurze Wirksamkeit des Nachdrucks zu. Damit überhaupt der positive Effekt eines möglichst langen und hohen Nachdrucks auf das Benetzungsverhalten so deutlich an den Haftwerten sichtbar wird wie in Bild 4-13, müssen bei der jeweiligen Materialkombination entsprechend wirksame Haftmechanismen möglich sein, die von einer Vergrößerung der Kontaktfläche profitieren. Untersuchungen mit industriellen Kunden-Kautschukmischungen, die rezepturbedingt nur zu sehr niedrigen Haftwerten mit PA6.6 führten, haben unter Variation des Nachdrucks nur eine geringe bis gar keine Veränderung der Haftwerte gezeigt. Aufgrund dieser Erkenntnis kann auch für das Verbundsystem aus Thermoplast und vernetzendem Kautschuk diagnostiziert werden, dass, wie es in anderen Arbeiten für andere Materialtypen ermittelt wurde [12, 19], eine ausreichende Benetzung der Komponenten zwar die Grundvoraussetzung für einen haftenden Materialverbund darstellt, das maximal erreichbare Haftungs niveau aber durch die Wirksamkeit der Haftmechanismen und damit durch die Materialverträglichkeit und die Mischungsrezeptur bestimmt wird.

#### 4.4.2 Werkzeug- / Vernetzungstemperatur

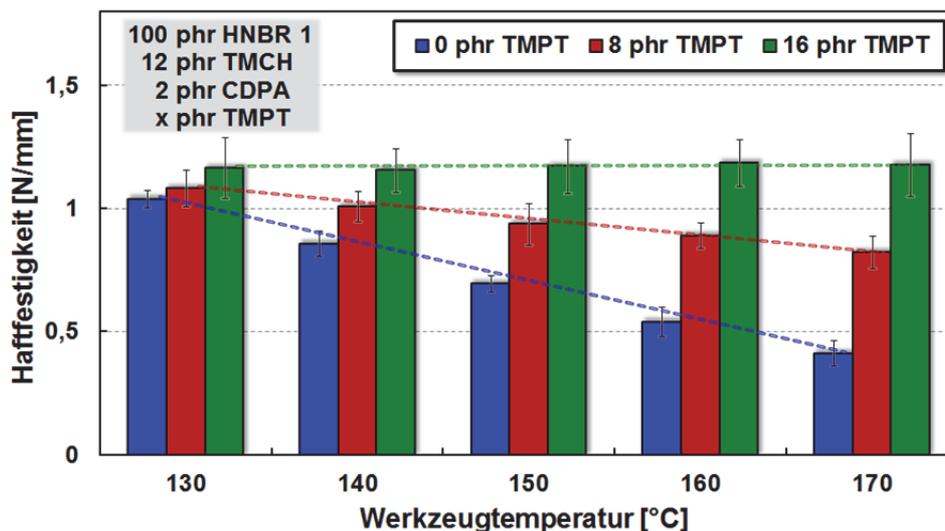
Die Temperatur in der Grenzfläche zwischen Thermoplast und Elastomer spielt für die Haftmechanismen Interdiffusion und Covulkanisation eine entscheidende Rolle. Sie ergibt sich vorrangig durch die eingestellte Werkzeug- und damit Vulkanisationstemperatur. Während durch höhere Temperaturen Diffusionsvorgänge begünstigt werden, bewirken diese gleichzeitig auch einen schnelleren Peroxidzerfall und eine schnellere Vernetzung der Elastomerkomponente, wodurch weitere Molekülbewegungen der Kautschukketten größtenteils verhindert werden. Haftungsbezogen wirken diese temperaturabhängigen Mechanismen dementsprechend gegenläufig. Die tatsächliche Temperaturentwicklung in der Grenzfläche in Abhängigkeit des eingesetzten Peroxids und der Werkzeugtemperatur sowie der daraus resultierende Peroxidumsatz ist in Kapitel 4.1.1 in Bild 4-1 dargestellt und beschrieben.

Daran anschließend wurden für verschiedene Kautschukmischungen Haftungsuntersuchungen unter Variation der Werkzeugtemperatur durchgeführt. Da alle für diese Versuche benötigten PA6.6-Platten bei konstanter Werkzeugtemperatur vorgespitzt worden waren, kann der in den Kapiteln 4.3.2 und 4.3.3 beschriebene temperaturbedingte Einfluss der PA6.6-Oberfläche auf die Haftung ausgeschlossen werden. Deshalb können die Auswirkungen der Temperaturvariation auf das Haftverhalten ausschließlich auf die Vernetzungsreaktionen und die Vernetzungsgeschwindigkeit der jeweiligen Kautschukmischung sowie dem damit verbundenen Potential zu Interdiffusionsvorgängen zurückgeführt werden. In Bild 4-16 sind die Haftwerte der Kautschukmischung mit DIPP als Peroxid und TAIC als Coaktivator unter Variation der Werkzeugtempera-

tur und der Coaktivator-Konzentration dargestellt, Bild 4-17 zeigt zur Validierung des Temperaturverhaltens die Haftwerte mit dem Peroxid TMCH und dem Coaktivator TMPT. Die Mischungen mit den beiden anderen Peroxid-Coaktivator-Kombinationen DIPP-TMPT und TMCH-TAIC verhalten sich ebenfalls gleichartig.



**Bild 4-16:** Haftfestigkeiten unter Variation der Werkzeugtemperatur und der Coaktivator-Konzentration mit DIPP als Peroxid und TAIC als Coaktivator



**Bild 4-17:** Haftfestigkeiten unter Variation der Werkzeugtemperatur und der Coaktivator-Konzentration mit TMCH als Peroxid und TMPT als Coaktivator

Ein Vergleich dieser beiden Bilder ergibt ein annähernd identisches Temperaturverhalten der Haftung unter Variation der Werkzeugtemperatur, verdeutlicht durch die gestrichelten Linien. Der Unterschied im Haftungs-niveau zwischen den Mischungen mit TAIC und TMPT als Coaktivator wird in Kapitel 4.5.3 unter Betrachtung der Coaktivator-Eigenschaften erläutert, er ist an dieser Stelle für die generelle Untersuchung des Temperaturverhaltens nicht relevant. In beiden Bildern unter Verwendung der unterschiedlichen Mischungen ist erkennbar, dass jeweils ohne Coaktivator eine starke Abhängigkeit der Haftwerte von der Werkzeug- und damit Vernetzungstemperatur vorliegt. Mit steigender Temperatur und dem damit verbundenen beschleunigten Peroxidumsatz, wie in Bild 4-1 bereits gezeigt wurde, nehmen über einen Temperaturbereich von 40°C die Haftwerte um 60% bis 80% ab. Das lässt darauf schließen, dass ein Großteil der

Haftkraft bei diesen Coaktivator freien Mischungen auf Interdiffusionsprozesse zurückzuführen ist. Mit steigender Temperatur wird die Vernetzungsgeschwindigkeit erhöht, die Polymerketten des Kautschuks immer schneller durch Vernetzungsstellen fixiert und dadurch die für die Diffusion benötigte Zeit enorm verkürzt. Diese Veränderung des Zeitfaktors wird bei der Betrachtung sowohl von Bild 4-1 als auch von den Umsatzgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und den Inkubationszeiten  $t_i$  in Tabelle 4-2 deutlich. Aus den kürzeren Inkubations- und somit auch Diffusionszeiten mit steigender Temperatur resultieren verringerte Diffusionsreichweiten und damit letztendlich die reduzierten Haftwerte, wie sie in Bild 4-16 und Bild 4-17 zu sehen sind.

**Tabelle 4-2:** Umsatzgeschwindigkeitskonstanten und Inkubationszeiten der Kautschukmischungen bei unterschiedlichen Temperaturen

	HNBR1 + 4 phr DIPP + 2 phr CDPA + 0 phr TAIC					HNBR1 + 12 phr TMCH + 2 phr CDPA + 0 phr TMPT				
T [°C]	160	170	180	190	200	130	140	150	160	170
k [1/min]	0,061	0,168	0,440	1,114	2,756	0,069	0,200	0,528	1,351	3,583
$t_i$ [min]	2,31	1,14	0,69	0,53	0,45	2,54	1,26	0,71	0,52	0,42
	HNBR1 + 4 phr DIPP + 2 phr CDPA + 8 phr TAIC					HNBR1 + 12 phr TMCH + 2 phr CDPA + 8 phr TMPT				
T [°C]	160	170	180	190	200	130	140	150	160	170
k [1/min]	0,049	0,132	0,333	0,822	1,992	0,067	0,193	0,513	1,326	3,476
$t_i$ [min]	4,61	1,96	1,11	0,63	0,49	0,45	0,43	0,41	0,40	0,38
	HNBR1 + 4 phr DIPP + 2 phr CDPA + 16 phr TAIC					HNBR1 + 12 phr TMCH + 2 phr CDPA + 16 phr TMPT				
T [°C]	160	170	180	190	200	130	140	150	160	170
k [1/min]	0,046	0,125	0,330	0,778	1,967	0,067	0,186	0,482	1,231	3,271
$t_i$ [min]	4,84	2,19	1,24	0,65	0,51	0,26	0,23	0,21	0,20	0,18

Mit Zugabe von 8 phr der Coaktivatoren ist zwar weiterhin die Abhängigkeit erkennbar, dass mit steigender Temperatur die Haftwerte abnehmen, diese ist jedoch nicht mehr so stark ausgeprägt wie bei den Coaktivator freien Mischungen. Die Abnahme der Werte beträgt über den Temperaturbereich von 40°C nur noch etwa 25%. Anhand der Daten für die jeweilige Vernetzungskinetik in Tabelle 4-2, Peroxidumsatz und Inkubationszeit, kann diese veränderte Temperaturabhängigkeit der Haftwerte gegenüber den Coaktivator freien Mischungen nicht erklärt werden. Deshalb muss bei diesen Mischungen mit Coaktivator neben der Interdiffusion von einem vergrößerten Beitrag der grenzflächenübergreifenden Covulkanisation zur Haftkraft ausgegangen werden, wie bereits durch die Ergebnisse in Kapitel 4.2 gezeigt wurde. Dieser wird erzeugt durch die reaktiven Coaktivatoren, die nach dem Schema in Bild 2-17 die Anzahl an Vernetzungsstellen sowohl in der Kautschukmischung als auch in der Grenzfläche erhöhen und somit zu einer gesteigerten Haftfestigkeit führen. Die Stärke dieses Mechanismus ist in Bezug auf die Haftungserzeugung nahezu temperaturunabhängig, je nach Temperatur werden die möglichen Vernetzungsstellen schneller oder langsamer gebildet. Bestätigt wird diese Annahme durch die jeweiligen Haftwerte in Bild 4-16 und Bild 4-17 bei Zugabe von 16 phr der Coaktivatoren, mit beiden Peroxiden und beiden Coaktivatoren ist keine Temperaturabhängigkeit mehr vorhanden. Es ergeben sich jeweils im gesamten gemessenen Temperaturbereich annähernd

identische Haftfestigkeiten. Das spricht dafür, dass bei dieser hohen Coaktivator-Konzentration die chemische Covulkanisation der beiden Komponenten über die beschriebenen Coaktivatorbrücken den größten und damit relevanten Anteil der erzeugten Haftkraft ausmacht. In Bezug auf die Vulkanisationszeiten, die bei niedrigen Temperaturen sehr lang und somit unwirtschaftlich sind, ist dementsprechend ein Verbundsystem anzustreben, bei dem die Haftwerte zum Großteil auf dem temperaturunabhängigen Mechanismus der chemischen Vernetzung über die Grenzfläche basieren. Auf diese Weise können Verbundbauteile mit starker Haftung auch bei hohen Temperaturen und damit kurzen Zykluszeiten gefertigt werden. Um für die industrielle Praxis auch bei Kombinationen, die diesen Mechanismus nicht begünstigen, eine gute und temperaturunabhängige Haftung über eine chemische Covulkanisation zu ermöglichen, werden reaktive und somit haftungsverstärkende Stoffe in die Thermoplastkomponente eingebracht [92, 163]. Diese lagern sich während des Spritzgießprozesses an der Formteilerfläche an und fördern nach dem Aufspritzen der Kautschukkomponente in der Grenzfläche eine chemische Covulkanisation. Als Querversuch war die in Bild 4-16 angegebene Mischung mit 8 phr TAIC in Kombination mit dem in Kapitel 3.1 aufgeführten, mit <4% TMPT haftmodifizierten PA6.12 unter der gleichen Variation der Werkzeugtemperatur gespritzt worden. Es resultierten Haftwerte, die unabhängig von der Temperatur bei einem Niveau von etwa 4 N/mm lagen. Damit konnten die zuvor aufgestellten Theorien über die Temperaturabhängigkeit der Haftmechanismen zusätzlich bestätigt werden. Als Erkenntnis dieser Temperaturuntersuchungen ist festzuhalten, dass das Haftverhalten bei den analysierten PA6.6-HNBR-Kombinationen überwiegend durch Interdiffusionsprozesse der Polymerketten bestimmt wird, auch wenn die Interdiffusionsschicht, wie in den TEM-Aufnahmen in Bild 4-7 gezeigt, nur ca. 20 µm beträgt. Daraus ergibt sich die gezeigte Abhängigkeit der Haftwerte von der Werkzeugtemperatur und damit von der Vernetzungsgeschwindigkeit. Geringe Peroxid-Umsatzgeschwindigkeiten ermöglichen in Kombination mit niedrigen Vernetzungsdichten eine lange und hohe Beweglichkeit der Polymerketten und führen auf diese Weise zu steigenden Diffusionstiefen und damit letztendlich zu einer höheren Verbundhaftung. Ein nahezu temperaturunabhängiges Haftverhalten kann bei Systemen mit chemischer Covulkanisation als Hauptmechanismus erzielt werden, was bei den verwendeten Mischungen durch eine sehr hohe Coaktivator-Konzentration erreicht wurde. Die Ursache, warum dieser Haftmechanismus der Covulkanisation bei den untersuchten Systemen aus Standard-PA6.6 und peroxidvernetztem HNBR bei mischungsüblichen Peroxid- und Coaktivator-Konzentrationen im Vergleich zur Interdiffusion nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint, wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

## **4.5 Rezeptureinflüsse auf die Verbundhaftung**

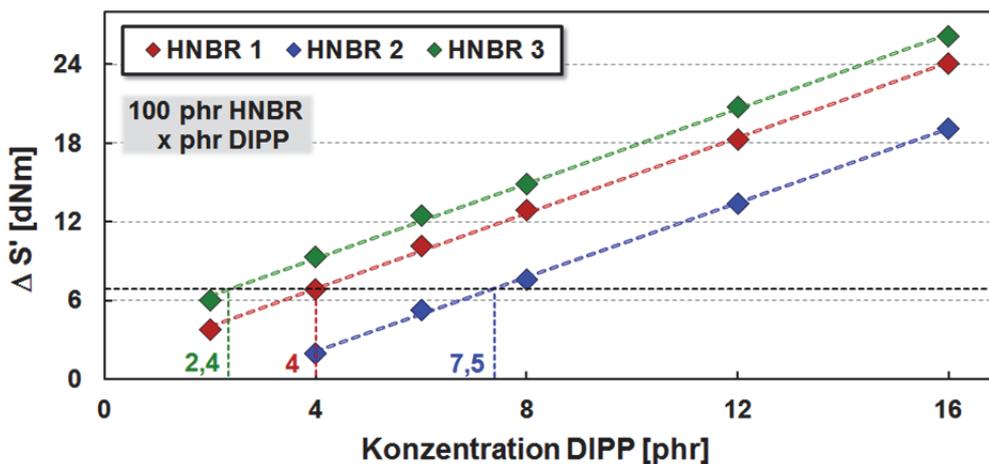
### **4.5.1 HNBR-Basispolymer**

#### **4.5.1.1 Molekulargewicht**

Neben den prozesstechnischen Haftungseinflüssen sind es aber vor allem die eingesetzten Materialien und ihre Eigenschaften, die das Niveau der Haftung bestimmen. Insbesondere die eingesetzten Kautschukmischungen mit den jeweiligen Rezepturbestandteilen beeinflussen maßgeblich das Haftverhalten, da die Wechselwirkungsvorgänge in der Mischung sowie die ablaufenden Vernetzungsprozesse im Kautschuk über die Ausbildung und Wirksamkeit jeglicher Haftmechanismen entscheiden. Die Abhängigkeit der vorwiegenden Mechanismen Interdiffusion und Covulkanisation von der Vernetzungsreaktion ist in den Kapiteln zuvor bereits im Ansatz

deutlich geworden. Da zudem in den folgenden Untersuchungen zur Rezepturvariation die PA6.6-Platten für alle Versuche unter den gleichen, in Kapitel 3.2.3 aufgeführten Prozessbedingungen vorgespitzt wurden, kann die Konstitution und die Beschaffenheit des vorgelegten PA6.6 als Einflussparameter ausgeschlossen werden. Damit wird die eindeutige Zuordnung von rezepturbedingten Haftungseinflüssen ermöglicht. Im Fokus der Untersuchungen standen dabei das Basispolymer sowie das Vernetzersystem aus Peroxid und Coaktivator.

Der verwendete Kautschuk beeinflusst durch seinen molekularen Aufbau und seine Molmasse entscheidend die Eigenschaften der unvernetzten Kautschukmischung sowie des daraus hergestellten Vulkanisats. Molmassenvariationen sowie Unterschiede in Kettenverzweigungen und Seitengruppen äußern sich in Viskositätsunterschieden und einer veränderten Molekülbeweglichkeit [27]. Wie sich diese genannten Mischungseigenschaften beim Verbundspritzgießen auch auf das Haftverhalten auswirken, wurde in systematischen Haftungsuntersuchungen mit HNBR-Kautschuk bei gleichem ACN-Gehalt und unterschiedlichem Molekulargewicht untersucht. Für die Variation des Molekulargewichts bei konstantem ACN-Gehalt von 34% wurden die in Tabelle 3-1 aufgeführten HNBR-Typen 1 bis 3 verwendet, als Peroxid wurde DIPP eingesetzt. Um bei den Haftungsuntersuchungen mit diesen peroxidvernetzten HNBR-Typen mit unterschiedlicher Molmasse den Einfluss einer unterschiedlichen Vernetzungsdichte auf die Haftung auszuschließen, wurden mittels Vulkameter die jeweiligen Vernetzungseffizienzen mit DIPP durch Konzentrationsreihen bestimmt. Diese sind in Bild 4-18 dargestellt.

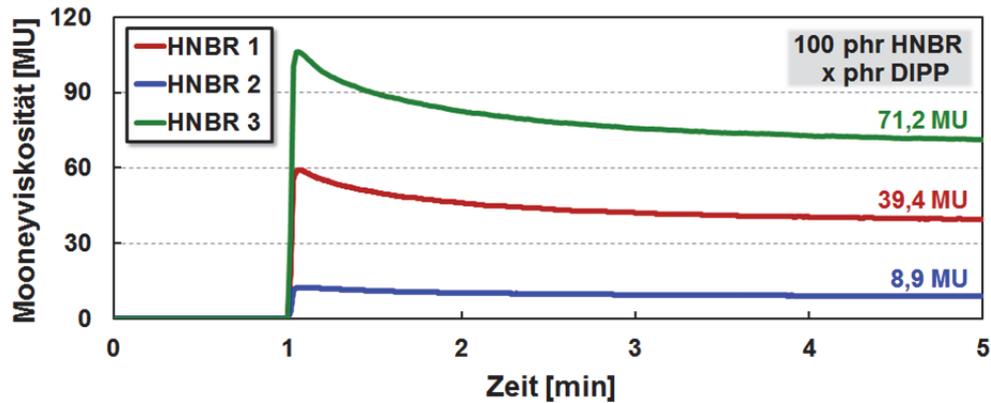


**Bild 4-18:** Vulkameter-Drehmomentdifferenz zur Charakterisierung der Vernetzungseffizienzen des Peroxids DIPP unter Variation der HNBR-Molmasse

Durch eine entsprechende Anpassung der DIPP-Konzentration bei HNBR 2 und 3 auf eine gleiche Drehmomentdifferenz kann dann eine annähernd vergleichbare Vernetzungsdichte angenommen werden. Als Ausgangsmischung wurde der HNBR 1 mit mittlerer Molmasse mit 4 phr DIPP verwendet, HNBR 2 mit geringerer Molmasse benötigt für die gleiche Vernetzungsdichte etwa 7,5 phr DIPP und HNBR 3 mit höherem Molekulargewicht kann mit 2,4 phr DIPP auf eine entsprechende Vernetzungsdichte vulkanisiert werden. Da für die drei HNBR-Typen keine zugehörigen Molekulargewichtswerte vorliegen, werden sie nachfolgend über ihre Viskosität nach Mooney charakterisiert. Die Verläufe der Viskositätsmessung ML1+4 bei 100°C der drei HNBR-Mischungen mit der jeweiligen Peroxidkonzentration zeigt das Bild 4-19.

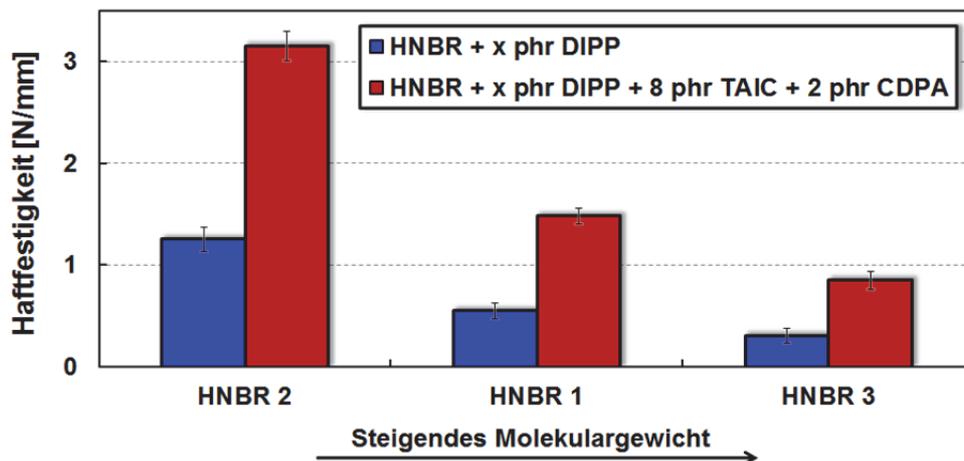
Wie in diesem Bild zu erkennen ist, liegen zwischen den HNBR-Typen Viskositätsdifferenzen von jeweils 30 Mooneyeinheiten, was auf relativ große Molmassenunterschiede hindeutet. Die-

se führen beim eigentlichen Spritzgießprozess zu Unterschieden im Fließverhalten und in der Schererwärmung. Mit Zunahme der Polymerkettenlänge erfährt das Material eine steigende innere Reibung und wird dadurch stärker erwärmt. Daraus folgt wiederum eine Abnahme der Viskosität [32].



**Bild 4-19:** Mooneyviskositätsverläufe ML1+4 (100°C) der HNBR-DIPP Kautschukmischungen

Wie sich die Änderung des Molekulargewichts auf die Verbundhaftung auswirkt, wurde durch entsprechende Haftuntersuchungen mit PA6.6 und den oben genannten, Vernetzungsdichte angepassten HNBR-DIPP-Kautschukmischungen ermittelt. Um darüber hinaus die Übertragbarkeit auf das als Ausgangsmischung verwendete System mit zusätzlichem Coaktivator und Alterungsschutzmittel zu überprüfen, wurden die zuvor angegebenen Mischungen für eine zweite Versuchsreihe überdies mit 8 phr TAIC und 2 phr CDPA versetzt. Das Resultat dieser Haftungsuntersuchungen ist in Bild 4-20 veranschaulicht.



**Bild 4-20:** Haftfestigkeiten zweier Mischungen unter Variation des HNBR-Molekulargewichts

Der Einfluss des Molekulargewichts auf das Haftverhalten ist in Bild 4-20 deutlich erkennbar. Mit zunehmender Polymerkettenlänge ist bei den Materialverbunden eine starke Abnahme der Haftfestigkeiten zu beobachten, diese ist bei beiden verwendeten Kautschukmischungen relativ betrachtet in annähernd gleichem Verhältnis ersichtlich. Das lässt darauf schließen, dass die Zugabe von TAIC und CDPA zwar das Haftungs-niveau beeinflusst, wie in den späteren Kapiteln 4.5.3 und 4.5.4 näher erläutert wird, nicht aber die generelle Haftfestigkeitstendenz unter Variation der Molmasse. Durch die Anpassung der Peroxid-Konzentration auf eine nahezu gleiche Vernetzungsdichte bei den drei HNBR-Typen sowie durch die daraus resultierenden vergleichbaren Umsatzgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und Inkubationszeiten  $t_i$  kann die Vernet-

zungskinetik als Ursache für den Haftungsunterschied größtenteils ausgeschlossen werden. In Kapitel 4.4.1 ist bereits der Nachdruckeinfluss auf die Benetzung diskutiert worden. Dabei hatte sich ergeben, dass für die Kautschukmischungen mit HNBR 1 als Basispolymer bei den in dieser Arbeit verwendeten Nachdruckparametern von einer annähernd vollständigen Benetzung der PA6.6 Oberfläche durch das Elastomer ausgegangen werden kann. Aus diesem Grund kann die jeweils etwa 120% Haftungssteigerung vom HNBR 1 zum HNBR 2 auch nicht durch eine gesteigerte Benetzung des PA6.6 aufgrund der niedrigeren Mischungsviskosität erklärt werden, die Verbesserung einer bereits vollständigen Benetzung ist nicht möglich. In umgekehrter Richtung zum HNBR 3 wäre dieser Aspekt des Benetzungsverhaltens allerdings als zusätzliche Ursache für den Haftungsunterschied denkbar. Durch die höhere Molmasse und die höhere Mischungsviskosität kann mit den verwendeten Nachdruckparametern, die für HNBR 1 Mischungen als optimal ermittelt wurden, eine unvollständige Benetzung nicht ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher als Ursache für die steigenden Haftwerte mit sinkendem Molekulargewicht ist jedoch die Beweglichkeit der Polymerketten. Wie in Kapitel 2.2.1.4 bereits erörtert wurde, besitzen kürzere Polymerketten eine signifikant höhere Agilität als längere Molekülketten der gleichen chemischen Struktur. Nachdem anhand der Erkenntnisse aus den vorherigen Kapiteln bei der untersuchten Verbundkombination aus PA6.6 und HNBR die Interdiffusion von Polymerketten als wichtiger Mechanismus zur Haftungsbildung angesehen werden kann, wird somit der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Haftung deutlich. Die kürzeren Polymerketten des HNBR 2 können beim Kontakt mit dem PA6.6 aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit während der Zeit bis zur Vernetzung des Kautschuks tiefer in die Thermoplastmatrix diffundieren als es den unbeweglicheren Molekülen des HNBR 1 und HNBR 2 möglich ist. Aus dieser Verbreiterung der Interdiffusionszone durch eine reduzierte Molmasse resultieren dann die in Bild 4-20 erkennbaren höheren Haftwerte. Somit können für Verbundsysteme, deren Haftung überwiegend auf Interdiffusionsprozessen beruht, ein geringeres Molekulargewicht und eine damit verbundene höhere Kettenbeweglichkeit als haftungsfördernd angesehen werden. Für Materialkombinationen, die überwiegend durch den Mechanismus der Covulkanisation verbunden werden, ist ein Einfluss der Kautschuk-Molmasse auf das Haftverhalten nicht in dieser ausgeprägten Form zu erwarten.

#### 4.5.1.2 Acrylnitrilgehalt

Neben der Molmasse ist es zu einem Großteil der molekulare Aufbau des verwendeten Kautschukpolymers, der das Eigenschaftsbild der unvernetzten Kautschukmischung sowie des Vulkanisats maßgeblich prägt. Der Einsatz von Basispolymeren mit unterschiedlicher Molekülstruktur resultiert bei den Kautschukmischungen in veränderten Löslichkeiten und Wechselwirkungen mit den Rezepturbestandteilen und in einen damit ebenfalls veränderten Ablauf der Vernetzungsreaktion.

In der Regel sind es die Seitengruppen der Polymerhauptkette, die durch ihre Struktur das Mischungs- und Vulkanisatverhalten kennzeichnen. Beim hydrierten Nitrilkautschuk ist es, wie in Bild 3-1 zu sehen, in erster Linie die Nitrilgruppe, die durch ihren polaren Charakter die hohe Gesamtpolarität des Elastomers und damit dessen Öl- und Kraftstoffbeständigkeit bewirkt. Neben dieser gewünschten Öl- und Kraftstoffbeständigkeit beeinflusst die Nitrilgruppe aber auch die Löslichkeit des Kautschuks, die Wechselwirkungen mit den Rezepturbestandteilen und somit auch die Vernetzungsreaktion. In welcher Weise sich die polare Nitrilgruppe damit auch auf das Haftverhalten auswirkt, wurde durch systematische Untersuchungen mit vollhydrierten

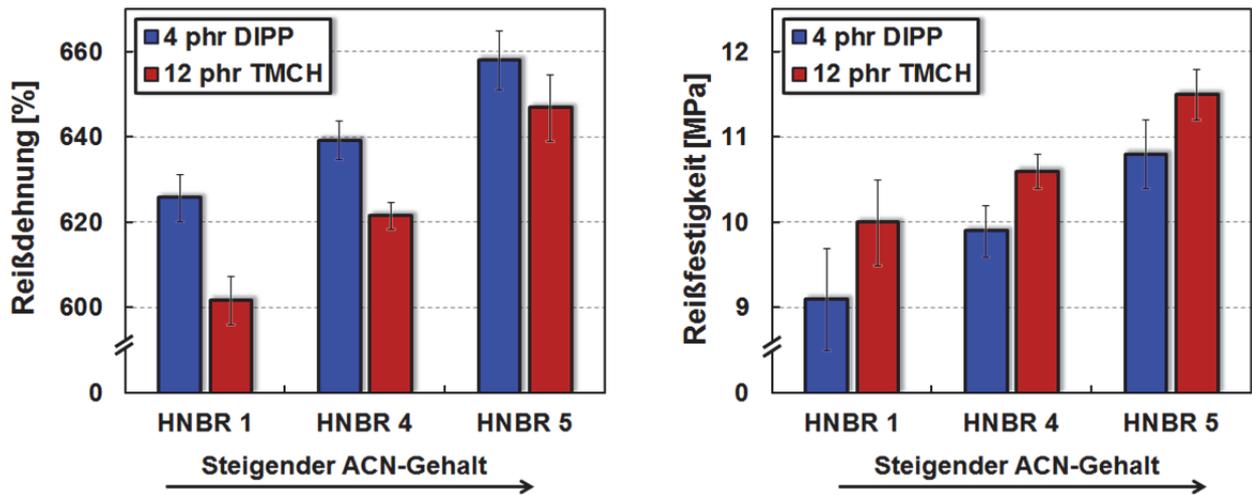
HNBR-Kautschuken von gleicher Molmasse und variiertem ACN-Gehalt ermittelt. Um darüber hinaus eventuell Rückschlüsse auf andere Kautschuktypen zu ermöglichen und gleichzeitig eine gewisse Vergleichbarkeit zum HNBR zu gewährleisten, wurde aufgrund der ebenfalls gesättigten, reinen C-C-Hauptkette wie beim HNBR und einem "ACN-Gehalt von null" zusätzlich ein EPM-Kautschuk, bei dem der Einfluss von Drittmonomeren wie beim EPDM ausgeschlossen ist, im vergleichbaren Viskositätsbereich in einen Teil der Untersuchungen einbezogen. Zur wesentlichen Charakterisierung der jeweiligen Vernetzungskinetik unter Variation des ACN-Gehaltes sind in folgender Tabelle 4-3 die kennzeichnenden Vulkameterdaten der Kautschukmischungen mit 4 phr DIPP und 12 phr TMCH angegeben.

**Tabelle 4-3:** Vulkameterdaten zur Vernetzungskinetik unter Variation des ACN-Gehaltes

	Polymer + 4 phr DIPP (180°C)				Polymer + 12 phr TMCH (150°C)			
Polymer	EPM	HNBR 1	HNBR 4	HNBR 5	EPM	HNBR 1	HNBR 4	HNBR 5
ACN [%]	0	34	39	43	0	34	39	43
$\Delta S'$ [dNm]	10,31	6,85	5,71	4,66	10,53	6,99	5,84	4,64
k [1/min]	0,536	0,495	0,499	0,498	0,621	0,597	0,582	0,591
$t_i$ [min]	0,55	0,63	0,65	0,66	0,51	0,56	0,56	0,57

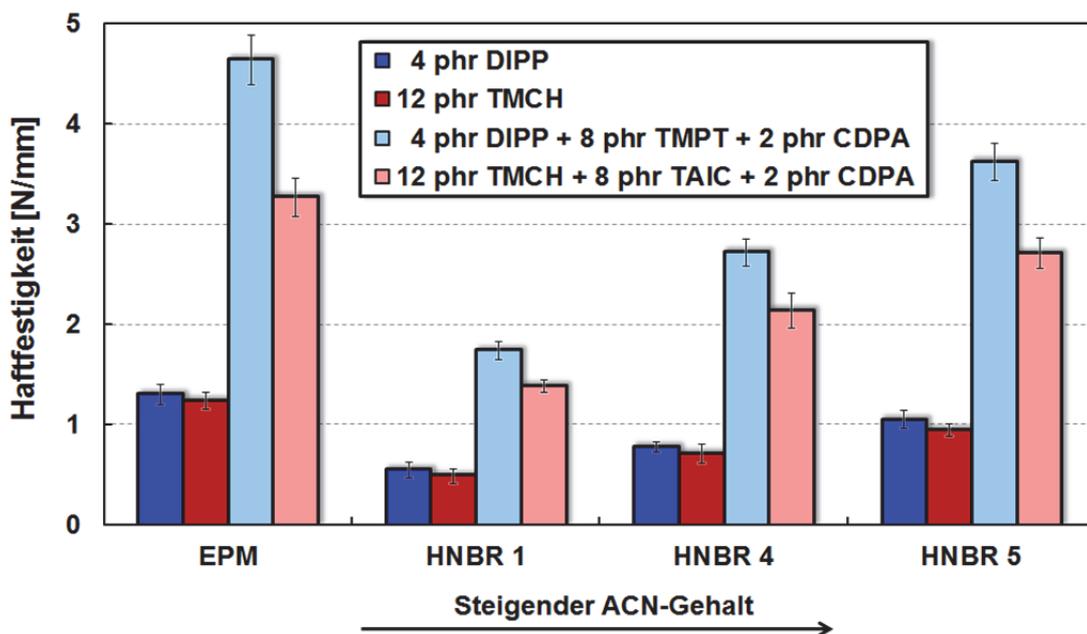
In dieser Tabelle ist erkennbar, dass die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion, ersichtlich an der Umsatzgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und der Inkubationszeit  $t_i$ , vom Polymertyp und somit vom ACN-Gehalt weitestgehend unabhängig ist. Die jeweiligen Werte variieren nur in einem sehr kleinen Bereich. Deutlich gravierender sind die Unterschiede in der Drehmomentdifferenz  $\Delta S'$  und damit bei den Vernetzungsdichten. Das EPM erzeugt mit dem jeweiligen Peroxid die höchste Vernetzungsdichte, der entsprechende Wert beim HNBR 1 mit 34% ACN-Gehalt liegt bei beiden Peroxiden etwa 33% niedriger. Eine Erhöhung des ACN-Anteils auf bis zu 43% führt jeweils zu einer weiteren Abnahme der Vernetzungsdichte auf nur noch etwa 45% des EPM-Wertes. Der Grund dafür, dass die Vernetzungseffizienz der Peroxide bei den eingesetzten HNBR-Typen generell relativ gering ist, ist die nahezu vollständige Hydrierung der Doppelbindungen. Mit Hilfe dieser Doppelbindungen wäre zwar über Radikal-Fortpflanzungsreaktionen eine deutliche Steigerung der Vernetzungseffizienz möglich [128], gleichzeitig wäre damit aber ein, für viele Anwendungen nicht akzeptabler Verlust an Witterungs-, Ozon-, Heißluft- und Oxidationsbeständigkeit verbunden.

Die zusätzliche Abnahme der Vernetzungseffizienz mit steigendem ACN-Gehalt kann vermutlich auf den Elektronen ziehenden Effekt der Nitrilgruppe zurückgeführt werden. Dieser erschwert sowohl Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen an der Polymerkette als auch weitere Fortpflanzungsreaktionen, wodurch zudem vernetzungseffektive Nebenreaktionen der Peroxidradikale begünstigt werden [184]. Die in Tabelle 4-3 anhand der  $\Delta S'$ -Werte gezeigte Reduzierung der Vernetzungsdichte mit steigendem ACN-Gehalt kann auch mittels der im Zugversuch bestimmten mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Vulkanisate bestätigt werden. Die entsprechenden Werte für Reißdehnung und Reißfestigkeit der drei HNBR-Typen sind in Bild 4-21 dargestellt. Aufgrund eines grundsätzlich anderen, durch die Molekülstruktur bedingten, mechanischen Eigenschaftsbildes von EPM, welches zudem durch das Ethylen-Propylen-Verhältnis und die Kristallinität bestimmt wird, ist das EPM in diesen Vergleich der mechanischen Kennwerte nicht einbezogen worden.



**Bild 4-21:** Mechanische Eigenschaften der HNBR-Peroxid-Vulkanisate unter Variation des ACN-Gehaltes: links Reißdehnung, rechts Reißfestigkeit

In Bild 4-21 spiegelt sich die in der Kautschuktechnologie bekannte Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Vernetzungsdichte wieder. Mit abnehmender Vernetzungsdichte, in diesem Fall mit steigendem ACN-Gehalt, nimmt bei vergleichbaren Systemen die Reißdehnung zu und die Reißfestigkeit durchläuft ein Maximum [27]. Wie sich die Änderung des ACN-Gehaltes auf die Verbundhaftung auswirkt, wurde durch entsprechende Haftuntersuchungen mit PA6.6 und den zuvor genannten HNBR-Peroxid-Kautschukmischungen ermittelt. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit dieser Haftergebnisse auf Mischungen mit zusätzlichem Coaktivator und Alterungsschutzmittel sind im Bild 4-22 ebenfalls die Haftfestigkeiten von zwei Coaktivator und Alterungsschutzmittel enthaltenden Ausgangsmischungen beispielhaft dargestellt. Weitere Mischungen zeigen die gleiche Haftungstendenz unter der ACN-Variation.

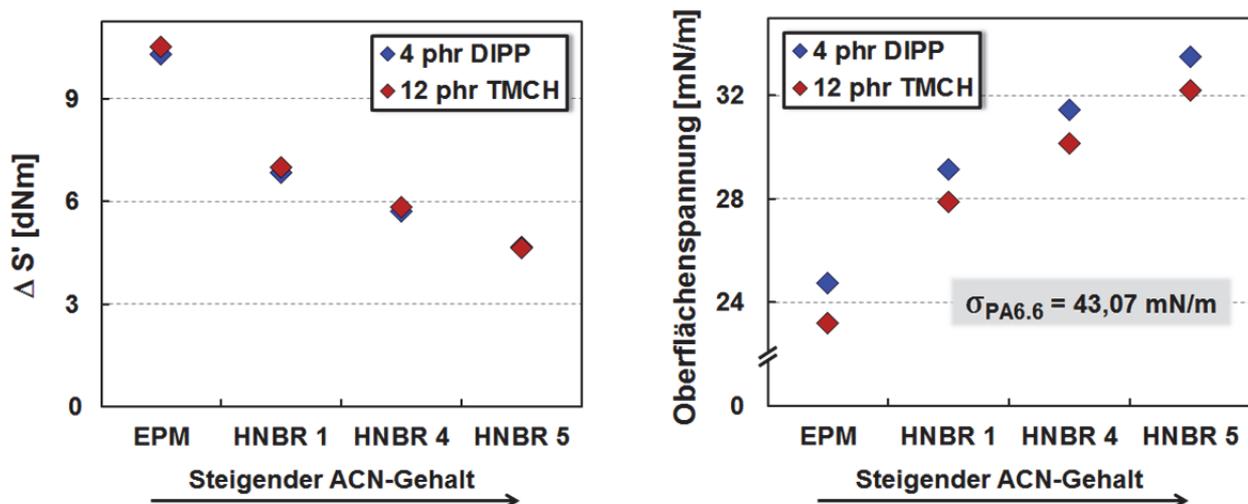


**Bild 4-22:** Haftfestigkeiten verschiedener Kautschukmischungen unter Variation der Polymer-typen mit unterschiedlichen ACN-Gehalten

Aus den Haftergebnissen in Bild 4-22 lassen sich entscheidende Informationen darüber gewinnen, welche Stoffeigenschaften das Haftverhalten zwischen Thermoplasten und peroxidisch

vernetzenden Elastomeren maßgeblich beeinflussen. In den vorangegangenen Kapiteln ist bereits herausgearbeitet worden, dass bei der untersuchten Verbundkombination aus PA6.6 und peroxidvernetztem HNBR sowohl Interdiffusionsprozesse als auch eine chemische Covulkanisation die Haftfestigkeit erzeugen. Der Hauptanteil liegt dabei bei der Interdiffusion, deshalb wird aufgrund der relativ geringen Diffusionstiefen bei praxisüblichen Rezepturen und Prozessbedingungen nur ein niedriges Haftfestigkeitsniveau erzielt. Der eigentlich stärker zu erwartende Verbundmechanismus durch die Covulkanisation, für den ausreichend Vernetzungsmittel, Peroxid und/oder Coaktivator, in der Grenzfläche vorliegen muss, zeigt eine geringe Wirksamkeit.

In Bild 4-22 ist erkennbar, dass die Haftfestigkeiten der reinen Peroxid-Mischungen bei den unterschiedlichen Peroxid-Konzentrationen jeweils auf einem vergleichbaren Niveau liegen. Die Ursache dafür wird in Kapitel 4.5.2 genauer erklärt, für die Auswertung der in Bild 4-22 dargestellten Ergebnisse ist diese nicht relevant. Weiterhin wird anhand dieser Haftwerte deutlich, dass jeweils durch die Zugabe von Coaktivator und Alterungsschutzmittel, wie in vorherigen Untersuchungen bereits gesehen, das Haftungsniveau stark angehoben wird. Die Gründe für dieses Verhalten sowie für den Haftungsunterschied zwischen den beiden Coaktivatoren sind in den späteren Kapiteln 4.5.3 und 4.5.4 beschrieben. Wesentlich elementarer ist die Analyse der bei allen Kautschukmischungen gleichen Haftungstendenz unter Variation des Polymers mit dem jeweiligen ACN-Gehalt. Unter der Prämisse, dass der Großteil der Haftung durch Interdiffusionsprozesse erzielt wird, muss dabei zum einen die Vernetzungsdichte, die für die reinen Peroxidmischungen in Tabelle 4-3 sowie graphisch in Bild 4-23 als  $\Delta S'$  angegeben ist, betrachtet werden. Eine abnehmende Vernetzungsdichte erhöht die Beweglichkeit der Kautschukmoleküle und fördert dadurch die Interdiffusion der Polymerketten in das PA6.6. Zum anderen spielt für die Interdiffusion auch die Verträglichkeit der beiden Komponenten eine wichtige Rolle. Diese wird, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, über die Oberflächenspannung der Materialien charakterisiert, eine abnehmende Oberflächenspannungsdifferenz erhöht die Verträglichkeit. Deshalb sind vom PA6.6 und den Kautschukmischungen mit Peroxid durch Kontaktwinkelmessungen, wie in Kapitel 3.2.1.4 angegeben, die Oberflächenspannungen ermittelt worden. Bild 4-23 zeigt die erzielten Werte.



**Bild 4-23:** Vernetzungsdichte (links) und Oberflächenspannung (rechts) der Polymer-Peroxid-Mischungen unter Variation des ACN-Gehaltes

Die Werte sowohl der Vernetzungsdichte als auch der Oberflächenspannung lassen eine klare Abhängigkeit vom ACN-Gehalt des Polymers erkennen. Die Vernetzungseffizienz beider Peroxide nimmt kontinuierlich mit steigendem ACN-Gehalt ab, dies ist auf den zuvor bereits erläuterten Elektronen ziehenden Effekt der Nitrilgruppe zurückzuführen. In Bezug auf die Haftwerte in Bild 4-22 ist festzustellen, dass bei den HNBR-Typen eine Korrelation zwischen der Vernetzungsdichte und den Haftfestigkeiten vorliegt. Einerseits wird zwar die Kettenbeweglichkeit durch einen steigenden ACN-Gehalt reduziert, andererseits vermindert ein steigender ACN-Gehalt aber auch deutlich die Vernetzungsdichte, erhöht dadurch wiederum die Molekülbeweglichkeit und verstärkt über größere Diffusionstiefen das Haftverhalten. Trotz der ebenfalls gesättigten, reinen C-C-Hauptkette wie beim HNBR ohne ACN-Anteil fällt das EPM komplett aus dieser Versuchsreihe heraus. Die Interdiffusion als Haupthaftmechanismus vorausgesetzt, hätte das EPM aufgrund seiner hohen Vernetzungsdichte niedrigere Haftwerte erzeugen müssen als der HNBR 1. Stattdessen haben sich beim EPM die höchsten Haftfestigkeiten ergeben. Ein identisches Verhalten zeigt sich bei der Betrachtung der Oberflächenspannungen. Mit steigendem ACN-Gehalt nimmt die Oberflächenspannung durch die polare Eigenschaft der Nitrilgruppe kontinuierlich zu und nähert sich damit der Oberflächenspannung des PA6.6 von 43,07 mN/m immer weiter an. Auch diese Versuchsreihe ergibt für die drei HNBR-Typen eine Korrelation zwischen der Oberflächenspannung und den Haftfestigkeiten. Ein steigender ACN-Gehalt erhöht die Oberflächenspannung, reduziert dadurch die Differenz zur Oberflächenspannung des PA6.6 und führt über eine verbesserte Verträglichkeit zu einem Haftungsanstieg. Das EPM zeigt wiederum ein gegenläufiges Verhalten. Es zeigen sich die höchsten Haftfestigkeiten zum PA6.6, obwohl das EPM durch seine geringe Oberflächenspannung die Oberflächenspannungsdifferenz zum PA6.6 vergrößert und die Verträglichkeit somit reduziert. Erkennbar ist dieser Aspekt der Verträglichkeit zwischen dem PA6.6 und dem jeweiligen Kautschuk auch anhand der Wechselwirkungsparameter  $\chi$ , die theoretisch nach dem Inkrementsystem von Hoy, wie in Kapitel 3.3 angegeben, berechnet wurden. Ein kleiner werdender Wechselwirkungsparameter lässt dabei eine bessere Verträglichkeit und eine stärkere Interdiffusionsneigung erwarten, eine vollständige Verträglichkeit liegt für Polymere allerdings nur bei Werten bis 0,00277 vor [111].

**Tabelle 4-4:** Wechselwirkungsparameter (Raumtemperatur) zwischen PA6.6 und Kautschuk

Polymer	EPM	HNBR 1	HNBR 4	HNBR 5
ACN [%]	0	34	39	43
$\chi$ PA6.6 [ ]	26,177	2,885	2,148	1,664

Da zwischen dem HNBR und dem EPM bis auf den ACN-Anteil die bereits angesprochene strukturelle Ähnlichkeit besteht, sich aber das Haftverhalten unter der Annahme, dass Interdiffusionsprozesse den Großteil der Haftung bewirken, deutlich unterscheidet, müssen an dieser Stelle der Mechanismus der chemischen Covulkanisation und andere stoffliche Vorgänge näher betrachtet werden. Einen vielversprechenden Ansatz dafür liefern Untersuchungen zum Löslichkeits- und Wechselwirkungsverhalten von Kautschuk und Rezepturbestandteilen sowie zu daraus resultierenden Entmischungsphänomenen. Andere Arbeiten zuvor haben Fließinstabilitäten von Kautschukmischungen auf eine Oberflächenanreicherung schlecht löslicher Rezepturbestandteile zurückgeführt, die möglicherweise durch eine Entmischung unter Scherbeanspruchung verursacht wird [176, 177]. Da es für die Erzeugung einer Thermoplast-Elastomer-Verbundhaftung durch eine peroxidisch aktivierte Covulkanisation zwingend erforderlich ist, dass eine ausreichende Anzahl von Peroxid- und/oder Coaktivator-Molekülen in der Grenzflä-

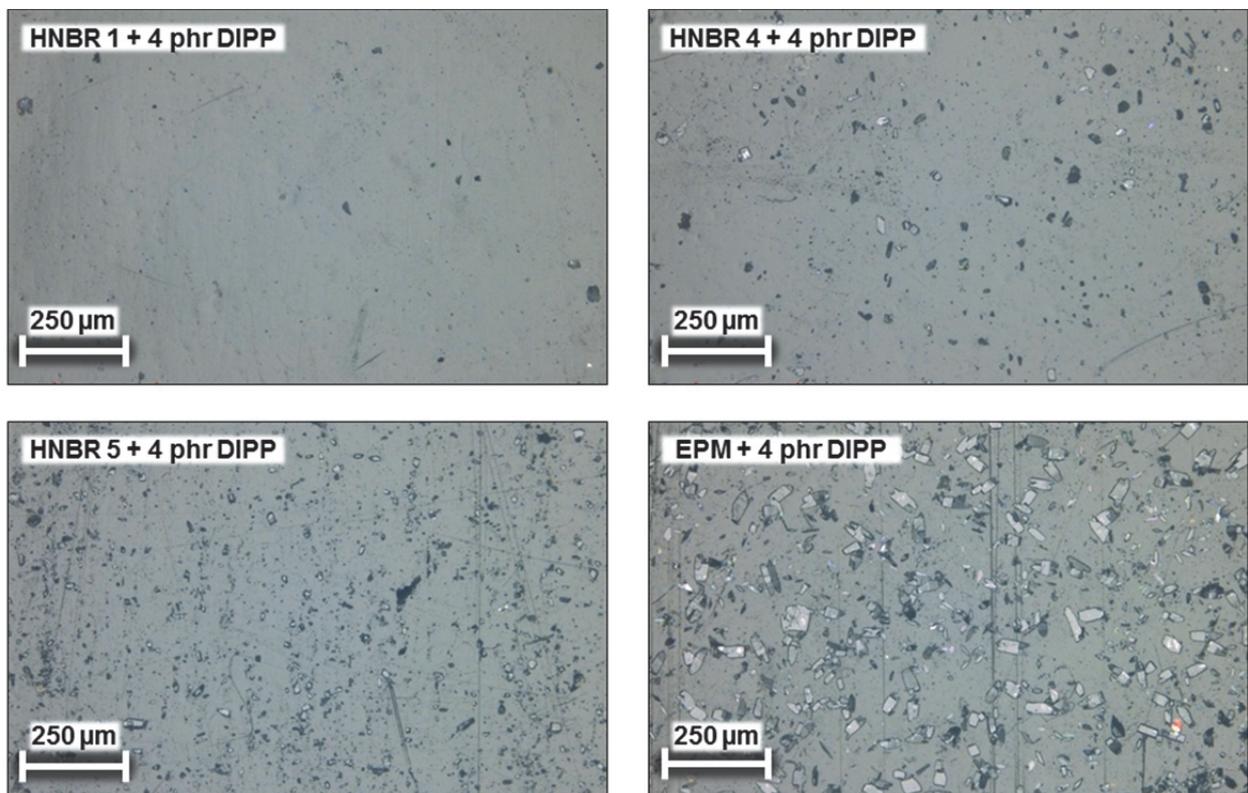
che zwischen Thermoplast und Kautschuk vorliegt, würde eine auf Entmischung basierende Grenzflächenanreicherung von Peroxid und/oder Coaktivator während des Einspritzvorgangs diesen Mechanismus begünstigen. Abhängig ist eine mögliche Entmischung von der Löslichkeit der Substanz im Polymer, die von der jeweiligen Struktur des Stoffes und dessen Polarität in Kombination mit der Struktur und Polarität der Kautschukmatrix bestimmt wird. Charakterisiert werden kann dieses Löslichkeitsverhalten ebenfalls mit Hilfe der bereits zuvor erwähnten Wechselwirkungsparameter  $\chi$ , die theoretisch berechnet wurden. Je größer der Wechselwirkungsparameter ist, desto schlechter ist die Löslichkeit des Stoffes im Kautschuk und desto eher ist eine Entmischung zu erwarten. Von sehr schlechten Löslichkeiten wird bei Werten über 2,77 für niedermolekulare Substanzen ausgegangen. Tabelle 4-5 zeigt die errechneten Wechselwirkungsparameter für die Peroxide und Coaktivatoren mit den verwendeten Kautschuken.

**Tabelle 4-5:** Wechselwirkungsparameter (Raumtemperatur) der Peroxide und Coaktivatoren mit den Kautschuken unter Variation des ACN-Gehaltes

Polymer	EPM	HNBR 1	HNBR 4	HNBR 5
ACN [%]	0	34	39	43
$\chi$ DIPP [ ]	11,849	0,368	0,547	0,791
$\chi$ TMCH [ ]	12,614	1,001	1,178	1,422
$\chi$ TAIC [ ]	26,914	4,188	3,397	2,864
$\chi$ TMPT [ ]	40,547	6,824	5,509	4,588

In dieser Tabelle ist deutlich der Unterschied zwischen den HNBR-Typen und dem EPM erkennbar. Die Wechselwirkungsparameter der Peroxide und Coaktivatoren mit dem EPM liegen um ein Vielfaches höher als mit den HNBR-Typen. Dementsprechend ist die Löslichkeit dieser Substanzen im EPM sehr niedrig und die Tendenz zur Entmischung sehr hoch. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf den relativ polaren Charakter der Peroxide und Coaktivatoren im Vergleich zum völlig unpolaren EPM-Kautschuk. Die relativ hohe Polarität des HNBR, die durch die Nitrilgruppen hervorgerufen wird, führt dagegen, insbesondere bei den Peroxiden, zu einer vergleichsweise guten Löslichkeit. Entmischungsvorgänge sind demnach nur zu minimalen Anteilen zu erwarten. Mit steigendem ACN-Gehalt erhöhen sich dabei auch die Wechselwirkungsparameter mit den Peroxiden, die Löslichkeit nimmt in geringen Maßen ab und begünstigt eine Entmischung. Die Coaktivatoren zeigen dahingehend ein umgekehrtes Verhalten, mit steigendem ACN-Anteil im HNBR verbessert sich die Löslichkeit. Der generelle Vergleich zwischen den Wechselwirkungsparametern der Peroxide und der Coaktivatoren zeigt sowohl beim EPM als auch bei den HNBR-Typen eine bessere Löslichkeit der Peroxide gegenüber den Coaktivatoren, wobei der Unterschied anhand der Absolutwerte beim EPM am deutlichsten ausfällt. Werden nun diese errechneten Wechselwirkungsparameter und damit verbundene, mögliche Entmischungsvorgänge in Bezug zu den Haftfestigkeiten in Bild 4-22 gesetzt, dann ist unter der Annahme, dass eine chemische Covulkanisation zum PA6.6 stattfindet und dafür möglichst viel Vernetzungsmittel in der Grenzfläche benötigt wird, eine eindeutige Korrelation erkennbar. Insbesondere der Zusammenhang zwischen den Wechselwirkungsparametern der Peroxide und den Haftwerten ist klar ersichtlich. Je höher die Wechselwirkungsparameter mit steigendem ACN-Gehalt und besonders beim EPM sind und je tiefer damit die Löslichkeit der Peroxide in der Kautschukmatrix sinkt, umso stärker erhöhen sich die Haftwerte. Da für eine chemische Anbindung des Thermoplasten an den Kautschuk über den radikalischen Vernetzungsmecha-

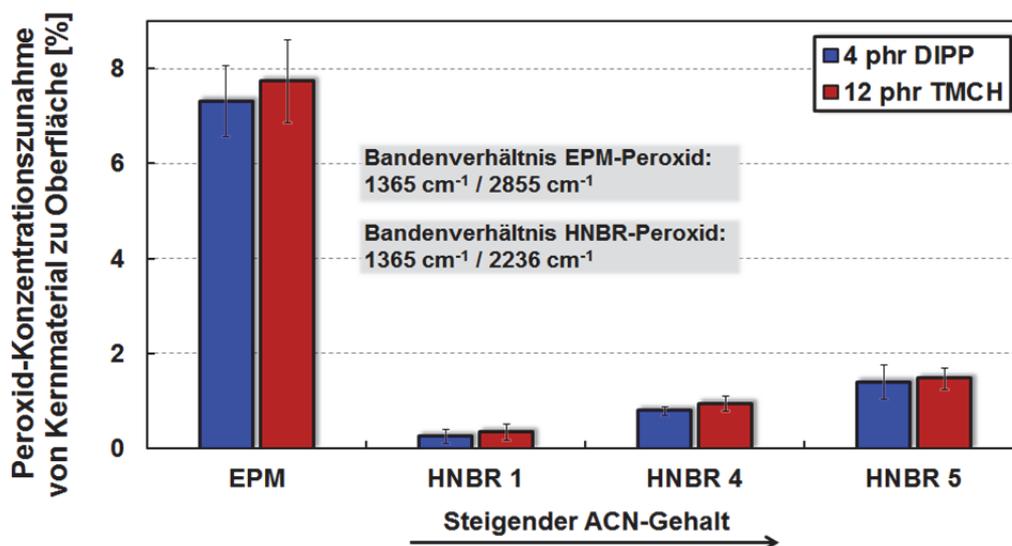
nismus Peroxidmoleküle als Reaktionsstarter in möglichst großer Anzahl in der Grenzfläche benötigt werden, erklärt sich auf diese Weise der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Peroxids im Kautschuk und der ermittelten Haftfestigkeit des Verbundes. Bei den HNBR-Typen kann der Anstieg der Haftfestigkeit mit zunehmendem ACN-Gehalt in Bild 4-22 neben diesem Löslichkeitsaspekt auch über die beschriebenen Eigenschaften Vernetzungsdichte und Verträglichkeit in Bezug auf Interdiffusionsvorgänge begründet werden. Beim EPM dagegen ist die Erklärung der höchsten Haftwerte nur über den Mechanismus der Covulkanisation in Verbindung mit einer sehr niedrigen Löslichkeit von Peroxid und Coaktivator im Kautschuk möglich. Ob und in welcher Form sich die unterschiedlichen Löslichkeiten in Entmischungsvorgängen äußern, wurde sowohl optisch als auch analytisch untersucht. Zum einen wurden, wie in Kapitel 3.2.6.4 beschrieben, unvernetzte Kautschukplatten jeweils aus Polymer und 4 phr DIPP hergestellt und deren Oberflächen nach einer zweiwöchigen staubfreien Lagerung auflichtmikroskopisch untersucht. In folgendem Bild 4-24 sind vier repräsentative Aufnahmen der Mischungen dargestellt.



**Bild 4-24:** Auflichtmikroskopische Aufnahmen von unvernetzten Polymer-DIPP-Kautschukplatten nach zweiwöchiger Lagerung unter Variation des ACN-Gehaltes

Diese Aufnahmen lassen je nach Kautschuk eine mehr oder weniger starke Ausblühung des Peroxids auf der Oberfläche in Form von Kristallen erkennen. Solche Ausblühungen sind die Folge von bedingten Löslichkeiten des jeweiligen Stoffes in der Kautschukmatrix und den daraus resultierenden Entmischungsvorgängen. Analog zu den Wechselwirkungsparametern in Tabelle 4-5 zeigt sich dementsprechend das Entmischungsverhalten. Der HNBR 1, in dem anhand des Wechselwirkungsparameters die Löslichkeit des Peroxids am besten ist, zeigt nach der zweiwöchigen Lagerung nahezu keine Peroxidkristalle an der Oberfläche, es hat keine sichtbare Entmischung stattgefunden. Mit steigendem ACN-Gehalt der HNBR-Typen erscheinen mehr und mehr kleine Kristalle an der Oberfläche, die Entmischung nimmt in geringem Maß zu. Auf der EPM-Oberfläche ist dagegen eine immense Anzahl von großen Peroxidkristallen auf der Oberfläche erkennbar, das Peroxid hat sich aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit aus

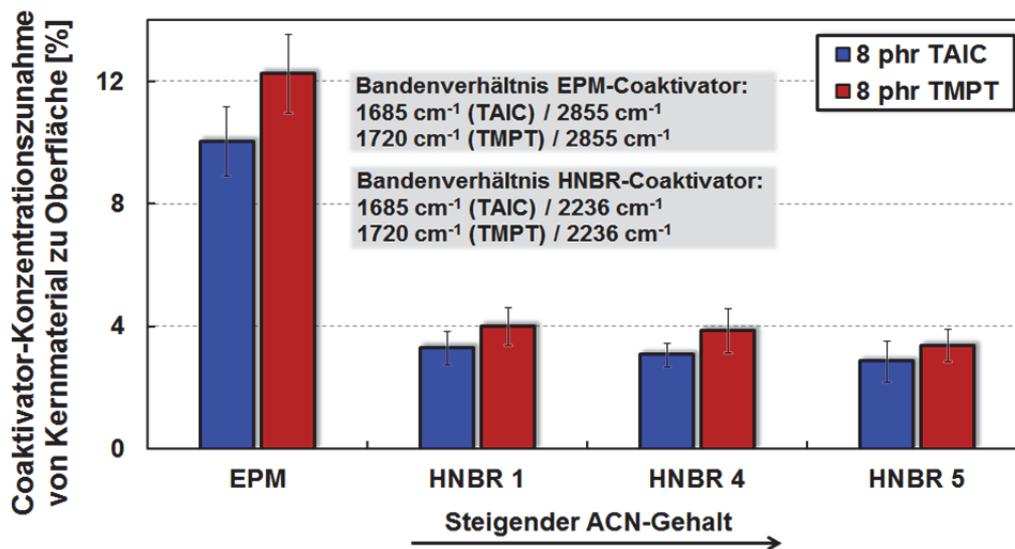
der EPM-Matrix entmischt und ist an die Oberfläche diffundiert. Dieses ausgeblühte Peroxid ist optisch als glitzernde Schicht auf der Oberfläche wahrzunehmen. Ob eine solche Entmischung, die in diesem Fall über die Zeit erfolgt ist, auch über eine kurzzeitige Scherung des Materials, wie sie während des Einspritzvorgangs auftritt, erzielt wird, wurde durch Untersuchungen am Hochdruckkapillarviskosimeter ermittelt. Dazu sind, wie in Kapitel 3.2.1.5 beschrieben, die Kautschukmischungen aus Polymer und dem jeweiligen Peroxid sowie Polymer, 4 phr DIPP und jeweils 8 phr Coaktivator durch eine Schlitzkapillare mit einer Schergeschwindigkeit von  $10^3 \text{ s}^{-1}$  gepresst worden. Bei diesen extrudierten Strängen wurde infrarotspektroskopisch die Oberfläche mit dem Kernmaterial über die entsprechenden Bandenverhältnisse verglichen. Für die HNBR-Typen wurde die Nitrilbande bei der Wellenzahl  $2236 \text{ cm}^{-1}$  als Ausgangsbande verwendet, beim EPM die C-H-Valenzbande bei  $2855 \text{ cm}^{-1}$ . Obwohl die Peroxide und Coaktivatoren ebenfalls entsprechende C-H-Gruppen besitzen, konnte in Voruntersuchungen unter Variation der Peroxid- und Coaktivator-Konzentration festgestellt werden, dass aufgrund des verhältnismäßig sehr geringen Anteils dieser Gruppen aus Peroxid und Coaktivator im Vergleich zum EPM diese Bande unverändert bleibt. Damit ist die Verwendung dieser Bande als Ausgangsbande bei den EPM-Mischungen möglich. Bild 4-25 veranschaulicht die scherinduzierte Entmischung der Peroxide an die Oberfläche anhand der jeweiligen Peroxid-Konzentrationszunahme vom Kernmaterial der Stränge zur Oberfläche.



**Bild 4-25:** Peroxid-Konzentrationszunahme vom Kernmaterial zur Oberfläche nach der Scherung im HKV unter Variation des ACN-Gehaltes

Dieses Bild lässt erkennen, dass die in anderen Arbeiten beschriebene Oberflächenanreicherung von Rezepturbestandteilen aufgrund einer möglichen Entmischung unter Scherbeanspruchung auch bei diesen untersuchten Systemen mit Peroxiden vorliegt. Das Ausmaß der Oberflächenanreicherung ist dabei abhängig von der jeweiligen Löslichkeit des Stoffes in der Kautschukmatrix, was diese Werte unter Betrachtung der Wechselwirkungsparameter in Tabelle 4-5 und der mikroskopischen Aufnahmen in Bild 4-24 besonders deutlich hervorheben. In der HNBR-Matrix besitzen die Peroxide eine sehr gute Löslichkeit, es ergibt sich nur ein minimaler Entmischungseffekt. Mit steigendem ACN-Gehalt nimmt die Löslichkeit der Peroxide geringfügig ab, dementsprechend ist eine leichte Zunahme der Oberflächenanreicherung der Peroxide nach Scherbeanspruchung zu beobachten, wie sie auch in den mikroskopischen Aufnahmen nach zwei Wochen Lagerzeit gesehen wurde. Das EPM mit der schlechtesten Peroxidlöslichkeit zeigt auch hier den größten Entmischungseffekt anhand einer etwa 7,5% höheren Peroxidkonzentra-

tion direkt an der Oberfläche als im Probeninneren. Das Verhalten der beiden Peroxide ist annähernd gleich, eine direkte Korrelation vom Wertenniveau der errechneten Wechselwirkungsparameter mit dem Niveau der Peroxidzunahme an der Oberfläche ist nicht vorhanden. Genaue Ursachen oder Ablaufmechanismen für diese Entmischungsvorgänge im Scherfeld sind in der Literatur bisher nicht definiert worden. Da jedoch eine Diffusion von niedermolekularen Substanzen durch eine Polymermatrix vorliegen muss, werden in den Kapiteln 4.5.2 und 4.5.3 die ermittelten Diffusionskoeffizienten der Peroxide und Coaktivatoren im HNBR angegeben. Denn analog zum Entmischungsverhalten der Peroxide zeigen auch die Coaktivatoren eine löslichkeitsabhängige Oberflächenanreicherung unter Scherbeanspruchung, wie in Bild 4-26 zu sehen ist. Repräsentativ für weitere Rezepturvariationen sind die Werte der Kautschukmischungen aus dem jeweiligen Polymer mit 4 phr DIPP und jeweils 8 phr Coaktivator dargestellt.



**Bild 4-26:** Coaktivator-Konzentrationszunahme vom Kernmaterial zur Oberfläche nach der Scherung im HKV unter Variation des ACN-Gehaltes

Die Werte für das DIPP, die bei diesen Peroxid-Coaktivator-Mischungen ebenfalls gemessen wurden, entsprechen annähernd den Werten für die reinen Peroxid-Mischungen in Bild 4-25, die Löslichkeit bzw. die Entmischung des Peroxids wird durch die 8 phr Coaktivator kaum beeinflusst. Im Vergleich zu den Werten der Peroxide ist bei den Coaktivatoren eine größere Zunahme der Konzentration an der Oberfläche zu beobachten. Es findet bei den Coaktivatoren eine stärkere Entmischung statt als bei den Peroxiden, was bei der Betrachtung der jeweiligen Wechselwirkungsparameter verständlich erscheint. Dabei ist dieses Verhalten beim TMPT, insbesondere in Kombination mit dem EPM, stärker ausgeprägt als beim TAIC. Das Niveau der Konzentrationszunahme beim Vergleich der HNBR-Typen ist unter Berücksichtigung der Standardabweichungen weitestgehend identisch, es ist allenfalls eine leichte Tendenz zu einem Rückgang der Werte mit steigendem ACN-Gehalt erkennbar. Das EPM mit der ebenfalls schlechtesten Coaktivatorlöslichkeit zeigt auch hier den größten Entmischungseffekt anhand einer, je nach Typ etwa 10-12% höheren Coaktivatorkonzentration direkt an der Oberfläche als im Kernmaterial. Ähnlich wie bei den Peroxiden ist generell auch bei den Coaktivatoren keine direkte Korrelation vom Wertenniveau der errechneten Wechselwirkungsparameter mit dem Niveau der Coaktivatorzunahme an der Oberfläche vorhanden. Das Verhalten der löslichkeitsbedingten Oberflächenanreicherung von Peroxid, welches in Bild 4-25 an gescherten, unvernetzten Kautschukmischungen gezeigt wurde, konnte beim EPM auch an der Elastomerkomponente der spritzgegossenen und vernetzten Schälprüfkörper bestätigt werden. Diese waren

nach der Entformung aus dem Spritzgießwerkzeug schockgefroren worden, um weitere eventuelle Diffusionsvorgänge zu unterdrücken. Nach der Trennung der Komponenten und dem Auftauen des Elastomers waren IR-Messungen in der elastomerseitigen Kontaktfläche und im Probeninneren durchgeführt worden. Während beim EPM die Peroxidkonzentration analog zu Bild 4-25 in der Kontaktfläche größer war als im Kernmaterial, zeigten die HNBR-Elastomere hingegen eine minimal höhere Peroxidkonzentration im Probeninneren als in der Kontaktfläche. Dies ist möglicherweise auf die gute Löslichkeit der Peroxide im HNBR zurückzuführen, eine genauere Betrachtung dieses Verhaltens erfolgt in Kapitel 4.5.2.2. Für die Coaktivatoren konnte die löslichkeitsbedingte Oberflächenanreicherung, die in Bild 4-26 für die gescherten, unvernetzten Kautschukmischungen gezeigt ist, in vergleichbarer Form an den Schälprüfkörpern aller Kautschukmischungen gemessen werden.

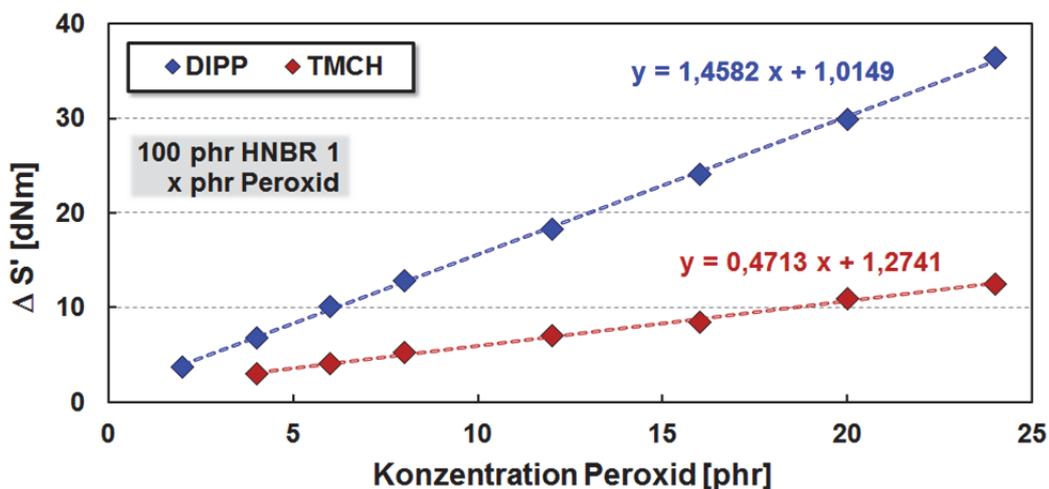
Damit eine chemische Vernetzung zwischen den Polymerketten des Kautschuks und denen des Thermoplasten nach dem Schema in Bild 2-15 stattfinden kann, muss eine ausreichende Menge dieses Vernetzungsmittels, vor allem des Peroxids als Reaktionsinitiator, an der Oberfläche der Kautschukschmelze und damit direkt in der Grenzfläche zwischen den Molekülen des Thermoplasten und des Kautschuks vorliegen. Beim HNBR wird diese Voraussetzung für eine effiziente Covulkanisation vermutlich durch die zuvor nachgewiesene sehr gute Löslichkeit des Peroxids in der HNBR-Matrix verhindert. Es gelangen zu wenige Peroxidmoleküle in die Reichweite der ohnehin reaktionsträgen PA6.6-Polymerketten, um dort nach dem Zerfall in Radikale die erforderliche Wasserstoffabstraktion an den PA6.6-Molekülen für eine Vernetzung zu bewirken. Aus diesem Verhalten ergibt sich möglicherweise die geringe Wirksamkeit der Covulkanisation als Haftmechanismus zwischen PA6.6 und peroxidisch vernetztem HNBR, so dass Interdiffusionsprozesse das Haftverhalten bestimmen. Erhöht werden kann der Anteil der Covulkanisation an der Haftungsbildung aus zwei Richtungen. Zum einen kann im Kautschuk eine höhere Konzentration an Coaktivatoren eingesetzt werden, wie es in Kapitel 4.5.3 beschrieben wird. Diese neigen, wie in Bild 4-26 dargestellt, zu einer stärkeren entmischungsbedingten Anreicherung in der Grenzfläche und erhöhen dort zusätzlich die Reaktivität über eine gesteigerte Radikalausbeute. Zum anderen besteht die Möglichkeit, das PA-Material mit diesen reaktiven Coaktivator-Molekülen wie TAIC, TMPT oder anderen zu additivieren [92, 163]. Diese gelangen während des Spritzgießprozesses auch an die Formteilerfläche und unterstützen dort nach dem Aufspritzen der Kautschukkomponente durch die zuvor beschriebene Reaktion ebenfalls die chemische Vernetzung über die Grenzfläche. Kapitel 5 beschreibt diese Möglichkeiten der Haftflächenfunktionalisierung näher. Ist bereits, wie die Untersuchungen mit EPM zeigen, aufgrund der schlechten Löslichkeiten ausreichend Peroxid und Coaktivator in der Grenzfläche vorhanden, kann über den Mechanismus der Covulkanisation ein deutlich höheres Haftniveau erzielt werden. Ansonsten bestimmen, wie bei der untersuchten Verbundkombination aus PA6.6 und HNBR, vorwiegend Interdiffusionsvorgänge und die Einflüsse darauf die Haftfestigkeit.

## 4.5.2 Peroxide

### 4.5.2.1 Peroxidtyp

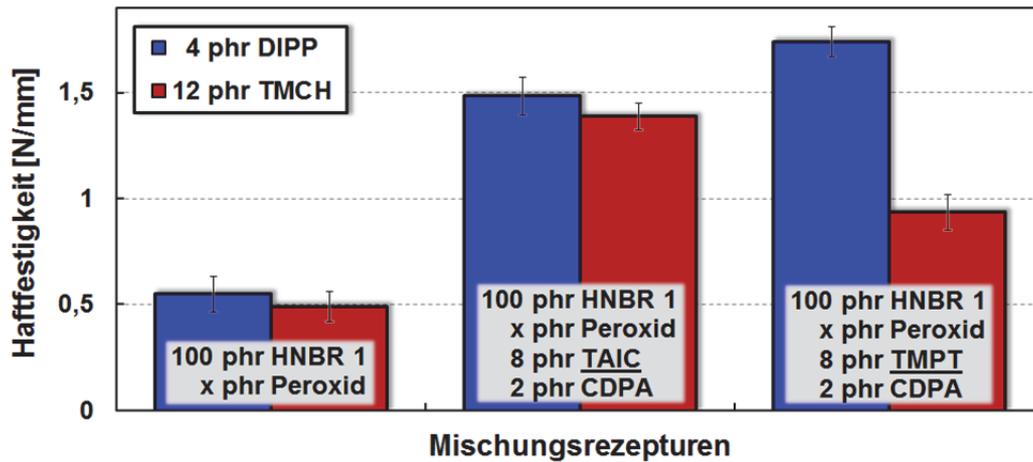
Bei der peroxidischen Vernetzung von Kautschuken beeinflusst neben dem eingesetzten Basispolymer maßgeblich das verwendete Peroxid die Vernetzungsreaktion und die Eigenschaften des aus der Mischung hergestellten Vulkanisats. Dementsprechend ist auch ein Einfluss des Peroxids auf die Verbundhaftung zu erwarten.

Die wichtigsten Aspekte bei der Betrachtung der Peroxide sind die jeweils von der Molekülstruktur abhängigen Halbwertszeiten in Verbindung mit der Temperatur sowie deren Funktionalität. Um für die Untersuchungen dieser Arbeit zum Einfluss der Peroxide auf die Haftfestigkeit diese beiden Eigenschaften zu berücksichtigen, wurde die peroxidische Vernetzung der HNBR-Kautschuke mit den zwei in Kapitel 3.1 vorgestellten und in den vorherigen Kapitel bereits genannten organischen Peroxiden DIPP und TMCH durchgeführt, die jeweils eine unterschiedliche Funktionalität und Zerfallstemperatur besitzen. Die entsprechenden Zerfallscharakteristika sind in Tabelle 3-2 aufgeführt. Daran ist erkennbar, dass das TMCH bei niedrigeren Temperaturen zerfällt als das DIPP. Anhand dieser Werte ist für eine annähernd gleiche Umsatzgeschwindigkeit der Peroxide für alle Haftungsuntersuchungen die Vernetzungstemperatur für TMCH-Mischungen auf 150°C und für DIPP-Mischungen auf 180°C festgelegt worden. Den Herstellerangaben zufolge reagiert das TMCH monofunktionell, d.h. ein Peroxidmolekül des TMCH kann theoretisch eine Vernetzungsstelle erzeugen, das DIPP wird als bifunktionell angegeben und kann dementsprechend theoretisch zwei Vernetzungsstellen pro Molekül generieren. Da die Effizienz der Peroxide allerdings auch vom Polymer und dessen Reaktivität abhängig ist, wurden durch Konzentrationsreihen mit den beiden Peroxiden die jeweiligen Vernetzungseffizienzen im HNBR 1 bestimmt. Diese sind im Bild 4-27 dargestellt.



**Bild 4-27:** Vulkameter-Drehmomentdifferenz zur Charakterisierung der Vernetzungseffizienzen der Peroxide DIPP und TMCH im Kautschuk HNBR 1

Dieses Bild macht die unterschiedliche Effizienz der beiden Peroxide im HNBR 1 sehr deutlich. Die zuvor genannten theoretischen Funktionalitäten entsprechen nicht den tatsächlich gemessenen Effizienzen. Anhand der Steigungen der beiden Geraden, die in den Geradengleichungen ablesbar sind, ist festzustellen, dass das DIPP im HNBR 1 etwa die dreifache Effizienz besitzt wie das TMCH. Demzufolge ist vom TMCH die dreifache Konzentration einzusetzen wie vom DIPP, um die annähernd gleiche Vernetzungsdichte zu erzielen. Aus dieser Erkenntnis ergeben sich die in den vorherigen Kapiteln eingesetzten Peroxidkonzentrationen von 4 phr DIPP und 12 phr TMCH, da ein direkter Vergleich von Haftfestigkeiten und mechanischen Eigenschaften nur bei Vorliegen einer nahezu gleichen Vernetzungsdichte möglich ist. Die Vulkameterdaten zur Vernetzungskinetik dieser beiden peroxidisch vernetzenden HNBR 1 Mischungen sind in Tabelle 4-3 aufgeführt, die mechanischen Vulkanisateigenschaften aus dem Zugversuch in Bild 4-21. Die Haftfestigkeiten, die sich unter Variation des Peroxidtyps ergeben, sind im Bild 4-28 dargestellt. Es sind jeweils Kautschukmischungen mit nur Peroxid und mit jeweils Peroxid, 8 phr Coaktivator und 2 phr Alterungsschutzmittel untersucht worden.

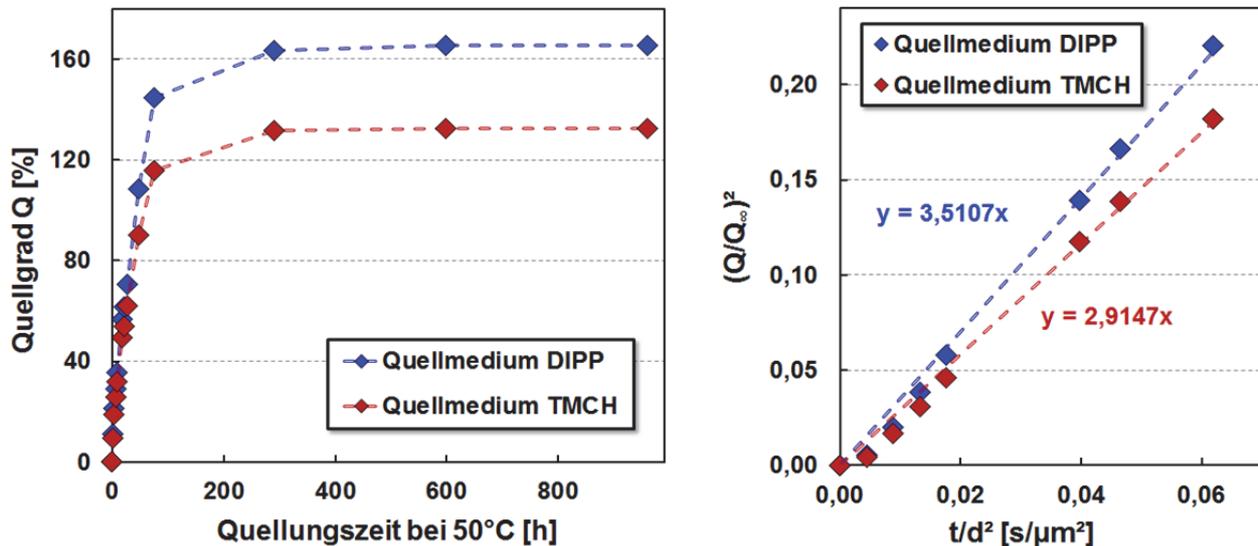


**Bild 4-28:** Haftfestigkeiten von Kautschukmischungen unter Variation des Peroxidtyps

In Bild 4-28 ist erkennbar, dass die Haftfestigkeiten der reinen Peroxid-Mischungen bei den, auf die Vernetzungsdichte angepassten Peroxid-Konzentrationen auf einem vergleichbaren Niveau liegen. In den vorangegangenen Kapiteln ist bereits neben eines wahrscheinlich geringen Anteils einer Covulkanisation die Interdiffusion als vorherrschender Haftmechanismus ermittelt worden. Unter diesem Gesichtspunkt ist es wahrscheinlich, dass durch die angepasste Vernetzungsdichte und eine annähernd gleiche Vernetzungsgeschwindigkeit eine vergleichbare Molekülbeweglichkeit der Kautschukketten vorliegt. Somit können die, zur Verbundhaftung führenden Interdiffusionsvorgänge in beiden Mischungen in gleicher Art und Geschwindigkeit ablaufen. Diese Vergleichbarkeit der Haftwerte bei angepasster Vernetzungsdichte zeigt sich ebenfalls bei der Kautschukmischung mit TAIC als Coaktivator. Damit kann angenommen werden, dass das TAIC durch seine Eigenschaften und seinen Beitrag zur Vernetzungsreaktion die Interdiffusion bei den beiden Peroxidmischungen nicht unterschiedlich beeinflusst. Bei der Kautschukmischung mit TMPT als Coaktivator ist ein deutlich unterschiedliches Haftverhalten zwischen den beiden Peroxiden erkennbar. Dieser Unterschied im Haftungs niveau ist allerdings nicht auf unterschiedliche Vernetzungsdichten zurückzuführen sondern auf die in Kapitel 2.2.2.2 beschriebene Neigung des TMPT zu radikalischen Additionsreaktionen. Dieser Aspekt, die generelle Haftungssteigerung durch Coaktivatoren sowie der Unterschied zwischen den Mischungen mit TAIC und TMPT als Coaktivator wird in Kapitel 4.5.3 unter Betrachtung der Coaktivator-Eigenschaften näher erläutert. Der jeweils nur minimal höhere Haftwert bei den Mischungen mit DIPP gegenüber den TMCH-Mischungen (Bild 4-28) kann möglicherweise auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen werden die Kautschukmischungen mit DIPP bei 180°C im Vergleich zu 150°C beim TMCH vulkanisiert. Diese 30°C höhere Temperatur kann durch eine größere Molekülbeweglichkeit die Interdiffusion stärker begünstigen. Zum anderen besitzt das DIPP, wie in Tabelle 4-3 zu sehen, bei 180°C eine etwas kleinere Umsatzgeschwindigkeitskonstante als das TMCH bei 150°C. Dadurch läuft die Vernetzung mit DIPP minimal langsamer ab, wodurch eine etwas längere Zeit für Interdiffusionsvorgänge zur Verfügung steht. Da der Haftunterschied zwischen DIPP und TMCH, wie Bild 4-28 zeigt, nur sehr gering ist, ist eine genaue Zuordnung zu einer dieser denkbaren Ursachen nicht möglich.

Wie durch die Untersuchungen im vorherigen Kapitel festgestellt wurde, findet je nach Löslichkeit eines Stoffes in der Kautschukmatrix unter Scherbeanspruchung eine Entmischung in Form einer Oberflächenanreicherung dieses Stoffes statt. Genaue Ursachen oder Ablaufmechanismen dafür sind bisher wenig untersucht. Es muss jedoch in irgendeiner Form eine Bewegung dieser niedermolekularen Substanzen durch eine Polymermatrix an die Oberfläche erfolgen. Da

eine solche Teilchenwanderung (Migration) durch eine andere Substanz in der Regel durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  charakterisiert wird, ist dieser für die beiden Peroxide nach der in Kapitel 3.2.2.3 angegebenen Methode im HNBR 1 ermittelt worden. Das Bild 4-29 zeigt den jeweiligen Quellverlauf sowie die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus der Steigung der Geraden bei entsprechender Auftragung der Werte.

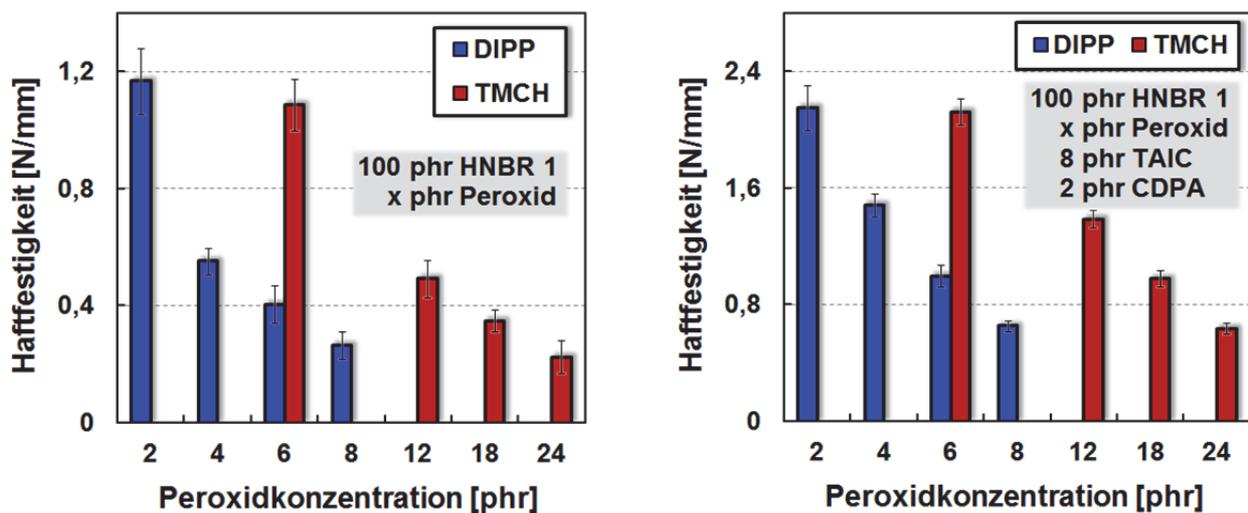


**Bild 4-29:** Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Peroxide im HNBR 1 aus Quellungsversuchen: links Quellverläufe, rechts Geradensteigungen im Anfangsbereich

Die jeweilige Geradensteigung entspricht dem Diffusionskoeffizienten. Somit besitzt das DIPP einen etwas höheren Diffusionskoeffizienten im HNBR 1 als das TMCH. Ebenso ist anhand der Quellverläufe zu erkennen, dass mit dem DIPP ein höherer Quellgrad erzielt wird als mit dem TMCH. Diese Ergebnisse aus den Quellungsmessungen, der höhere Diffusionskoeffizient und der höhere Quellgrad beim DIPP im Vergleich zum TMCH, korrelieren mit der, in Tabelle 4-5 gezeigten besseren Löslichkeit des DIPP im HNBR 1 verglichen mit dem TMCH. Dementsprechend ergibt sich bei gleicher Vernetzungsdichte des Elastomers für die Quellmedien die Beziehung  $Q \sim \chi$ . In Bezug auf die Haftfestigkeiten mit DIPP und TMCH bei angepasster Vernetzungsdichte in Bild 4-28 ist allerdings festzustellen, dass dieses unterschiedliche Diffusionsverhalten der beiden Peroxide darauf scheinbar keinen Einfluss hat, es ergeben sich nahezu gleiche Werte. Bei der Betrachtung dieser Diffusionskoeffizienten ist außerdem zu beachten, dass sie durch eine Bewegung der Moleküle in die Kautschukmatrix hinein ermittelt wurden. Aufgrund der relativ guten Löslichkeit der Peroxide im HNBR 1 finden entsprechende Molekülbewegungen aus dem Kautschuk heraus an die Oberfläche nur in begrenztem Umfang statt, wie im vorherigen Kapitel 4.5.1.2 nachgewiesen wurde. Dementsprechend spielen die Diffusionskoeffizienten der Peroxide in dieser ermittelten Form bei den untersuchten HNBR-Systemen keine direkte Rolle für die Haftungsbildung, sie spiegeln aber den Unterschied in der Löslichkeit wider. Bei Kautschuken mit schlechten Peroxid-Löslichkeiten wie beim EPM ist ihnen aber voraussichtlich eine größere Bedeutung beizumessen. Für die untersuchte Verbundkombination aus PA6.6 und HNBR ist es hauptsächlich die Vernetzungseffizienz der Peroxide und die daraus resultierende Vernetzungsdichte, die die Molekülbeweglichkeit der Kautschukketten und damit über die Interdiffusion die Haftung beeinflusst.

#### 4.5.2.2 Peroxidkonzentration

Neben dem verwendeten Peroxidtyp wirkt sich auch die eingesetzte Peroxidkonzentration auf die Vernetzungsreaktion und die Eigenschaften des, aus der Mischung hergestellten Vulkanisats aus. Nachdem in Kapitel 4.5.1.2 festgestellt worden ist, dass voraussichtlich eine zu geringe Menge an Peroxid in der Haftfläche die Ursache dafür ist, dass der Haftmechanismus der Covulkanisation nicht effektiv ausgebildet werden kann, konnte bei einer Erhöhung der Peroxidkonzentration im HNBR eine Steigerung der Haftwerte erwartet werden. Durch Konzentrationsreihen mit den beiden Peroxiden DIPP und TMCH analog zu den jeweiligen Effizienzen in Bild 4-27 wurden das Haftverhalten sowie auch die Vernetzung im Hinblick auf die Haftung untersucht. Die Haftfestigkeiten der reinen Peroxidmischungen sowie der Mischungen mit zusätzlichem TAIC und CDPA sind in Bild 4-30 dargestellt.



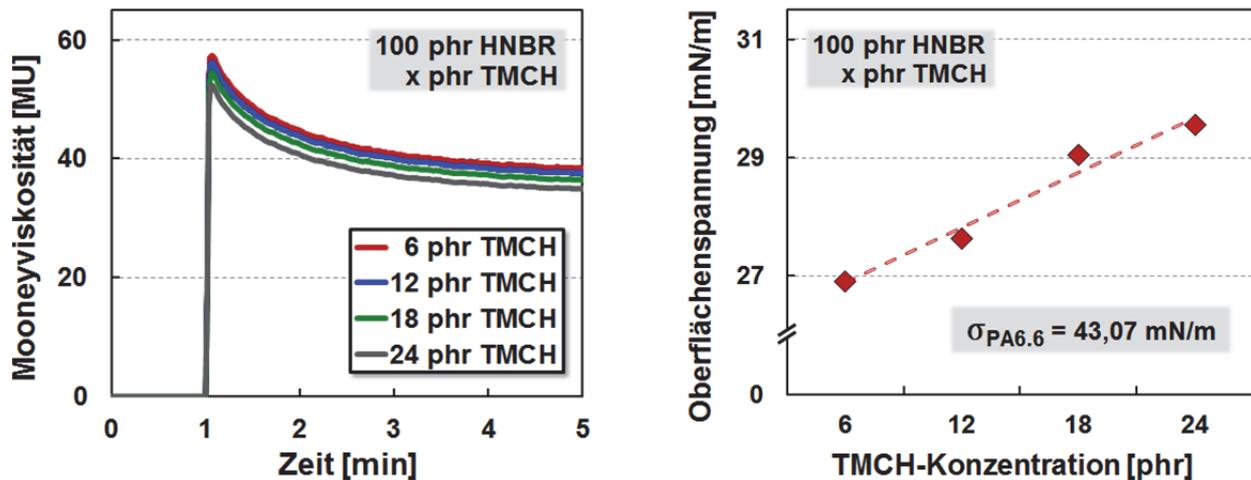
**Bild 4-30:** Haftfestigkeiten unter Variation der Peroxidkonzentration: links reine Peroxidmischungen, rechts mit zusätzlichem TAIC und CDPA

Das Bild 4-30 zeigt sowohl bei den reinen Peroxidmischungen als auch bei den Mischungen mit Coaktivator und Alterungsschutzmittel das Gegenteil der Haftungstendenz, die durch die Variation der Peroxidkonzentration angenommen worden war. Mit steigender Peroxidkonzentration ist eine deutliche Abnahme der Haftwerte zu erkennen. Da zudem ein Vergleich der beiden Peroxide bei der jeweils auf die Vernetzungsdichte angepassten Peroxidkonzentration annähernd gleiche Haftwerte zeigt, muss bei diesen Kautschukmischungen mit unterschiedlichen Peroxidkonzentrationen weiterhin von Interdiffusionsvorgängen als hauptsächlicher Haftmechanismus ausgegangen werden. Durch eine steigende Peroxidkonzentration wird sowohl die Vernetzungsdichte erhöht als auch die Vernetzungsreaktion beschleunigt.

**Tabelle 4-6:** Vulkameterdaten zur Vernetzungskinetik unter Variation der Peroxidkonzentration

	HNBR 1 + x phr DIPP (180°C)				HNBR 1 + x phr TMCH (150°C)			
Peroxid [phr]	2	4	6	8	6	12	18	24
$\Delta S'$ [dNm]	3,77	6,85	10,12	12,89	4,08	6,99	10,15	12,78
k [1/min]	0,426	0,495	0,554	0,612	0,486	0,597	0,642	0,722
$t_i$ [min]	0,71	0,63	0,59	0,55	0,61	0,56	0,52	0,49

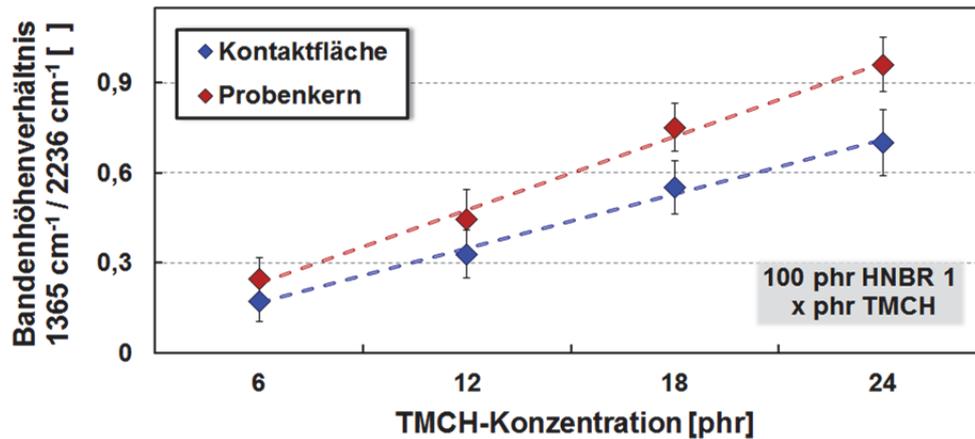
Durch diese erhöhte Vernetzungsdichte und die gesteigerte Vernetzungsgeschwindigkeit wird zum einen die Molekülbeweglichkeit der Kautschukketten reduziert und zum anderen auch die Zeit für mögliche Interdiffusionsvorgänge verkürzt. Die Folge sind die abnehmenden Haftwerte mit steigender Peroxidkonzentration. Als maßgeblich haftungsbeeinflussend können demnach auch die im Bild 4-31 gezeigte Mooneyviskosität und die Oberflächenspannung der Mischungen unter Variation der Peroxidkonzentration ausgeschlossen werden.



**Bild 4-31:** Mischungseigenschaften unter Variation der TMCH-Konzentration: links Mooneyviskositäten, rechts Oberflächenspannung

Sowohl die abnehmende Mooneyviskosität als auch die zunehmende Oberflächenspannung der Kautschukmischungen mit steigender Peroxidkonzentration würden bei einer stärkeren Bedeutung dieser Aspekte für die Haftung unter den Gesichtspunkten besseres Benetzungsverhalten und bessere Verträglichkeit zum PA6.6 steigende Haftwerte bewirken. Da dies nicht der Fall ist, können die zuvor genannten Faktoren Vernetzungsdichte und die Vernetzungsgeschwindigkeit auch anhand dieser Ergebnisse als Haupteinfluss auf die Interdiffusion und damit auf die Haftfestigkeiten bestätigt werden. Der Grund dafür, dass eine größere Peroxidkonzentration in der HNBR-Kautschukmischung nicht zu einer effektiveren Covulkanisation führt, ist die zuvor bereits diskutierte gute Löslichkeit der Peroxide im HNBR. Die entsprechenden Untersuchungen hatten ergeben, dass eine löslichkeitsbedingte und scherinduzierte Oberflächenanreicherung des Peroxids die Wirksamkeit der Covulkanisation stark erhöht. Infrarotspektroskopische Analysen der Elastomerstreifen des Schälprüfkörpers haben bei HNBR-Mischungen, wie in Kapitel 4.5.1.2 angesprochen, allerdings gezeigt, dass die jeweilige Peroxidkonzentration in der Oberfläche des früheren Kontaktbereichs kleiner ist als im Kern der Probe. Dieses Ergebnis widerspricht den Resultaten, die an unvernetzten, im HKV gescherten Kautschukmischungen erzielt worden sind, dort war eine geringe Oberflächenanreicherung des Peroxids sichtbar. Unter Variation der Konzentration an TMCH sind an diesen Schälprüfkörpern ebenfalls die genannten IR-Untersuchungen in der Kontaktfläche und im Kern durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Bild 4-32 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass, wie zuvor bereits erwähnt, direkt auf der Oberfläche des Elastomerstreifen im Bereich des früheren PA6.6 Kontaktes eine geringere Peroxidmenge vorliegt als im Kernmaterial der Probe. Dieser Unterschied ist bei allen eingesetzten Peroxidkonzentrationen zu messen, wobei als Ursache dafür drei Möglichkeiten denkbar sind. Zum einen kann ein Teil des Peroxids aus der Haftfläche beim Trennen des Verbundes an der Thermoplastkomponente haften geblieben sein. Weiterhin können sich während des Vulkanisationsprozesses nach dem Zerfall des Peroxids in Radikale kleine gasförmige

Spaltprodukte aus den Molekülfragmenten gebildet haben, die sich während des Prozesses aus den oberflächennahen Bereichen verflüchtigt haben und somit nicht mehr messbar sind.



**Bild 4-32:** Ermittlung der TMCH-Verteilung anhand von Bandenhöhenverhältnissen im IR

Die dritte Möglichkeit ist, dass ein Teil des Peroxids, welcher sich beim Kontakt der Kautschukmischung mit dem PA6.6 auf der Oberfläche befunden hat und dann in der Grenzfläche vorliegt, aufgrund einer besseren Verträglichkeit zum HNBR als zum PA6.6 in den Kautschuk diffundiert ist. Damit wäre auch dieser an der direkten Oberfläche nicht mehr messbar. Tabelle 4-7, welche eine Erweiterung von Tabelle 4-5 um Molekülbewegungsrichtungen darstellt, verdeutlicht diese dritte Möglichkeit einer Moleküldiffusion aus der Grenzfläche anhand der jeweiligen Wechselwirkungsparameter.

**Tabelle 4-7:** Wechselwirkungsparameter (Raumtemperatur) der Peroxide und Coaktivatoren im Polymervergleich

Polymer	HNBR 1	PA6.6	EPM
$\chi$ DIPP [ ]	0,368 ←	5,530 ←	11,849
$\chi$ TMCH [ ]	1,001 ←	5,971 ←	12,614
$\chi$ TAIC [ ]	4,188 →	2,845 ←	26,914
$\chi$ TMPT [ ]	6,824 →	2,117 ←	40,547

→ = Verträglichkeitsbedingte bevorzugte Molekülbewegungsrichtung in der Grenzfläche

Anhand dieser Tabelle ist ein Vergleich der Verträglichkeiten der Bestandteile des Vernetzersystems mit den, für das Verbundbauteil verwendeten Polymeren PA6.6 und Kautschuk möglich. Für eine gute Haftung durch eine effektive Covulkanisation ist es notwendig, dass das Peroxid und/oder der Coaktivator, welche sich beim Aufspritzen der Kautschukkomponente auf den Thermoplasten in der Mischung befinden, vor der Initiierung der Vernetzungsreaktion in der Grenzfläche in direkten Kontakt zu den PA6.6 Molekülen gelangt. Nur dann können auch Wasserstoffabstraktionsreaktionen am PA6.6 stattfinden, die für eine Vernetzung über die Grenzfläche unumgänglich sind. In Tabelle 4-7 sind durch graue Pfeile für das Verbundsystem aus HNBR 1 und PA6.6 sowie EPM und PA6.6 verträglichkeitsbedingte bevorzugte Molekülbewegungsrichtungen der Peroxide und Coaktivatoren in der jeweiligen Grenzfläche angezeigt. Für die erwähnte notwendige Wasserstoffabstraktion an den PA6.6 Molekülen muss dementsprechend eine Bewegung der oberflächennahen Peroxid- und/oder Coaktivator-Moleküle, die nicht

bereits in direktem Kontakt mit dem PA6.6 sind, aus dem Kautschuk heraus in Richtung des PA6.6 erfolgen. Ebenso darf keine verträglichkeitsbedingte Bewegung dieser Moleküle aus der direkten Grenzfläche zurück in den Kautschuk stattfinden. In Bild 4-32 ist für die Kombination aus HNBR 1 und PA6.6 möglicherweise genau dieses, der Covulkanisation entgegenwirkende Verhalten der Peroxid-Moleküle erkennbar, welches durch Tabelle 4-7 noch zusätzlichen Nachdruck verliehen bekommt. Aufgrund der Wechselwirkungen mit den beiden Polymeren laufen beim Kontakt der beiden Komponenten womöglich Molekülbewegungen der Peroxide in Richtung des HNBR ab, wodurch eine effektive Vernetzung über die Grenzfläche beschränkt wird und Haftfestigkeiten auf einem niedrigen Niveau resultieren. Anders sieht es bei den beiden Coaktivatoren aus, diese Moleküle könnten sich beim Kontakt der Komponenten verträglichkeitsbedingt in Richtung des PA6.6 bewegen und somit haftungsfördernd wirken. Nähere Erläuterungen dazu erfolgen in Kapitel 4.5.3. Generell ist im verwendeten Vernetzungstemperaturbereich eine Diffusion der Peroxide und Coaktivatoren aus dem Kautschuk nur an die Oberfläche und in die amorphen Bereiche des PA6.6 möglich. Die Temperaturen liegen oberhalb von  $T_g$  des PA6.6 ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ), so dass die Polymerketten in diesen amorphen Bereichen eine ausreichende Kettenflexibilität für Diffusionsvorgänge besitzen. Molekülbewegungen in die kristallinen Bereiche des PA6.6 sind dagegen nicht möglich, da die Vulkanisationstemperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des PA6.6 ( $\sim 260^\circ\text{C}$ ) liegen und die Kettenbeweglichkeit des PA6.6 in diesen Bereichen nur minimal ist. Bei Temperaturen unterhalb von  $T_g$  können dann aufgrund von zu geringer Kettenflexibilität auch keine Diffusionsvorgänge mehr in die amorphen Bereiche stattfinden. Dies konnte durch dreimonatige Quellungsuntersuchungen von spritzgegossenen PA6.6 Platten in den Peroxiden und Coaktivatoren bei  $50^\circ\text{C}$  und den erhaltenen Quellgraden von jeweils 0% bestätigt werden.

Anhand dieser Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Peroxide auf das Haftverhalten kann wiederum bestätigt werden, dass bei der Verbundkombination PA6.6-HNBR der Mechanismus der Interdiffusion das Haftverhalten dominiert. Aus diesem Grund entscheiden hauptsächlich die Vernetzungsdichte und die Vernetzungsgeschwindigkeit des Kautschuks über das Niveau der Haftwerte. Die zuvor genannte gute Löslichkeit der Peroxide im HNBR scheint die Ursache dafür zu sein, dass eine Covulkanisation auch bei ausreichender Menge an eingesetztem Peroxid nicht effektiv ausgebildet wird. Diese Hypothese kann anhand von Messungen zwar nicht eindeutig belegt werden, die gezeigten Untersuchungsergebnisse geben aber deutliche Hinweise zum Vorliegen dieses löslichkeitsbedingten Verhaltens.

### 4.5.3 Coaktivatoren

#### 4.5.3.1 Coaktivortyp

Bei der peroxidischen Vernetzung von Kautschuken wird die Radikalausbeute und somit die Vernetzungseffizienz der Peroxide durch den Einsatz von Coaktivatoren gesteigert. Diese polyvalenten Verbindungen ermöglichen, wie in Kapitel 2.2.2.2 beschrieben, bei einer einzelnen peroxidischen Anregung durch unterschiedliche reaktive Gruppen im Molekül mehrere vernetzungseffektive Folgereaktionen, die die Vernetzungsreaktion und dadurch auch das Eigenschaftsbild des resultierenden elastomeren Werkstoffes beeinflussen. Ähnlich wie bei den Peroxiden ist auch bei den Coaktivatoren das Verhalten im Kautschuk stark abhängig von der molekularen Struktur sowie den damit verbundenen Wechselwirkungen mit der Kautschukmischung [155, 156]. Demnach ist auch eine Abhängigkeit der Haftung vom Einsatz eines Coaktivators zu erwarten.

Wie in Kapitel 2.2.2.2 erläutert wurde, lassen sich Coaktivatoren basierend auf ihrem Beitrag zur Vernetzung zwei Typen zuordnen. Das für diese Versuche eingesetzte TMPT gehört zum Coaktivortyp 1, es erhöht sowohl den Vernetzungsgrad als auch die Vernetzungsgeschwindigkeit. Das TMPT besitzt keine allylischen Wasserstoffatome, bildet deshalb sehr reaktive Radikale durch Additionsreaktionen über die Vinylfunktionen und kann aus diesem Grund sowohl an die Polymerkette angebunden als auch homopolymerisiert werden. Das zum Typ 2 zählende TAIC erhöht nur den Vernetzungsgrad und reduziert im HNBR die Vernetzungsgeschwindigkeit. Aufgrund von allylischen Wasserstoffatomen werden weniger reaktive Radikale überwiegend durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen gebildet. Dieser Unterschied der beiden Coaktivatoren im Vernetzungsverhalten wird durch die entsprechenden Werte für die Vernetzungsdichte, die Umsatzgeschwindigkeitskonstante und die Inkubationszeit in Tabelle 4-8 verdeutlicht.

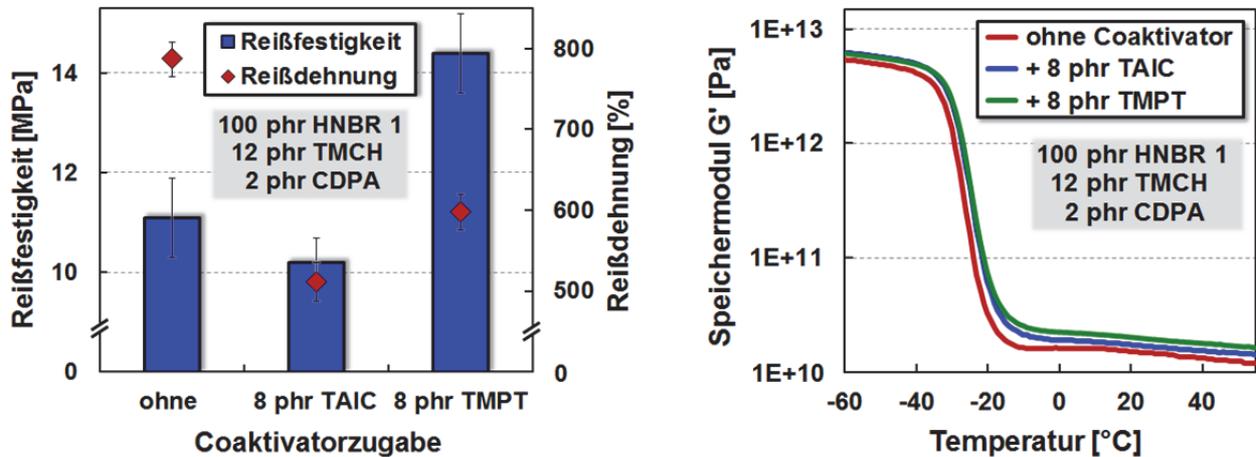
**Tabelle 4-8:** *Vulkameterdaten zur Vernetzungskinetik unter Variation des Coaktivortyps*

Coaktivator	HNBR 1 + 4 phr DIPP (180°C)			HNBR 1 + 12 phr TMCH (150°C)		
	ohne	8 phr TAIC	8 phr TMPT	ohne	8 phr TAIC	8 phr TMPT
$\Delta S'$ [dNm]	6,85	9,09	9,55	6,99	9,35	9,83
k [1/min]	0,495	0,365	0,577	0,597	0,494	0,676
$t_i$ [min]	0,63	0,88	0,59	0,56	0,66	0,43

Neben dem oben beschriebenen, generell unterschiedlichen Verhalten der beiden Coaktivatoren ist in dieser Tabelle ebenfalls ersichtlich, dass das TMPT bei beiden Peroxiden die Vernetzungsdichte jeweils mehr erhöht als das TAIC, was vermutlich auf die höhere Reaktivität des TMPT im Vergleich zum TAIC zurückzuführen ist. Die ausnahmslos höheren Umsatzgeschwindigkeitskonstanten und die damit verbundenen niedrigeren Inkubationszeiten bei den Mischungen mit TMCH als Peroxid im Vergleich zu den DIPP-Mischungen sind auf die bereits zuvor diskutierten, minimal unterschiedlichen Halbwertszeiten der Peroxide bei den verwendeten Temperaturen zurückzuführen. Neben diesen Unterschieden in der Vernetzungskinetik werden durch den Einsatz dieser beiden Coaktivatoren auch andere Eigenschaften bei den Vulkanisaten erzielt. Wie in Kapitel 2.2.2.2 angedeutet wurde, entstehen durch die mehr oder weniger schlechte Löslichkeit der Coaktivatoren im Kautschuk phasenetrennte Bereiche hoher Coaktivator-Konzentration, die, wie Bild 2-19 zeigt, während der Vernetzung durch Cyclopolymerisations- und radikalische Additionsreaktionen duroplastähnliche Bereiche in der Kautschukmatrix bilden.

Die Eigenschaften dieser Coaktivator-Domänen beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats. Während das TAIC mit seiner aromatischen Struktur relativ harte Domänen erzeugt und damit ein schlechteres Zug-Dehnungs-Verhalten des Elastomers bewirkt, werden durch die aliphatische Struktur des TMPT weichere Domänen mit einer höheren Flexibilität gebildet [149]. Diese unterschiedliche Netzwerkbildung ist anhand der in Bild 4-33 dargestellten Ergebnisse des Zugversuchs und der dynamisch-mechanischen Analyse erkennbar. Die Resultate aus dem Zugversuch zeigen das zuvor beschriebene Verhalten. Sie stehen beispielhaft auch für DIPP als Peroxid und andere Coaktivator-Konzentrationen. Durch die Zugabe von TAIC als Coaktivator wird das Zug-Dehnungs-Verhalten aufgrund der zuvor genannten Ursachen verschlechtert. Sowohl die Werte für die Reißfestigkeit als auch für die Reißdehnung

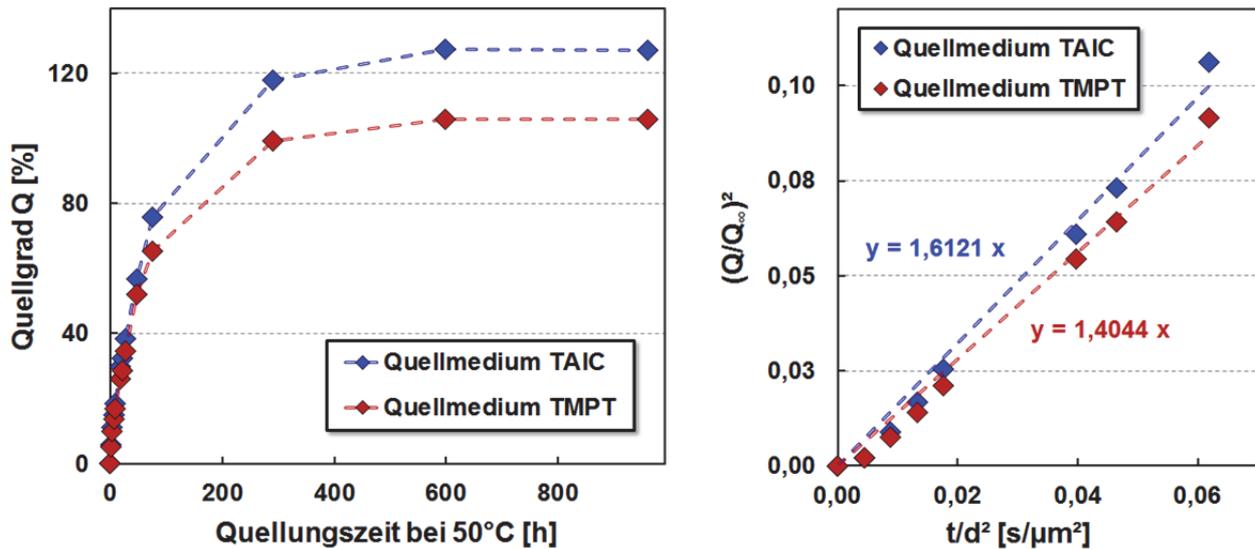
nehmen im Vergleich zum Coaktivator freien Vulkanisat ab. Beim Einsatz von TMPT nimmt die Reißdehnung im Vergleich zum Basisvulkanisat zwar auch ab, jedoch nicht so stark wie beim TAIC. Die Reißfestigkeit wird dagegen durch das TMPT um etwa 40% gegenüber dem Coaktivator freien Vulkanisat erhöht.



**Bild 4-33:** Physikalische Eigenschaftsveränderung der Vulkanisate durch Zugabe von Coaktivatoren: links Zug-Dehnungs-Verhalten, rechts dynamisch-mechanisches Verhalten

Die zunehmende Elastizität des Netzwerkes, insbesondere bei Zugabe von TMPT, wird durch das geringfügig steigende Wertenniveau von  $G'$  oberhalb der Glasübergangstemperatur ausgedrückt. Ob dieser Unterschied der beiden Coaktivatoren bei der Bildung von phasentrennten Domänen mit verschiedenen Eigenschaften und damit bei der Entwicklung einer ungleichen Netzwerkstruktur einen Einfluss auf das Haftverhalten hat, wird im Folgenden unter Berücksichtigung von weiteren Coaktivator-Eigenschaftsaspekten erörtert. Die Haftfestigkeiten, die sich zwischen dem PA6.6 und den Kautschukmischungen unter Variation des Coaktivatorstyps ergeben haben, sind bereits in Bild 4-28 unter dem Blickwinkel des Peroxydtyps dargestellt worden. Generell hat sich gezeigt, dass durch den Einsatz von Coaktivatoren die Haftung deutlich gesteigert wird, was gemäß den vorliegenden Ergebnissen auf zwei Ursachen zurückgeführt werden kann. Zum einen hat sich in Tabelle 4-5 und in Bild 4-26 gezeigt, dass beiden Coaktivatoren im Vergleich zu den Peroxiden eine weniger gute Löslichkeit im HNBR besitzen und unter Scherbeanspruchungen der Kautschukmischungen eine Oberflächenanreicherung stattfindet. Zusätzlich ist in Tabelle 4-7 erkennbar, dass aufgrund einer besseren Verträglichkeit der Coaktivatoren mit dem PA6.6 als mit dem HNBR beim Kontakt der Komponenten eine Diffusion von TAIC und TMPT in Richtung des PA6.6 abläuft. Die zum anderen erhöhte Radikalausbeute durch die Coaktivatoren erhöht in Kombination mit der beschriebenen Coaktivator-Entmischung die Reaktivität in der Grenzfläche und somit den Anteil einer Covulkanisation als Haftmechanismus. Auf diese Weise wird die Haftfestigkeit durch den Einsatz von Coaktivatoren gesteigert. Wie sich die Coaktivatorkonzentration auswirkt, wird im nächsten Kapitel 4.5.3.2 erläutert. Ein weiterer Eigenschaftsaspekt beim Vergleich der beiden Coaktivatoren ist die bereits diskutierte Löslichkeit in der Kautschukmatrix und eine damit verbundene scherinduzierte Entmischung in Form einer Oberflächenanreicherung. Anhand der errechneten Wechselwirkungsparameter in Tabelle 4-7 kann für das TAIC eine bessere Löslichkeit im HNBR 1 angenommen werden als für das TMPT. Mögliche Unterschiede im entsprechenden Entmischungsverhalten werden ebenfalls im nächsten Kapitel dargestellt. Die für eine Entmischung notwendige Diffusion der Coaktivator-Moleküle durch die HNBR-Matrix ist, wie bereits für die Peroxide, durch die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten  $D$  nach der in Kapitel 3.2.2.3 angegebenen Methode im HNBR 1

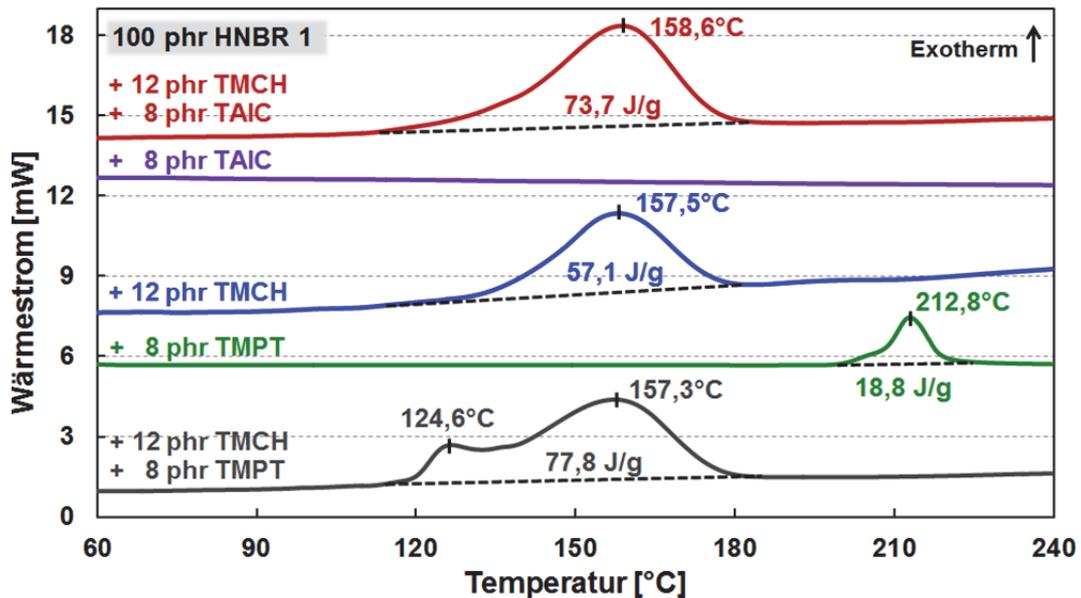
charakterisiert worden. Bild 4-34 zeigt den jeweiligen Quellverlauf sowie die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus der Geradensteigung bei entsprechender Auftragung.



**Bild 4-34:** Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Coaktivatoren im HNBR 1 aus Quellungsversuchen: links Quellverläufe, rechts Geradensteigungen im Anfangsbereich

Die jeweilige Geradensteigung in der rechten Abbildung entspricht dem Diffusionskoeffizienten. Bei dieser Ermittlungsmethode über die Diffusion in die Kautschukmatrix hinein besitzt das TAIC einen etwas höheren Diffusionskoeffizienten im HNBR 1 als das TMPT. Ebenso ist anhand der Quellverläufe zu erkennen, dass mit dem TAIC ein höherer Quellgrad erzielt wird als mit dem TMPT. Diese Ergebnisse aus den Quellungsmessungen, der höhere Diffusionskoeffizient und der höhere Quellgrad beim TAIC im Vergleich zum TMPT, korrelieren analog zu den Peroxiden mit den in Tabelle 4-5 gezeigten Löslichkeiten. Werden zusätzlich im direkten Vergleich die Quellgradwerte und die Diffusionskoeffizienten beider Peroxide und Coaktivatoren betrachtet, dann besitzt die Beziehung  $Q \sim \chi$  bei gleicher Vernetzungsdichte des Elastomers bei diesem gesamten System Gültigkeit. Wird umgekehrt dazu die Diffusion der Moleküle aus dem Kautschuk heraus an die Oberfläche betrachtet, ist dementsprechend löslichkeitsbedingt auch das umgekehrte Diffusionsverhalten zu erwarten. Das TMPT könnte dann durch die schlechtere Löslichkeit schneller durch die Matrix an die Oberfläche diffundieren als das TAIC. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an der Oberfläche und im Probenkern der Elastomerkomponenten der spritzgegossenen Schälprüfkörper sollten dazu genauere Informationen liefern, die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel unter Variation der Coaktivatorkonzentration dargestellt.

Als letzter Vergleichsaspekt bei den beiden Coaktivatoren ist der eigentliche Ablauf der jeweiligen Vernetzungsreaktion betrachtet worden. Das TMPT bildet nach der peroxidischen Initiierung sehr reaktive Radikale durch Additionsreaktionen, wodurch neben der Anbindung an die Polymerkette auch eine Homopolymerisation möglich ist. Das TAIC bildet hingegen weniger reaktive Radikale überwiegend durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten ist mittels DSC-Untersuchungen der jeweiligen Kautschukmischungen analysiert worden. Die Wärmestromverläufe dieser Mischungen sind beispielhaft mit TMCH als Peroxid in Bild 4-35 zwischen  $60^\circ\text{C}$  und  $240^\circ\text{C}$  dargestellt. Dieses Bild verdeutlicht die unterschiedlichen Reaktionsverhalten der beiden Coaktivatoren.



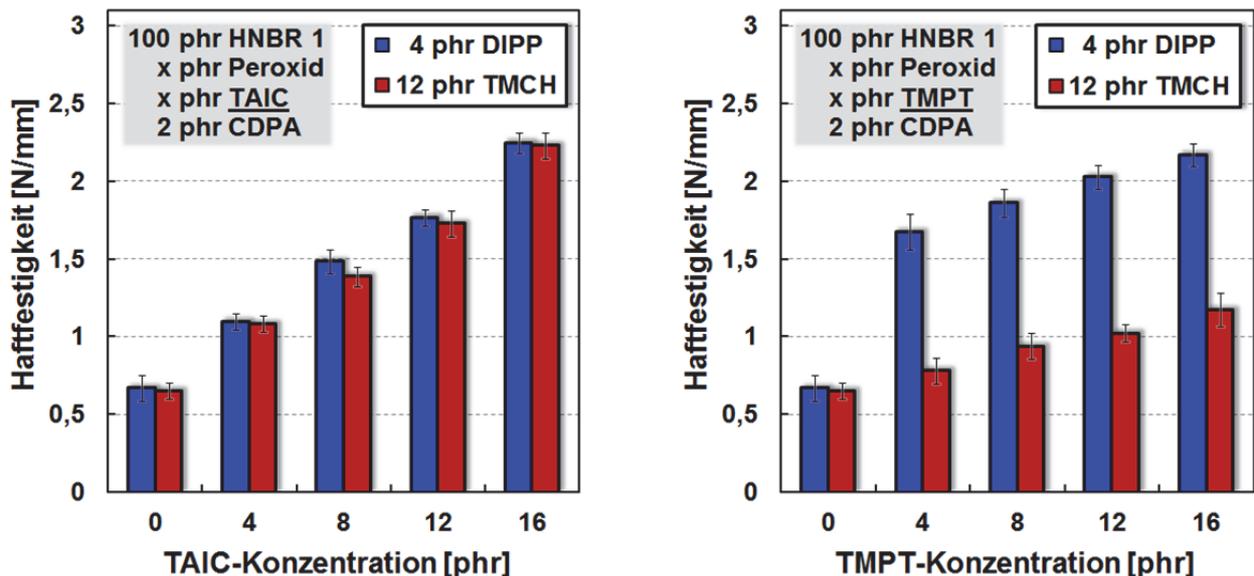
**Bild 4-35:** Wärmestromverläufe der Kautschukmischungen unter Variation des Coaktivortyps

Liegt nur TAIC ohne Peroxid in der Mischung vor, ist im gemessenen Temperaturbereich bis zu 300°C keine endotherme oder exotherme Reaktion des TAIC zu beobachten. Befindet sich zusätzlich Peroxid in der Kautschukmischung, dann wird durch dessen radikalischer Initiierung eine exotherme Reaktion des TAIC, vermutlich Cyclisierungs- und Cyclopolymerisationsvorgänge, wie sie in Bild 2-18 zu sehen sind [152, 158, 159], hervorgerufen, die über den gesamten Temperaturbereich des peroxidischen Zerfalls durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen anhält. Erkennbar ist dies an der erhöhten exothermen Reaktionsenthalpie gegenüber der reinen Peroxidmischung. Das TMPT hingegen zeigt auch ohne Peroxid bei einer Temperatur oberhalb von 200°C eine exotherme Reaktion, vermutlich die oben angesprochene, durch Additionsreaktionen verursachte Homopolymerisation. Dieser exotherme Peak wird in Kombination mit einem Peroxid direkt vor den Peak des peroxidischen Zerfalls verschoben, die Bildung der ersten Peroxidradikale startet demnach die Homopolymerisation des TMPT. Bestätigt wird dies durch die Betrachtung der Reaktionsenthalpien, die Summe aus der Enthalpie des Peroxidzerfalls und der Homopolymerisation ergibt annähernd den gemessenen Enthalpiewert der Kautschukmischung mit Peroxid und Coaktivator. Dieses unterschiedliche, peroxidisch initiierte Reaktionsverhalten der Coaktivatoren spielt bei der weiteren Untersuchung des Haftverhaltens eine wichtige Rolle und wird bei der Variation der Coaktivatorkonzentration noch einmal diskutiert.

#### 4.5.3.2 Coaktivatorkonzentration

In den vorherigen Kapiteln hat sich bereits gezeigt, dass durch den Einsatz von Coaktivatoren die Haftung deutlich gesteigert wird. Zurückgeführt wird dies zum einen auf die schlechte Löslichkeit von TAIC und TMPT im HNBR, die bessere Verträglichkeit zum PA6.6 und die dadurch bedingte Coaktivator-Anreicherung in der Grenzfläche. In Kombination mit einer Steigerung der Radikalausbeute und der Reaktivität in der Grenzfläche kann auf diese Weise der Anteil der Covulkanisation als Haftmechanismus und somit letztendlich die Haftfestigkeit erhöht werden. Eine erste Bestätigung dieser Hypothese hat sich bereits in Kapitel 4.4.2 ergeben. Als Ergänzung dazu ist in weiteren Untersuchungen die Konzentration der eingesetzten Coaktivatoren von 4 bis 16 phr variiert worden. Im vorangegangenen Kapitel sowie im Theorieteil in Kapitel 2.2.2.2 ist die Wirkung von Coaktivatoren dargelegt worden. Für die Eigenschaften des Vulkan-

sats wie z.B. die Elastizität ist die Vernetzungsdichte und die Struktur der Netzknoten von Bedeutung. Ebenso ist für eine Covulkanisation von Thermoplast und Elastomer über Coaktivator-Moleküle neben der stabilen Bindung des Coaktivators an den Thermoplast auch zum Elastomer eine feste chemische Kopplung unumgänglich. Diese generelle Anbindung von TAIC und TMPT an das HNBR-Netzwerk, auch bei höheren Coaktivatorkonzentrationen, ist vorab durch Soxhlet-Extraktionen der jeweiligen Vulkanisate mit anschließender FT-IR-Analyse der Extrakte und des extrahierten Elastomers nach der in Kapitel 3.2.2.4 beschriebenen Methode untersucht worden. Die Auswertung der IR-Spektren hat dabei ergeben, dass die Extrakte von allen Vulkanisaten, sowohl mit TAIC als auch mit TMPT, keine Spuren von Coaktivatoren enthalten. Ein Spektrenvergleich der Vulkanisate vor und nach der Extraktion hat zudem annähernd gleiche HNBR-Coaktivator-Bandenverhältnisse bestätigt. Somit ist, auch bei höheren Coaktivatorkonzentrationen, von einem vollständigen Einbau des Coaktivators bzw. der Coaktivatoromänen in den HNBR auszugehen, wodurch die kautschukseitigen, bindungstechnischen Voraussetzungen für eine Covulkanisation über die Coaktivatoren gegeben sind. Die Haftfestigkeiten, die sich somit bei Verwendung des jeweiligen Peroxids unter Variation der Coaktivatorkonzentration am PA6.6 ergeben haben, sind in folgendem Bild 4-36 gezeigt.



**Bild 4-36:** Haftfestigkeiten der Mischungen unter Variation der Coaktivatorkonzentration

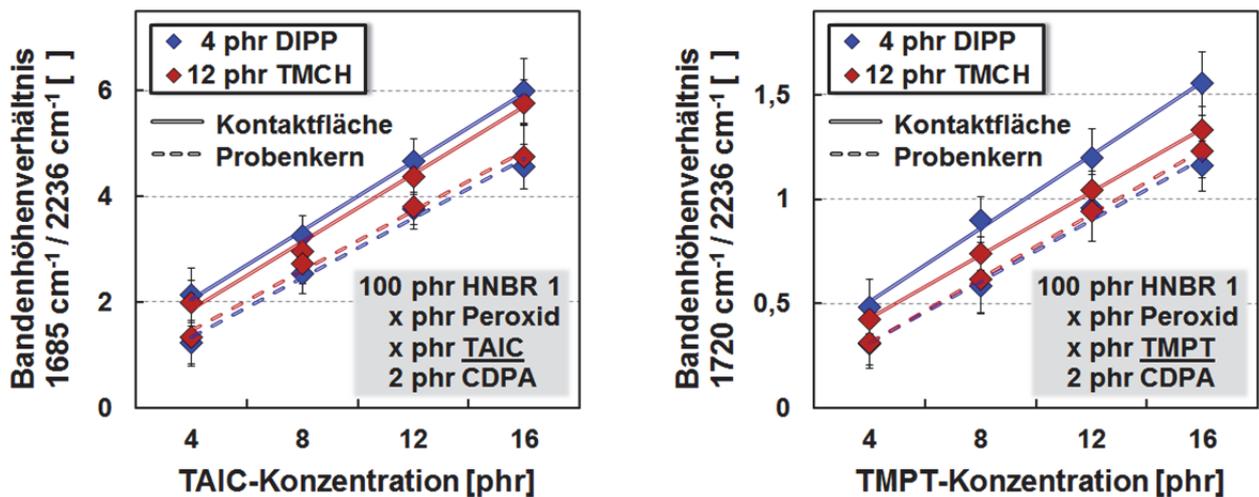
Wie sich anhand von vorherigen Haftergebnissen bereits gezeigt hatte und bei den Haftwerten in diesem Bild auch noch einmal deutlich wird, führt generell der Einsatz von Coaktivatoren zu einer ausgeprägten Verbesserung der Haftung. Durch eine weitere Erhöhung der Coaktivatorkonzentration ist, unabhängig vom Coaktivator- und Peroxidtyp, dementsprechend auch eine Zunahme der Haftfestigkeiten zu beobachten. Die eine der zuvor genannten Ursachen für die verbesserte Haftung durch Coaktivatoren, die Steigerung der Radikalausbeute, der Vernetzungsdichte und der Reaktivität in der Grenzfläche, wird für die variierte Coaktivatorkonzentration anhand der entsprechenden Werte für die Vernetzungsdichte  $\Delta S'$  in Tabelle 4-9 bestätigt. Bei allen vier Peroxid-Coaktivator-Kombinationen ist mit einer zunehmenden Coaktivatorkonzentration die Erhöhung der Drehmomentdifferenz zu erkennen, wobei das TMPT im Vergleich zum TAIC die höheren Werte erzeugt. Während sich bei der Variation der Peroxidkonzentration mit steigendem Peroxidanteil und der damit verbundenen höheren Vernetzungsdichte eine Abnahme der Haftwerte gezeigt hat, ist bei der Coaktivator bedingten Zunahme der Vernetzungsdichte ein Anstieg der Haftfestigkeiten zu verzeichnen. Dieses Verhalten bestärkt die Hypo-

these, die bereits in Kapitel 4.4.2 aufgestellt worden ist, dass der Einsatz von Coaktivatoren und besonders die Erhöhung von deren Konzentration dazu führt, dass der Anteil der Covulkanisation als Haftmechanismus im Vergleich zu den Interdiffusionsvorgängen zunimmt.

**Tabelle 4-9:** Vulkameterdaten zur Vernetzungskinetik unter Variation der Coaktivatorkonzentration bei Verwendung des jeweiligen Peroxids

	HNBR 1 + 4 phr DIPP + 2 phr CDPA (180°C)				HNBR 1 + 12 phr TMCH + 2 phr CDPA (150°C)			
TAIC [phr]	4	8	12	16	4	8	12	16
$\Delta S'$ [dNm]	5,02	5,61	6,41	7,14	5,08	5,71	6,44	7,13
$t_i$ [min]	1,01	1,11	1,16	1,24	0,83	0,88	0,91	0,95
TMPT [phr]	4	8	12	16	4	8	12	16
$\Delta S'$ [dNm]	5,67	6,31	7,11	8,02	5,48	6,21	7,03	7,89
$t_i$ [min]	1,02	0,84	0,81	0,72	0,54	0,41	0,29	0,21

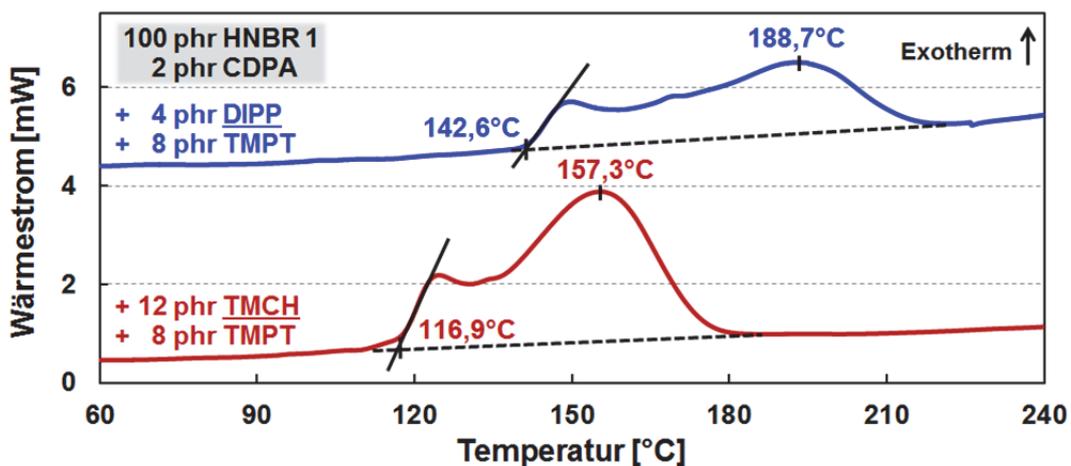
In welchem Verhältnis diese beiden Mechanismen allerdings die letztendlich messbare Verbundhaftung ergeben, kann mittels der vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht eindeutig bestimmt werden. Die zweite der zuvor genannten möglichen Ursachen für die verbesserte Haftung durch Coaktivatoren, die schlechte Löslichkeit im HNBR, die bessere Verträglichkeit zum PA6.6 und die dadurch bedingte scherinduzierte Coaktivator-Anreicherung in der Grenzfläche, ist, ähnlich wie bei den Peroxiden, durch vergleichende IR-Messungen in der Kontaktfläche und im Kern der Elastomerstreifen des Schälprüfkörpers untersucht worden. Die gemessenen Bandenhöhenverhältnisse für TAIC und TMPT sind in Bild 4-37 jeweils vergleichend für die beiden Peroxidvernetzungen dargestellt.



**Bild 4-37:** Ermittlung der Coaktivator-Verteilung anhand von Bandenhöhenverhältnissen im IR

In diesem Bild ist zu erkennen, dass, wie sich bereits bei den HKV-Scheruntersuchungen angedeutet hat, direkt auf der Oberfläche des Elastomerstreifen im Bereich des früheren PA6.6 Kontaktes eine größere Menge an Coaktivator vorliegt als im Kernmaterial der Probe. Dieser Unterschied ist bei allen Peroxid-Coaktivator-Kombinationen mehr oder weniger stark ausgeprägt zu beobachten. Wurde TAIC als Coaktivator eingesetzt und dessen Konzentration variiert, dann ist

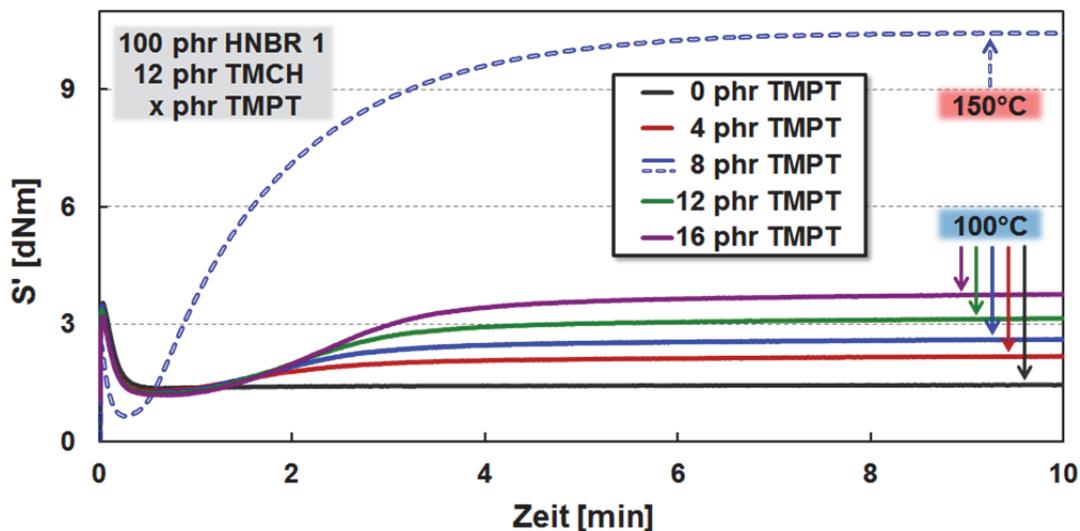
bei Verwendung beider Peroxide ein annähernd gleiches Verhalten bei der Oberflächenanreicherung des TAIC erkennbar. In geringem Maß ist bei Einsatz von DIPP die Differenz zwischen Kernmaterial und Oberfläche größer als mit TMCH. Dieser Unterschied zwischen den Peroxiden ist deutlich größer, wenn TMPT als Coaktivator eingesetzt wird. In Kombination mit TMCH als Peroxid ergibt sich eine geringere Differenz der TMPT-Konzentration zwischen Probenkern und Kontaktfläche als in Verbindung mit dem Peroxid DIPP. Unter der Annahme, dass eine löslichkeitsbedingte und scherinduzierte Oberflächenanreicherung des Coaktivators vergleichbar zu den Peroxiden die Effektivität der Covulkanisation als Haftmechanismus erhöht, so ist anhand der Ergebnisse in Bild 4-37 eine Korrelation zu den Haftfestigkeiten in Bild 4-36 möglich. Das TAIC zeigt in Kombination mit beiden Peroxiden eine annähernd vergleichbare Oberflächenanreicherung, die Haftwerte entwickeln sich ebenfalls nahezu identisch. Beim TMPT hingegen liegt in Verbindung mit dem TMCH eine deutlich geringere Oberflächenanreicherung vor als mit dem DIPP, die zugehörigen Haftfestigkeiten zeigen einen ebenso prägnanten Unterschied. Die höhere TMPT-Oberflächenkonzentration beim DIPP führt zu etwa doppelt so hohen Haftwerten wie beim TMCH. Die Ursache dafür ist aller Voraussicht nach die um 30°C tiefere Vernetzungstemperatur der TMCH-Mischungen im Vergleich zu den DIPP-Mischungen, kombiniert mit der zuvor beschriebenen Neigung des TMPT zu radikalischen Additionsreaktionen und zur Homopolymerisation. Verdeutlicht wird dies durch die Betrachtung der entsprechenden Wärmestromverläufe aus DSC-Messungen in Bild 4-38.



**Bild 4-38:** Wärmestromverläufe der TMPT-Mischungen mit unterschiedlichem Peroxidtyp

Als Erläuterung zu Bild 4-35 ist bereits beschrieben worden, dass der exotherme, durch Additionsreaktionen verursachte Homopolymerisationspeak des TMPT in Kombination mit einem Peroxid direkt vor den Peak des peroxidischen Zerfalls verschoben wird, die Bildung der jeweils ersten Peroxidradikale startet demnach die Homopolymerisation des TMPT. In Kombination mit dem DIPP als Peroxid beginnt diese Reaktion nach den Wärmestromverläufen erst bei 142,6°C, mit dem TMCH bereits bei 116,9°C. Dies ist auf die entsprechend unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen der beiden Peroxide nach Tabelle 3-2 zurückzuführen. Temperaturmessungen an der Kautschukmasse direkt nach dem Einspritzvorgang in die Kavität haben ergeben, dass die Massetemperatur der Mischung durch die Schererwärmung während des Einspritzens von 80°C Zylindertemperatur auf etwa 130°C erhöht wird. Dies zeigt sich auch an den Grenzflächentemperaturmessungen in Bild 4-1. Diese starke Temperaturerhöhung bedeutet dementsprechend für die TMPT-Kautschukmischungen, dass das TMPT in Kombination mit dem TMCH als Peroxid bereits während des Einspritzvorgangs zu homopolymerisieren beginnt, bevor die Kavität vollständig gefüllt und der Kontakt zum PA6.6 ausreichend hergestellt ist. Auf

diese Weise geht zum einen vor dem Kontakt der Komponenten ein Teil der Reaktivität in der Grenzfläche verloren, die für eine effektive Covulkanisation benötigt wird, zum anderen werden auch Diffusionsvorgänge des TMPT in die Grenzfläche durch die Homopolymerisation größtenteils verhindert. Mit dem DIPP beginnt die temperaturbedingte Homopolymerisationsreaktion des TMPT erst nach der Kavitätsfüllung und somit nach der vollständigen Benetzung der PA6.6 Oberfläche. Aus diesem Verhalten resultieren die im Vergleich zu den TMCH-TMPT-Kombinationen deutlich höheren Haftfestigkeiten der DIPP-TMPT-Kautschukmischungen. Erkennbar ist der in Verbindung mit dem TMCH sehr schnelle Beginn der TMPT-Reaktion, der im Vulkameter auch zu einem Drehmomentanstieg führt, ebenfalls an den sehr kurzen Inkubationszeiten für diese Kombination in Tabelle 4-9. Mit steigender TMPT-Konzentration nimmt diese immer weiter ab, da die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein TMPT-Molekül in der Nähe der ersten gebildeten TMCH-Radikale befindet, immer größer wird. Bereits bei einer Temperatur von 100°C kann die radikalisch initiierte Reaktion des TMPT, die Homopolymerisation vermutlich in Verbindung mit einer Anbindung an die Polymerkette, anhand entsprechender Vulkameterkurven ein wenig verzögert beobachtet werden.



**Bild 4-39:** Vulkameterkurven der TMCH-TMPT-Mischungen bei 100°C, im Vergleich 150°C

Ist kein TMPT in der Kautschukmischung vorhanden, dann ist trotz des auf jeden Fall stattfinden Zerfalls der ersten wenigen Peroxidmoleküle noch keine Reaktion in Form eines Drehmomentanstiegs zu registrieren. Beim Vorliegen von TMPT in der Mischung bewirken diese ersten Peroxidradikale hingegen die Aktivierung der TMPT-Reaktionen, das Drehmoment steigt nach einer zeitlichen Verzögerung an. Je mehr TMPT in der Mischung vorhanden ist, umso größer ist dieser Anstieg. Im Vergleich dazu ist in Bild 4-39 ebenfalls die Vulkameterkurve der Mischung mit 8 phr TMPT bei der eigentlichen Vernetzungstemperatur von 150°C dargestellt. Die Vernetzungsreaktion läuft temperaturbedingt deutlich schneller ab, das höhere Drehmoment setzt sich bei dieser Kurve sowohl aus dem TMCH- als auch aus dem TMPT-initiierten Vernetzungsanteil zusammen. Somit kann anhand dieser Vulkameterkurven noch einmal der frühzeitige Beginn von TMPT-Homopolymerisationsreaktion in Kombination mit dem Peroxid TMCH bestätigt werden. Daraus ergibt sich vermutlich die in Bild 4-37 erkennbare, vergleichsweise geringere Oberflächenanreicherung des TMPT, welche höchstwahrscheinlich den deutlichen Haftungsunterschied der TMPT-Mischungen zwischen den beiden Peroxiden erklärt. Auf Basis der Ergebnisse dieser Untersuchungen zum Einfluss der Coaktivatoren auf das Haftverhalten ist dementsprechend abschließend festzuhalten, dass bei der Verbundkombination PA6.6-HNBR

der Mechanismus der Interdiffusion das Haftverhalten zwar aufgrund der guten Peroxidlöslichkeit im HNBR bestimmt, dass aber durch die Zugabe von Coaktivatoren der Anteil der Covulkanisation an der Haftung zunimmt. Eine steigende Coaktivatorkonzentration erhöht folglich diesen Anteil, was durch die zunehmenden Haftwerte in Bild 4-36 sowie auch durch das temperaturabhängige Haftverhalten in Kapitel 4.4.2 belegt wird. Durch das "fehlende" Peroxid in der Grenzfläche sind allerdings für Kautschukmischungen relativ hohe Coaktivatorkonzentrationen zum Erzielen eines akzeptablen Haftniveaus erforderlich. Die Ursachen dafür, dass eine Erhöhung der Haftfestigkeiten durch Coaktivatoren möglich ist, konnten durch die Untersuchungsergebnisse zum einen in einer gesteigerten Radikalausbeute in der Grenzfläche und zum anderen in einer löslichkeitsbedingten Grenzflächenanreicherung der Coaktivatoren gefunden werden. Diese Anreicherung der Coaktivatoren in der Grenzfläche wird möglicherweise noch dadurch begünstigt, dass beim Kontakt der Komponenten eine verträglichkeitsbedingte Diffusion der Coaktivator-Moleküle aus dem HNBR in Richtung des PA6.6 erfolgt. Somit liegt aufgrund dieser genannten Aspekte eine ausreichend hohe chemische Reaktivität zwischen den Polymerketten beider Komponenten vor, die durch die Peroxide nicht erreicht wird, die aber für eine Covulkanisation notwendig ist. Das Ausmaß dieser Reaktivität und damit auch das Haftniveaus werden dabei durch die eingesetzte Coaktivatorkonzentration im Kautschuk, die Löslichkeits- und Verträglichkeitsverhältnisse zwischen Coaktivator, Thermoplast und Kautschukmischung sowie voraussichtlich auch durch die Funktionalität des Coaktivators definiert.

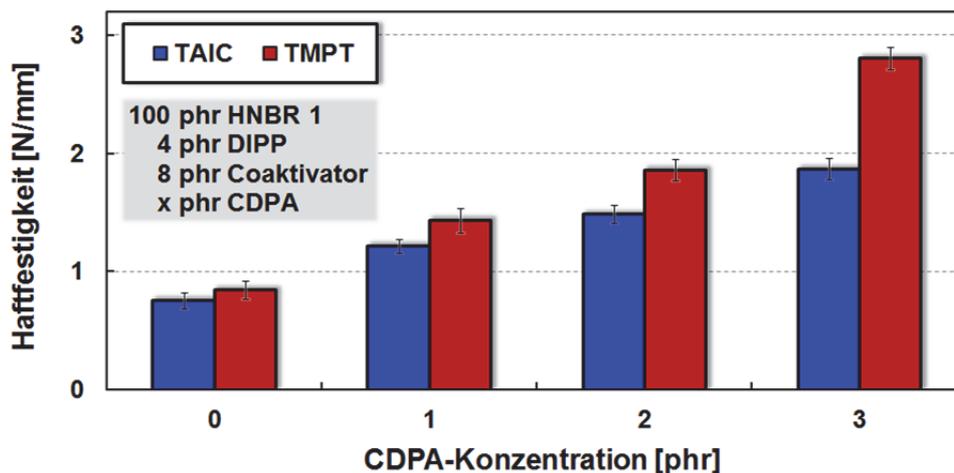
#### 4.5.4 Alterungsschutzmittel

Viele Alterungsschutzmittel, deren eigentlicher Zweck im Elastomerprodukt die Deaktivierung von Radikalen zur Verhinderung von Alterungsvorgängen ist, gehen mit den Peroxidradikalen während der Vulkanisation vernetzungsinactive Reaktionen ein. Deshalb werden sie auch als Radikalfänger bezeichnet, je nach Typ und Konzentration reduzieren sie die Radikalausbeute des Peroxids und erniedrigen auf diese Weise unterschiedlich stark die maximal erreichbare Vernetzungsdichte. Bei der Untersuchung des Peroxideinflusses auf die Haftung (Kapitel 4.5.2) hat sich bereits gezeigt, dass eine Reduzierung der Vernetzungsgeschwindigkeit und der Vernetzungsdichte eine Erhöhung der Haftfestigkeit bewirkt. Der Grund dafür sind die zuvor beschriebenen Interdiffusionsvorgänge in den amorphen Bereichen, die bei den untersuchten Verbundkombinationen aus PA6.6 und HNBR einen Großteil der Haftung ausmachen. Damit eine Durchdringung der Polymerketten durch Interdiffusion stattfinden kann, ist eine möglichst hohe und möglichst lange Beweglichkeit der Kautschukmoleküle vor der vollständigen Vernetzung erforderlich. Aus diesem Grund ist der Einfluss von Alterungsschutzmitteln auf das Vernetzungs- und Haftverhalten untersucht worden. Variiert wurde dabei zum einen die Konzentration des für die Mischungen dieser Arbeit eingesetzten CDPA, zum anderen die Funktionalität über verschiedene Alterungsschutzmitteltypen.

**Tabelle 4-10:** Vulkameterdaten zur Vernetzungskinetik unter Variation der CDPA-Konzentration und des Coaktivortyps

	HNBR 1 + 4 phr DIPP + 8 phr TAIC (180°C)				HNBR 1 + 4 phr DIPP + 8 phr TMPT (180°C)			
CDPA [phr]	0	1	2	3	0	1	2	3
$\Delta S'$ [dNm]	9,09	7,21	5,61	4,01	9,55	7,97	6,31	5,23
$t_i$ [min]	0,88	0,98	1,11	1,19	0,59	0,75	0,84	0,97

Beginnend mit der Variation der CDPA-Konzentration zeigt Tabelle 4-10 den entsprechenden Einfluss auf das Vernetzungsverhalten anhand der Werte für die Vernetzungsdichte  $\Delta S'$  sowie für die Inkubationszeit  $t_i$  repräsentativ für zwei Kautschukmischungen. Die zuvor genannten Eigenschaften der Alterungsschutzmittel bei der peroxidischen Vernetzung sind in dieser Tabelle klar erkennbar. Durch Zugabe und Konzentrationserhöhung des CDPA wird bei beiden gezeigten wie auch allen weiteren Kautschukmischungen die Vernetzungsdichte immer weiter herabgesetzt, da die Radikalausbeute durch das CDPA reduziert wird. Ebenso wird der Beginn der Vernetzungsreaktion weiter hinausgezögert, wobei immer mehr der ersten entstehenden Peroxidradikale durch das CDPA vernetzungsinaktiv abgefangen werden können. Wie sich die Konzentrationsvariation des CDPA auf die Haftung dieser Kautschukmischungen zum PA6.6 auswirkt, ist in Bild 4-40 veranschaulicht.



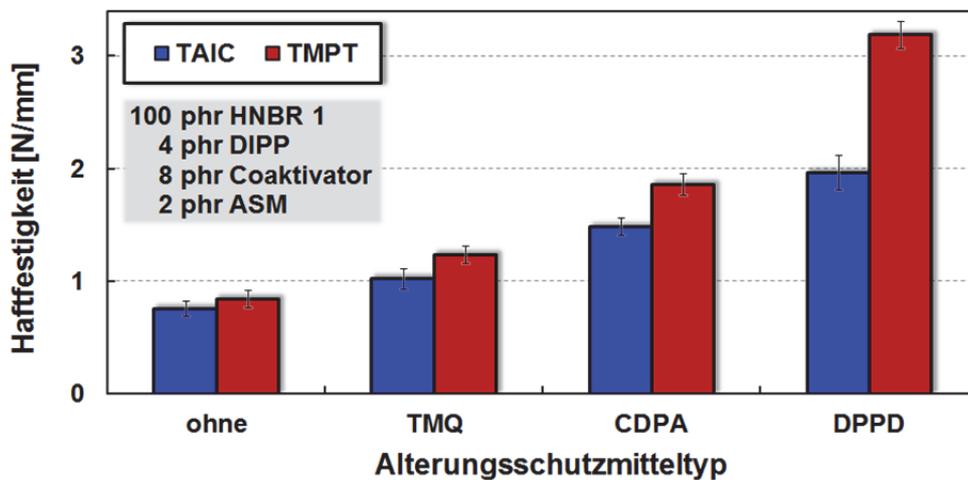
**Bild 4-40:** Haftfestigkeiten unter Variation der CDPA-Konzentration und des Coaktivortyps

Mit steigender CDPA-Konzentration ist bei beiden Coaktivator-Mischungen eine zunehmende Haftfestigkeit zu beobachten. Dieses Verhalten ist unter dem Aspekt von Interdiffusionsvorgänge zur Haftungsbildung durch die in Tabelle 4-10 erkennbare Abnahme der Vernetzungsdichte und gleichzeitige Zunahme der Inkubationszeit mit mehr CDPA zu erklären. In Verbindung mit TMPT als Coaktivator ist die Zunahme der Haftfestigkeit mit steigender CDPA-Konzentration allerdings deutlich ausgeprägter als beim TAIC. Dies ist auf den zuvor beschriebenen Unterschied im Reaktionsmechanismus der beiden Coaktivatoren und damit auf den Covulkanisationsanteil an der Haftung zurückzuführen. Beim TMPT reichen ein paar wenige Peroxidradikale aus, um dessen, von weiteren Radikalbildungen unabhängige Additionsreaktionen zu starten, die im Bereich der Grenzfläche für eine Covulkanisation unumgänglich sind. Die Reaktionen des TAIC sind hingegen auf immer neue Wasserstoffabstraktionen durch Peroxidradikale angewiesen, was bereits durch die DSC-Kurven in Bild 4-35 gezeigt worden ist. Eine steigende CDPA-Konzentration erniedrigt die Anzahl von Peroxidradikalen, was eine reduzierte Anzahl von TAIC-Radikalen zur Folge hat. Die Covulkanisation wird entsprechend erniedrigt. Diese Hypothese wird auch durch die  $\Delta S'$ -Werte in Tabelle 4-10 gestützt, im Vergleich zu den TMPT-Werten nimmt die Vernetzungsdichte beim TAIC stärker ab. Auf eine ganz ähnliche Weise zeigt sich das Vernetzungs- und Haftverhalten unter Variation der Funktionalität des Alterungsschutzmittels. Die eingesetzten Alterungsschutzmitteltypen sind strukturell ähnlich, das TMQ besitzt dabei die geringste Funktionalität in Bezug auf eine radikalische Wasserstoffabstraktion und reduziert die Vernetzungsdichte nur gering. Das CDPA ist dagegen in der Lage, monofunktionell zu reagieren, das DPPD bifunktionell, dementsprechend ergeben sich abnehmende Vernetzungsdichten und steigende Inkubationszeiten, wie Tabelle 4-11 zeigt.

**Tabelle 4-11:** Vulkameterdaten unter Variation der Alterungsschutzmitteltyps

	HNBR 1 + 4 phr DIPP + 8 phr TAIC (180°C)				HNBR 1 + 4 phr DIPP + 8 phr TMPT (180°C)			
ASM [2 phr]	ohne	TMQ	CDPA	DPPD	ohne	TMQ	CDPA	DPPD
$\Delta S'$ [dNm]	9,09	7,81	5,61	1,95	9,55	8,21	6,31	3,35
$t_f$ [min]	0,88	0,95	1,11	1,17	0,59	0,67	0,84	0,92

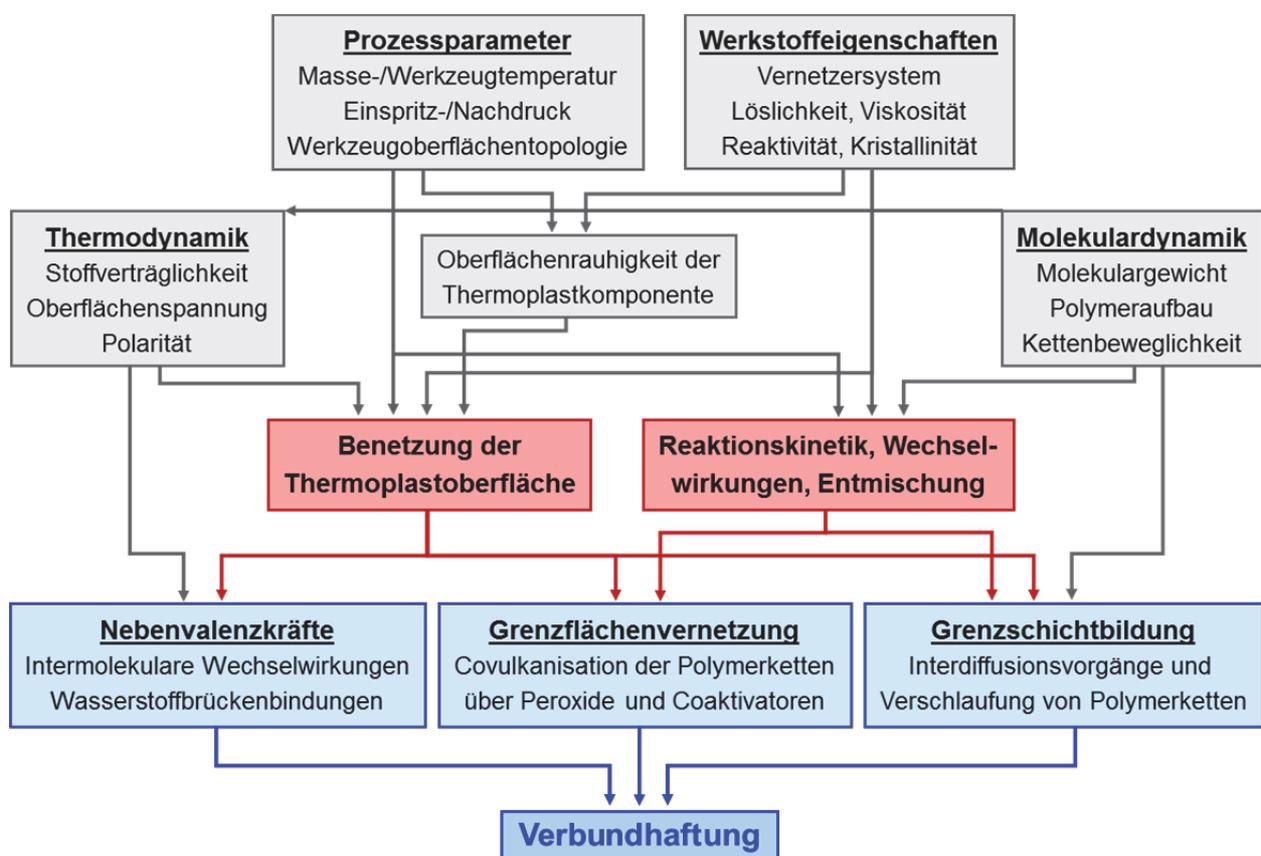
Anhand dieser Werte ist die Erhöhung der Funktionalität durch diese verschiedenen Alterungsschutzmitteltypen mit der zuvor untersuchten Erhöhung der Konzentration beim gleichen Alterungsschutzmittel vergleichbar. Auch die zuvor gesehene Tendenz, dass in Kombination mit TAIC die Vernetzungsdichte stärker abfällt als mit TMPT, ist hier erkennbar. Die Haftung dieser Mischungen zum PA6.6 verhält sich ebenfalls identisch.

**Bild 4-41:** Haftfestigkeiten unter Variation des Alterungsschutzmittel- und Coaktivatorotyps

Mit abnehmender Vernetzungsdichte je nach Alterungsschutzmitteltyp ist wiederum eine zunehmende Haftfestigkeit zu erkennen, die auch hier wieder in Verbindung mit TMPT als Coaktivator stärker ausgeprägt ist. Aufgrund dieser parallelen Verhaltensweisen zur vorherigen Konzentrationsvariation können die gleichen, zuvor beschriebenen Mechanismen als Ursachen angenommen werden. Somit kann anhand der Ergebnisse dieser beiden, im Endresultat ähnlichen Untersuchungsreihen zu Alterungsschutzmitteln erneut festgestellt werden, dass die Interdiffusionsvorgänge in die amorphen Bereiche des PA6.6 und die Einflüsse darauf das Haftverhalten stark beeinflussen, dass aber auch die Covulkanisation über die chemischen Reaktionen der Coaktivatoren einen mehr oder weniger großen Anteil zur Verbundhaftung beiträgt.

## 5 Ergebnisbewertung und Ausblick

Die Verbindung der Hochleistungswerkstoffe PA6.6 und peroxidvernetztes HNBR zu einem Mehrkomponentenbauteil stellt aufgrund der Eigenschaftsprofile der beiden Materialien für viele Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich, eine optimale Kombination dar. Um diese Bauteile im Verfahren des Verbundspritzgießens ökonomisch und ökologisch fertigen zu können, ist je nach Anwendung eine ausreichend hohe Haftung zwischen den Komponenten erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit ist deshalb diese Thermoplast-Elastomer-Kombination aus PA6.6 und peroxidvernetztem HNBR auf ihr Haftverhalten beim Verbundspritzgießen untersucht worden. Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse konnte ein Übersichtsschema erstellt werden, aus dem der Gesamtzusammenhang zwischen Verbundhaftung und Prozess- und Stoffparametern über die jeweiligen Haftmechanismen verdeutlicht wird (Bild 5-1).



**Bild 5-1:** Übersichtsschema zur Verbundhaftungsbildung zwischen Thermoplast und Elastomer

Nach den in Kapitel 2.2.1 angegebenen Bindungsstärken sind dabei die beiden in blauen Kästen visualisierten Verbundmechanismen der Grenzflächenvernetzung und der Grenzschichtbildung im Vergleich zu den Nebervalenzkräften haftungsbestimmend, weshalb in dieser Arbeit ausschließlich diese beiden Mechanismen betrachtet wurden. Die roten Kästen beschreiben die mechanischen, physikalischen und chemischen Vorgänge, die die Ausbildung der Haftmechanismen erst ermöglichen. Die vollständige Benetzung der Thermoplastoberfläche durch den Kautschuk ist für alle Mechanismen die Grundvoraussetzung, um die jeweils notwendige Annäherung der Moleküle beider Komponenten zu gewährleisten. Diese ist durch entsprechende Analysen charakterisiert und ein entsprechendes Optimum des Prozessparameters Kautschuknachdruck für alle weiteren Versuche konstant gehalten worden. Neben diesem Aspekt der Oberflächenflächenbenetzung bildete die Untersuchung des kautschukseitigen Einflusses von

Vernetzungskinetik, Wechselwirkungen und Entmischungsvorgängen auf die Verbundmechanismen und damit auch auf das Haftverhalten den Hauptschwerpunkt dieser Arbeit. Dafür wurden verschiedene material- und prozesstechnische Ausgangsparameter betrachtet.

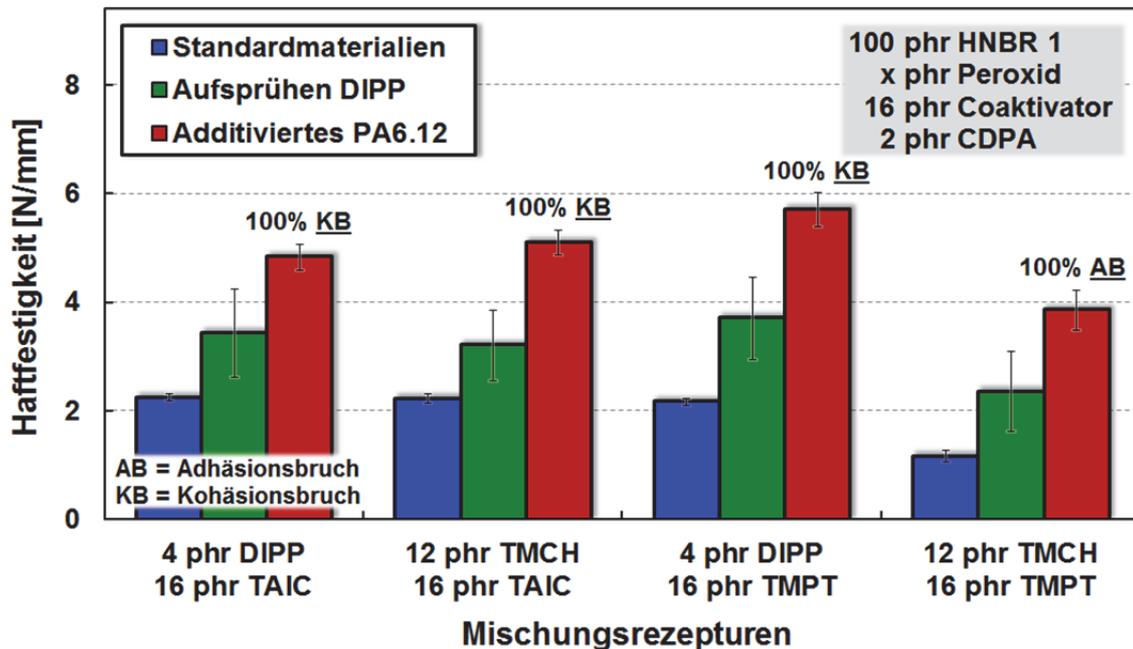
Die Haftfestigkeiten wurden im Schälversuch an spritzgegossenen Zweikomponenten-Schälprüfkörpern aus einer 4 mm dicken Thermoplastplatte und einem 6 mm dicken Elastomerstreifen ermittelt. Alle Schälprüfungen dieser Arbeit wurden mit identischen Parametern durchgeführt, deshalb war ein quantitativer Vergleich der Werte untereinander möglich. Generell sind diese gemessenen Verbundfestigkeiten aber als rein technologische Werte zu betrachten, die sich auf genau dieses Prüfverfahren beziehen. Ein direkter Vergleich mit Haftwerten aus anderen Prüfmethoden ist aus diesem Grund nicht möglich. Als Materialkombination wurde PA6.6 und peroxidvernetztes HNBR verwendet, der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf dem Haftungseinfluss durch die Elastomerkomponente. Deshalb ist für eine vollständige Vergleichbarkeit aller Ergebnisse unter Mischungsrezeptur- und Prozessparametervariation bei allen Untersuchungen mit nur einem PA6.6-Typ gearbeitet worden. Eine Übertragbarkeit der Haftungstendenzen auf andere Polyamid-Typen wurde in Vorversuchen bestätigt. Um darüber hinaus einen Einfluss von unterschiedlichen PA6.6-Standzeiten im Plastifizierzylinder und von Werkzeugtemperaturen auf die Konstitution und die Beschaffenheit der PA6.6-Oberfläche im Hinblick auf thermischen Abbau, Kristallisation oder Rauheit auszuschließen und somit eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Schälprüfkörper im zweistufigen Prozess hergestellt. Der Einfluss der Herstellungsmethode, ob ein- oder zweistufig, auf das Haftungs niveau und die Haftungstendenzen unter Prozess- und Rezepturvariation war in Vorversuchen als minimal ermittelt worden. Durch diese vereinfachenden Randbedingungen bezüglich der Fertigung des Thermoplastvorspritzlings wurde eine Intensivierung der Kautschukuntersuchungen ermöglicht. Durch die Verwendung von Kautschukgrundmischungen und die systematische und analytische Untersuchung des Zusammenwirkens der grundlegenden Kautschukrezepturbestandteile mit der Polymermatrix sowie deren Funktion bei der peroxidischen Vernetzungsreaktion konnten jeweils Rückschlüsse auf Vorgänge im Material sowie die vorliegenden Haftmechanismen gezogen werden. Angesichts der überwiegend grundlagenorientierten Ausrichtung der Untersuchungen ist voraussichtlich eine generelle Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse aus dem System PA6.6-HNBR auch auf andere Thermoplast-Elastomer-Verbundkombinationen möglich. Dies sollte im Rahmen weiterer zukünftiger Arbeiten überprüft und für andere Systeme bestätigt werden.

Generell konnte anhand verschiedenster analytischer Untersuchungen in Korrelation zu den Haftwerten die Komplexität der Verbundmechanismen zwischen Thermoplasten und vernetzenden Kautschuken beim Mehrkomponentenspritzgießen aufgezeigt werden. In der Literatur ist das Haftverhalten solcher Verbundsysteme bisher überwiegend unter den Aspekten Prozessparameter, Bauteilgeometrien und allgemeine thermodynamische Materialverträglichkeit untersucht worden. Als Haftmechanismus wurden bei den Materialkombinationen Thermoplast-Thermoplast oder Thermoplast-TPE hauptsächlich Interdiffusionsvorgänge zwischen den Komponenten angenommen, dementsprechend sind die Bedingungen in der Grenzfläche material- und prozesstechnisch optimiert worden. Eine direkte Übertragung dieser Ergebnisse auf das System aus Thermoplast und peroxidisch vernetzendem Kautschuk ist allerdings nicht möglich, da als weiterer Haftmechanismus die peroxidisch initiierte Covulkanisation über die Grenzfläche denkbar ist. Dieser Mechanismus benötigt, wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, für eine optimale Wirksamkeit völlig andere material- und prozesstechnische Grundvoraussetzungen und dem-

entsprechend auch andere Bedingungen in der Grenzfläche. Ein solches Verbundsystem ist unter Betrachtung von stofflichen Vorgängen, von Löslichkeiten oder von Reaktionskinetiken bisher in der Literatur nicht beschrieben. Es werden zwar für die jeweiligen Materialkombinationen entsprechende chemische und/oder physikalische Verbundmechanismen, wie sie in Bild 2-9 und Bild 2-12 dargestellt sind, allgemein angenommen, diese können jedoch oftmals nicht durch analytische Untersuchungsergebnisse belegt werden. Ebenso sind die Voraussetzungen dafür, dass eine chemische Covulkanisation über die Grenzfläche überhaupt stattfinden kann, bisher wenig untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Arbeit dienen dementsprechend dem Verständnis der stofflich ablaufenden Vorgänge bei der Verbundbildung zwischen Thermoplast und vernetzendem Kautschuk. In weiterführenden Arbeiten ist dieses Materialverständnis zukünftig noch zu vertiefen und auf weitere Materialkombinationen zu erweitern. Darüber hinaus ist unter Kenntnis der ablaufenden Vorgänge in den eingesetzten Materialien der Einfluss verschiedener Prozessparameter und verschiedener Bauteilgeometrien zu untersuchen und auszuwerten.

Die untersuchten Materialkombinationen aus PA6.6 und peroxidisch vernetztem HNBR zeigten vergleichsweise geringe Haftfestigkeiten, wodurch sich in der Praxis nur eine bedingte Einsetzbarkeit ergibt. Besonders deutlich wird dies u.a. in Bild 4-22 im Vergleich zum EPM. Mit Hilfe der vorliegenden Untersuchungsergebnisse konnte die Ursache dieses niedrigen Haftniveaus ansatzweise geklärt werden. Die gute Löslichkeit des Vernetzersystems im HNBR, insbesondere des Peroxids, verhindert, dass ausreichend reaktive Moleküle in die Grenzfläche und damit in die Reichweite der ohnehin reaktionsträgen PA6.6 Polymerketten gelangen. Damit wird eine effiziente Covulkanisation über die Grenzfläche unterbunden. Als weiterer haftungsbildender, aber deutlich schwächerer Mechanismus bleibt die Interdiffusion von Polymerketten in den, zu etwa 70% an der Oberfläche vorliegenden amorphen Bereichen des PA6.6. Um dennoch ein akzeptables Haftungs niveau zu erzielen, müssten für die Kautschukmischungen relativ hohe Coaktivatorkonzentrationen eingesetzt werden. Diese Coaktivatoren steigern die Radikalausbeute im Kautschuk und damit auch in der Grenzfläche. Damit würde eine ausreichend hohe chemische Reaktivität zwischen die Polymerketten beider Komponenten gelangen, um diese kovalent miteinander zu verbinden. Erhöht wird diese Reaktivität durch das bereits genannte Phänomen der Grenzflächenanreicherung von Peroxid und Coaktivator. Für eine solche Anreicherung des Vernetzungsmittels in der Grenzfläche sind die bereits genannten Verträglichkeiten von Peroxid und/oder Coaktivator jeweils mit dem Thermoplast und dem Elastomer von großer Bedeutung. Haftungsfördernd wirkt eine bessere Verträglichkeit von Peroxid und/oder Coaktivator zum Thermoplast als zum Kautschuk, da auf diese Weise eine verträglichkeitsbedingte Bewegung der jeweiligen Vernetzer-Moleküle aus der Kautschukmischung in Richtung des Thermoplasten in die Grenzfläche erfolgt. Für die beiden Coaktivatoren TAIC und TMPT ist dies beim System PA6.6 - HNBR der Fall, für die beiden Peroxide dagegen nicht. Beim System PA6.6 - EPM ist dagegen verträglichkeitsbedingt eine Molekülbewegung sowohl der Coaktivatoren als auch der Peroxide in die Grenzfläche denkbar. Dementsprechend ergibt sich eine hohe Reaktivität in der Grenzfläche, die zu den gezeigten hohen Haftwerten zwischen PA6.6 und EPM führt. Für die in dieser Arbeit untersuchte Kombination aus PA6.6 und HNBR kann folglich eine zu geringe chemische Reaktivität in Form von Radikalen als Ursache für die geringe Effektivität einer Covulkanisation und die damit verbundenen relativ niedrigen Haftfestigkeiten festgestellt werden. Bestätigt wird diese Hypothese ebenfalls durch eine weitere Haftuntersuchung, bei der die Reaktivität in der Grenzfläche manuell erhöht wurde. Zum einen wurde als PA-Material ein mit TMPT haftungsmodifiziertes PA6.12 verwendet, bei dem die Reaktivität durch

das TMPT von der Thermoplastseite in die Grenzfläche gebracht wird. Zum anderen ist die spritzgegossene Platte aus PA6.6 vor dem Aufspritzen des Kautschuks mit dem flüssigem Peroxid DIPP besprüht worden, um auf diese Weise die Reaktivität in der Haftfläche zu erhöhen. Die resultierenden Haftfestigkeiten sind in folgendem Bild 5-2 dargestellt.



**Bild 5-2:** Haftfestigkeiten verschiedener Kautschukmischungen bei Erhöhung der Reaktivität in der Grenzfläche durch unterschiedliche Methoden

Diese Haftergebnisse zeigen, dass durch eine Erhöhung der Reaktivität in der Grenzfläche eine deutliche Haftungssteigerung zwischen PA und HNBR möglich ist. Die höchsten Werte wurden bei Verwendung des haftungsoptimierten PA6.12 erzielt, bei drei der vier Mischungen erfolgte der Bruch nicht adhäsiv in der Haftfläche (AB), sondern kohäsiv in der Elastomerkomponente (KB). Dies war bei allen vorherigen Untersuchungen dieser Arbeit nicht der Fall, die Komponenten wurden immer adhäsiv getrennt. Das Niveau der Haftfestigkeit bei diesen Kohäsionsbrüchen liegt im Vergleich zu Praxismischungen (mischungsabhängig 8 bis 20 N/mm) deutlich niedriger. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei diesen Mischungen um Grundmischungen ohne Füllstoffe handelt, diese würden die Festigkeitswerte des Elastomers und somit auch das Kohäsionsbruchniveau stark erhöhen. Die Ursache, warum die vierte Mischung, die Kombination aus TMCH und TMPT geringere Haftwerte ergab und dementsprechend ebenfalls nur adhäsiv gebrochen ist, ist die zu schnelle Abreaktion des TMPT in Verbindung mit dem TMCH, wie sie bereits in Kapitel 4.5.3.2 näher beschrieben wurde. Das Aufsprühen des flüssigen DIPP ergab ebenfalls eine Steigerung der Haftwerte durch eine erhöhte Reaktivität in der Grenzfläche. Zu dieser Methode ist allerdings anzumerken, dass ein Teil des auf das PA6.6 aufgespritzten DIPP durch die aufgespritzte Kautschukmasse vor der Fließfront vorher von der PA-Oberfläche geschoben wurde und in den Vakuumkanal gelangte. Dementsprechend ist nicht genau zu sagen, wie viel DIPP sich anschließend noch in der Grenzfläche befand und wie dieses dort verteilt war. Daraus resultieren die im Vergleich zum additivierten PA6.12 niedrigeren Haftwerte sowie die deutlich höheren Standardabweichungen. Generell kann aber auch mit dieser Methode bestätigt werden, dass für einen größeren Anteil der Covulkanisation an der Haftungsbildung und damit auch für höhere Haftwerte eine größere Reaktivität in der Haftfläche benötigt wird, die aus den zuvor genannten Gründen beim untersuchten System aus PA6.6 und

peroxidvernetztem HNBR nicht in ausreichender Konzentration zur Verfügung steht. Wie sich die Zugabe weiterer Rezepturbestandteile, insbesondere Füllstoffe oder Weichmacher, auf die Löslichkeitsverhältnisse im Kautschuk und damit auch auf die Reaktivität in der Grenzfläche auswirkt und wie diese gezielt beeinflusst werden können, sollte in zukünftigen Arbeiten weiter untersucht werden.

Aufgrund ihrer haftungsfördernden Eigenschaften sollte den Coaktivatoren bei der Entwicklung von Thermoplast-Elastomer-Verbunden eine große Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die angesprochene Reaktivität in der Grenzfläche und damit auch das Haftungs niveau werden durch die eingesetzte Coaktivatorkonzentration im Kautschuk, voraussichtlich durch die Funktionalität des jeweiligen Coaktivators und insbesondere durch die Löslichkeits- und Verträglichkeitsverhältnisse zwischen Coaktivator, Thermoplast und Kautschukmischung definiert. Dementsprechend ist zur Verbesserung des Haftverhaltens für jeden Kautschuktyp ein Coaktivator mit möglichst schlechter Löslichkeit, d.h. mit einem hohen theoretischen Wechselwirkungsparameter zu wählen. Für HNBR würde neben TAIC ( $\chi = 4,19$ ) und TMPT ( $\chi = 6,82$ ) beispielsweise auch der Coaktivator N,N'-m-Phenylendimaleimid HVA-2 mit einem Wechselwirkungsparameter von  $\chi = 7,77$  in Frage kommen. Entsprechende Haftungsuntersuchungen sollten diesbezüglich weitere Aufschlüsse geben. Darüber hinaus sollten in weiterführenden Arbeiten zu dieser Thematik Aspekte wie z.B. die Thermoplastkomponente, die Prozessführung oder die Werkzeuggeometrie, die aufgrund der Komplexität in dieser Arbeit nicht intensiver betrachtet worden sind, genauer untersucht werden. Dabei sollten aber die, in dieser Arbeit gewonnenen, überwiegend stofflichen Erkenntnisse berücksichtigt und geprüft werden.

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Einflüsse von Prozessparametern und insbesondere Kautschukrezepturbestandteilen auf die Verbundfestigkeit von Thermoplast-Elastomer-Bauteilen beim Mehrkomponentenspritzgießen untersucht. Als Materialkombination wurde dafür ein PA6.6 in Verbindung mit einem peroxidvernetzten HNBR verwendet. Die Ermittlung der Haftfestigkeiten erfolgte im Schälversuch an Zweikomponenten-Schälprüfkörpern, die im zweistufigen Verbundspritzgießprozess hergestellt wurden. Um durch eine vereinfachende Randbedingung eine Fokussierung der Untersuchungen auf die Kautschukmischung zu erreichen, wurden alle Thermoplastvorspritzlinge bei gleichen Prozessparametern gefertigt. Auf diese Weise konnten Haftungseinflüsse durch die Thermoplastkomponente aufgrund unterschiedlicher Kristallisationsgrade oder Rauheiten an der Bauteiloberfläche weitestgehend ausgeschlossen werden. Kautschukseitig wurden Variationen an den Prozessparametern Werkzeug-/Vulkanisationstemperatur und Nachdruck durchgeführt. Als Elastomerkomponente wurden Kautschukgrundmischungen aus Basispolymer, Peroxid, Coaktivator und Alterungsschutzmittel eingesetzt und diese Bestandteile in Typ und Konzentration variiert. Dadurch konnten auftretende Haftungseffekte direkt einem dieser Stoffe zugeordnet werden. Diese Kautschukmischungen wurden zudem systematisch analysiert, um Wechselwirkungen der jeweiligen Bestandteile mit der Polymermatrix festzustellen und deren Funktion bei der peroxidischen Vernetzungsreaktion, die das Haftverhalten maßgeblich mitbestimmt, zu ermitteln. Mit Hilfe verschiedener mikroskopischer Aufnahmen wurde darüber hinaus eine Charakterisierung des Grenzschichtbereichs von Thermoplast und Elastomer ermöglicht. Um prozesstechnische Einblicke in die Bedingungen im Spritzgießwerkzeug zu erhalten, wurden Druckmessungen im Werkzeug sowie Temperaturmessungen direkt in der Grenzschicht zwischen den Komponenten durchgeführt.

Anhand von Untersuchungen zur Herstellung der Thermoplastvorspritzlinge wurde festgestellt, dass sich bei Variation der PA6.6-Werkzeugtemperatur bei gleichzeitig konstanten Kautschukparametern eine leicht steigende Haftfestigkeit mit sinkenden PA.6.6-Werkzeugtemperaturen ergibt. Dieses Verhalten konnte mittels DSC- und AFM-Analysen sowohl auf einen abnehmenden Kristallisationsgrad als auch auf eine zunehmende Oberflächenrauheit des PA6.6 mit kleinerer Werkzeugtemperatur zurückgeführt werden. Durch eine höhere Oberflächenrauheit der ersten Komponente wird eine größere Kontaktfläche zwischen den Materialien für die effektive Ausbildung jeglicher Art von Haftmechanismen geschaffen. Unabhängig vom jeweiligen Verbundmechanismus ist eine ausreichende Benetzung des Vorspritzlings durch die zweite Komponente die Grundvoraussetzung für die Haftungsbildung, um die notwendige Annäherung der Moleküle beider Formmassen zu gewährleisten. Begünstigt werden eine gute Benetzung und damit auch die Haftung durch einen angemessen hohen und ausreichend langen Nachdruck auf die Kautschukkomponente. Dies konnte durch Haftuntersuchungen unter Variation des Nachdrucks in Kombination mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen für das vorliegende Material-System nachgewiesen werden. Ein weiterer großer Einflussfaktor für die Haftung zeigte sich in der Werkzeugtemperatur für die Elastomerkomponente. Eine steigende Temperatur wirkt bei einem Großteil der untersuchten Kautschukmischungen einer Verbundbildung entgegen. Erklärt wird dieses Phänomen durch die im Kautschuk ablaufende, stark temperaturabhängige Vernetzungsreaktion. Durch steigende Temperaturen und den damit verbundenen schnelleren Peroxidzerfall wird diese beschleunigt, so dass deutlich früher eine Fixierung des Polymernetzwerkes stattfindet und dadurch haftungsfördernde Benetzungs- und Diffusionsvorgänge jeglicher Art im Grenzflächenbereich frühzeitig unterdrückt werden. Ist dagegen abhängig von der

Materialkombination und der Kautschukmischungsrezeptur für die Ausbildung des jeweiligen Haftmechanismus keine Art von Diffusionsvorgängen notwendig, ist keine Temperaturabhängigkeit der Haftung erkennbar.

Das Haftfestigkeitsniveau des in dieser Arbeit untersuchten Systems aus PA6.6 und peroxidvernetztem HNBR liegt auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau. Die daraus resultierende Frage nach dem vorliegenden Haftmechanismus wurde durch eine Vielzahl kombinierter Untersuchungen geklärt. Die letztendlich messbare Verbundhaftung setzt sich hauptsächlich zusammen aus Interdiffusionsvorgängen zwischen den beiden Polymerpartnern und einer chemischen Vernetzung über die Grenzfläche, der Covulkanisation. Durch Quellungsuntersuchungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen konnten diese beiden Mechanismen identifiziert werden, abhängig von Kautschukrezeptur und Prozessparametern verschieben sich deren Anteile an der Gesamthaftung. Generell konnte allerdings bei der untersuchten Materialkombination der Anteil der Covulkanisation, der die vergleichsweise größeren Bindungsstärken besitzt, als gering ermittelt werden. Daraus resultiert das niedrige Haftniveau. Die Ursache dafür wurde in den komplexen Vorgängen innerhalb der Kautschukmatrix gefunden. Für eine effiziente Covulkanisation ist eine ausreichend hohe Konzentration von Peroxid- und/oder Coaktivator-Molekülen in der Grenzfläche zwischen den Polymerketten der beiden Komponenten erforderlich. Diese kann aufgrund einer schlechten Löslichkeit in der Kautschukmatrix durch eine verträglichkeitsbedingte und scherinduzierte Oberflächenanreicherung dieser Moleküle erzielt werden. Durch die theoretische Berechnung von Flory-Huggins-Wechselwirkungsparametern wurde für HNBR dagegen eine vergleichsweise gute Löslichkeit der Peroxide berechnet und mittels infrarotspektroskopischer Analysen auch keine Entmischung detektiert. Für die Coaktivatoren ergab sich hingegen eine schlechtere Löslichkeit sowie einen entsprechenden Entmischungseffekt. Diese Entmischung scheint jedoch nicht zu genügen, um eine ausreichende Reaktivität für eine effektive Covulkanisation in der Grenzfläche zu erhalten. Eine, zum Vergleich untersuchte EPM-Kautschukmischung, die zwar eine schlechte Verträglichkeit zum PA6.6 besitzt, gleichzeitig aber auch eine schlechte Löslichkeit von Peroxiden und Coaktivatoren, ergab dagegen eine deutlich höhere Haftfestigkeit mit PA6.6. Generell konnte insbesondere den Coaktivatoren ein stark haftungsfördernder Einfluss zugeschrieben werden, da zum einen ihre Löslichkeit im Kautschuk relativ schlecht ist und sie zum anderen gleichzeitig die Radikalausbeute und damit die Reaktivität in der Grenzfläche erhöhen.

Der bei Temperaturen oberhalb des PA6.6 Glasübergangs zu einem großen Anteil zwischen den amorphen Bereichen des PA6.6 und dem HNBR wirkende Haftmechanismus der Interdiffusion und damit auch die Haftfestigkeit konnten durch verschiedene Rezepturvariationen beeinflusst werden. Neben einer Reduzierung der HNBR-Molmasse wurde insbesondere durch eine Absenkung der Vernetzungsdichte eine Haftverbesserung erreicht. Dies konnte durch eine Variation von Peroxidtyp und Peroxidkonzentration sowie auch durch den Einsatz von Alterungsschutzmitteln unterschiedlichen Typs und variiertes Konzentration gezeigt werden. Die Verwendung von Coaktivatoren erhöht dagegen zwar die Vernetzungsdichte im Kautschuk und hat damit möglicherweise einen negativen Einfluss auf haftungsfördernde Interdiffusionsvorgänge, dieser Effekt wird aber durch die gleichzeitige Steigerung von Covulkanisationsreaktionen in der Grenzfläche mehr als kompensiert. Das Haftungs niveau wird dementsprechend maßgeblich durch die eingesetzte Coaktivatorkonzentration im Kautschuk, die Coaktivatorfunktionalität sowie die Löslichkeits- und Verträglichkeitsverhältnisse zwischen Coaktivator, Thermoplast und Kautschukmischung definiert.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] **M. Perlitz**, *Der Kostendruck in Europa als Konsequenz aus der Globalisierung der Märkte*, In „Kostenreduktion durch innovatives Spritzgießen“, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1997
- [2] **R. Schmitt, T. Pfeifer**, *Qualitätsmanagement: Strategien, Methoden, Techniken*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2010
- [3] **A. Kalweit, C. Paul, S. Peters, R. Wallbaum**, *Handbuch für technisches Produktdesign: Material und Fertigung, Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2012
- [4] **C. Jaroschek**, *Verbesserung der Wirtschaftlichkeit durch den Einsatz von Mehrkomponentenspritzgießmaschinen*, Swiss Plastics, **17** (10/1995), 5
- [5] **G. Erhard**, *Konstruieren mit Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München 2008
- [6] **S. Haman**, *Prozessnahes Qualitätsmanagement beim Spritzgießen*, Dissertationsschrift, Technische Universität Chemnitz, 2004
- [7] **G.W. Ehrenstein**, *Handbuch der Kunststoff-Verbindungstechnik*, Carl Hanser Verlag, München, 2004
- [8] **P. Breuer**, *Variantevielfalt für spezifische Anforderungen*, Kunststoffe-Synthetics, **11** (1997), 26
- [9] **H. Bokhorst, J. Schneegans, A. Potthoff, U. Masberg**, *Möglichkeiten der modernen Zweikomponenten-Spritzgießtechnologie*, Kautsch. Gummi Kunstst., **61** (2/2008), 14
- [10] **N.N.**, *Hart/Weich-Verbindungen in der Spritzgießtechnik*, Technisches Informationsblatt, BASF AG, 02/2001
- [11] **M. Schuck, I. Kühnert, E. Schmachtenberg**, *Fachtagung Montagespritzgießen: Formschluss-Kraftschluss-Stoffschluss*, Verlag der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Fürth, 2007
- [12] **K. Kuhmann**, *Prozeß- und Materialeinflüsse beim Mehrkomponentenspritzgießen*, Technisch-wissenschaftlicher Bericht Universität Erlangen-Nürnberg, 1999
- [13] **S. Brinkmann**, *Verbesserte Vorhersage der Verbundfestigkeit von 2-Komponenten-Spritzgießbauteilen*, Dissertationsschrift, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1996
- [14] **C. Jaroschek**, *Spritzgießen von Formteilen aus mehreren Komponenten*, Dissertationsschrift, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1994
- [15] **T. Zipp**, *Fließverhalten beim 2-Komponenten-Spritzgießen*, Dissertationsschrift, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1992
- [16] **C. Ronnewinkel**, *Mehrkomponentenspritzgießen von Flüssigsilikon-Thermoplast-Verbundbauteilen*, Dissertationsschrift Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2000

- [17] **M. Metten**, *Veränderung der Verbundfestigkeit von Hart/Weich-Verbunden und die mechanischen Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren durch eine Elektronenbestrahlung*, Dissertationsschrift Technische Universität Darmstadt, 2002
- [18] **I. Kühnert**, *Grenzflächen beim Mehrkunststoffspritzgießen*, Dissertationsschrift Technische Universität Chemnitz, 2005
- [19] **T. Härtig**, *Stoffübertragung beim Spritzgießen*, Dissertationsschrift Technische Universität Chemnitz, 2013
- [20] **W. Michaeli, S. Brinkmann, C. Ronnewinkel**, *Rheologische und thermische Füll- und Abkühlsimulation bei Hart-Weich-Verbunden*, Gummi Fasern Kunststoffe, **50** (8/1997), 635
- [21] **M. Ballhorn**, *Schadensanalyse an Gummi/Metall-Bauteilen*, Kautsch. Gummi Kunstst., **60** (05/2007), 249
- [22] **W.R. Wittig**, *TPE - Eine Chance für die Partnerschaft von Elastomerverarbeitern und der Automobilindustrie*, VDI Tagungsband „Thermoplastische Elastomere – Herausforderung an die Elastomerverarbeiter“, Düsseldorf, 1997
- [23] **K.M. Diedrich**, *Kunststoff-Kautschuk-Verbund ohne Haftvermittler*, Gummi Fasern, Kunststoffe, **56** (5/2003), 306
- [24] **R. Bauer**, *Sequentieller Mehrkomponenten-Spritzguss: Werkstoffsysteme im Automobil*, Kautsch. Gummi Kunstst., **65** (6/2012), 20
- [25] **N.N.**, *Plastic/Rubber-Composite – Injection Molding Cycle Time now at Thermoplastic Speed*, Technisches Informationsblatt Lanxess Deutschland GmbH, 2006
- [26] **C. Ronnewinkel, E. Haberstroh**, *Mehrkomponenten-Spritzguss von Hart-Weich-Verbunden aus Thermoplasten, Kautschuk und LSR*, Gummi Faser Kunststoffe, **54** (6/2001), 396
- [27] **F. Röthemeyer, F. Sommer**, *Kautschuktechnologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2006
- [28] **D. Schneegans, R. Gattringer**, *Mehrkomponenten-Spritzguss*, Kautsch. Gummi Kunstst., **58** (2/2005), 16
- [29] **D. Achten, M. Schulte**, *Perfekt abgestimmt*, Kunststoffe, **59** (7/2006), 51
- [30] **H. Scheffel**, *Zweifارben- oder Zweikomponenten-Spritzen*, Plastverarbeiter, **23** (9/1972), 636
- [31] **J. Rothe**, *Sonderverfahren des Spritzgießens*, Kunststoffe, **87** (11/1997), 1564
- [32] **F. Johannaber, W. Michaeli**, *Handbuch Spritzgießen*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2001
- [33] **W. Michaeli**, *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, Carl Hanser Verlag, München, 2010

- [34] **N.N.**, *Die Multifunktionsmaschine*, Technisches Informationsblatt Demag Plastics Group, 2007
- [35] **M. Derks**, *TPE-Hart-Weich-Verbindungen, Verfahrenstechnik und Maschinenauswahl*, *Kunststoffe*, **88** (7/1998), 962
- [36] **J. Wittgrebe**, *Verfahrenskombinationen für die Mehrkomponententechnik*, *Gummi Fasern Kunststoffe*, **64** (3/2011), 176
- [37] **H. Thoma**, *Spritzgießmaschinenteknik*, *Kunststoffe*, **87** (11/1997), 1550
- [38] **C. Jaroschek**, *Appetit auf Sandwich?*, *Kunststoffe*, **87** (1/1997), 33
- [39] **N.N.**, *Hart-Weich-Verbindungen im Fokus*, Sonderdruck aus der K-Zeitung 6/2006, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover, 2006
- [40] **N.N.**, *Auf einen Blick*, Technisches Informationsblatt, Krauss Maffei GmbH, 2007
- [41] **O. Urbanek, H. Leonhartsberger, G. Steinbichler**, *Hohe Steifigkeit und viel Platz – Anwendungsvorteile holmloser Spritzgießmaschinen*, *Kunststoffe*, **81** (12/1991), 1081
- [42] **N.N.**, *ENGEL victory, Maschinensystem mit Freiraum*, Technisches Informationsblatt, ENGEL Austria GmbH, 2010
- [43] **G. Menges, W. Michaeli, P. Mohren**, *Spritzgießwerkzeuge: Auslegung, Bau, Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, 2007
- [44] **E. Moritzer, R. Kleeschulte**, *Analyse von Diffusionsvorgängen beim Zwei-Komponenten-Spritzguss aus Thermoplast und Thermoplastischem Elastomer*, Tagungsband 9<sup>th</sup> Rubber Fall Colloquium, Hannover, 2010
- [45] **P. Karlinger, E. Bürkle**, *Kurzzeitschwindung beim Mehrkomponentenspritzgießen*, *Kunststoffe*, **91** (1/2001), 54
- [46] **A. Jaeger**, *Der einfache Einstieg in das Mehrkomponenten-Spritzgießen*, *Österr. Kunststoff-Zeitschrift*, **29** (5/1998), 110
- [47] **H. Pruner, W. Nesch**, *Spritzgießwerkzeuge kompakt - Ein Praxisbuch für Einsteiger*, Carl Hanser Verlag, München, 2012
- [48] **R. Armbruster, W. Bodmer**, *Spritzgussverfahren und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens*, Europäisches Patent EP 0 671 251 A1, 1995
- [49] **F. Johannaber**, *Kunststoff-Maschinen-Führer*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2004
- [50] **C. Jaroschek, R. Steger**, *Der horizontale Dreh*, *Kunststoffe*, **88** (9/1998), 1412
- [51] **R. Gattringer**, *Bahn frei für Designvielfalt bei der Bauteilgestaltung*, *Kunststoffe-Synthetics*, (2/1998), 16
- [52] **C. Jaroschek**, *Spritzgießen für Praktiker*, Carl Hanser Verlag, München, 2008

- [53] **W. Götz**, *Adieu Montage - Bewegliche Teile direkt aus dem Werkzeug*, *Plastverarbeiter*, **54** (7/2003), 18
- [54] **G.W. Ehrenstein**, *Mit Kunststoffen konstruieren: Eine Einführung*, Carl Hanser Verlag, München, 2007
- [55] **C. Jaroschek**, *Der eiskalte Dreh*, *Kunststoffe*, **85** (9/1995), 1274
- [56] **B. Hupfer, D. Lehmann, J. Reinhard**, *Modifizieren steigert die Verbundfestigkeit*, *Kunststoffberater*, **43** (10/1998), 41
- [57] **S. Amesöder, A. Kopczyńska, G.W. Ehrenstein**, *Plasma sorgt für festen Verbund*, *Kunststoffe*, **93** (9/2003), 124
- [58] **W. Michaeli, K. Opdenwinkel, F. von Fragstein**, *Haftung dank Plasma*, *Konstruktionspraxis*, **22** (2/2011), 21
- [59] **T. Thust, U. Giese, R.H. Schuster**, *Adhesive Strength of Injection Moulded Plastic/Rubber Composite Parts: Influence of Process Parameters and Material Properties*, Proceedings International Conference of Polymeric Materials P.2010, Halle (Saale), 2010
- [60] **K. Kuhmann**, *Verbundfestigkeit von Thermoplastkombinationen*, *Kunststoffe*, **91** (3/2001), 115
- [61] **N.N.**, *COMBIMOULD HM Mehrkomponenten 45-650 t*, Technisches Informationsblatt, Wittmann Battenfeld GmbH & Co. KG, 2011
- [62] **N.N.**, *Compounder Info: Kunststoff-Kautschuk-Verbunde*, Technisches Informationsblatt, Gummiwerk Kraiburg GmbH & Co. KG, 2009
- [63] **R. Jensen**, *Turn-Key-Anlagen zur Produktion von Automobilrückleuchten*, *Plastverarbeiter*, **39** (9/1988), 148
- [64] **P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner**, *Polymer Engineering: Technologien und Praxis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008
- [65] **W.J. van Ooij**, *Mechanism of Rubber-to-Brass Adhesion: Effect of Rubber Composition on the Adhesion*, *Rubber Chem. Technol.*, **51** (1/1978), 52
- [66] **K. Schürmann**, *Bindung von Elastormischungen an Metalle*, *Gummi Fasern Kunststoffe*, **52** (9/1999), 643
- [67] **R. Costin, W. Nagel**, *Gummi-Metall-Bindung mittels metallischer Coagenzien*, *Gummi Fasern Kunststoffe*, **55** (1/2002), 42
- [68] **K.P. Richter**, *Haftvermittlerfreie Kunststoff/Kautschuk-Verbundsysteme*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **42** (9/1989), 800
- [69] **C. Machate**, *Die Polymer-Polymer-Interdiffusion an der Grenzfläche des Kunststoff-Kautschuk-Verbundes aus Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether) und Poly(styrol-co-butadien)*, Dissertationsschrift Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1989

- [70] **C. Machate, J. Lohmar, M. Dröscher**, *Plastic-Rubber Composite 1: The Polymer-Polymer Interdiffusion at the Phase Boundary of Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) and Polystyrene*, *Macromol. Chem.*, **191** (1990), 3011
- [71] **C. Machate, J. Lohmar, M. Dröscher**, *Plastic-Rubber Composite 2: The Polymer-Polymer Interdiffusion at the Phase Boundary of Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) and Poly(styrene-co-butadiene)*, *Macromol. Chem.*, **191** (1990), 3025
- [72] **S. Lietz, A. Wutzler, W. Müller, H.-J. Radusch**, *Investigation of the Influence of Processing Parameters of 2-Components Injection Molding on Adhesion at the Interface Thermoplast-TPE*, Proceedings 21<sup>st</sup> Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig 2005
- [73] **E. Haberstroh, C. Lettowsky, J. Nagel**, *Grenzflächenreaktives 2-Komponentenspritzgießen: Chemische Haftung*, *Plastverarbeiter*, **52** (8/2001), 22
- [74] **J. Nagel, M. Bräuer, B. Hupfer, D. Lehmann, K. Lunkwitz**, *Haftungsmodifizierung von thermoplastischem Polyurethan*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **57** (5/2004), 240
- [75] **J. Mitzler, K. Hilmer, M. Seidl**, *Eine einfache Alternative zu Gummi-Metall-Verbunden*, *Kunststoffe*, **97** (10/2007), 171
- [76] **G. Huhn**, *Kunststoff-Gummi-Verbundteile - Rationelle Herstellungsverfahren*, *Gummi Fasern Kunststoffe*, **53** (10/2000), 720
- [77] **D. Schneegans, R. Gattringer**, *Verbindliches zu Kunststoff und Gummi*, *Plastverarbeiter*, **52** (2/2001), 32
- [78] **C. Lange, T. Hungerkamp**, *Thermoplaste und Elastomere gemeinsam spritzgießen*, *Kunststoffe*, **91** (12/2001), 36
- [79] **D. Schneegans, R. Gattringer, R. Bauer**, *Neue Kunststoff-Kautschuk-Verbunde mit großem Innovationspotenzial*, *Gummi Fasern Kunststoffe*, **66** (8/2007), 494
- [80] **F. Lorenz, K. Kuhmann**, *Thermoplast meets Kautschuk - Haftvermittlerfreie Verbunde*, *Kunststoff Trends*, 4/2008, 28
- [81] **N.N.** (Gummiwerk Kraiburg GmbH & Co. KG), *Kautschuk haftet direkt*, *Composite Materials*, 2/2009, 15
- [82] **N.N.**, *High Performance Polymers in Plastic-Rubber-Composites*, *Technisches Informationsblatt*, Evonik Industries AG, 2012
- [83] **H. Jadamus, K.-P. Richter**, *Verfahren zur Herstellung eines chemischen Verbundes zwischen Formmassen auf Basis von Polyphenylenethern einerseits und Doppelbindungen enthaltenden, mit Schwefel vulkanisierbaren Kautschuken andererseits*, Europäisches Patent EP0196407 A2, 1986
- [84] **H. Jadamus, G. Beckmann, R. Streck, K.-P. Richter, W. Schäfer**, *Bauteile auf Basis von Polyphenylenethern und Kautschuken sowie Verfahren zu ihrer Herstellung*, Europäisches Patent EP0268754 A2, 1988

- [85] **H. Jadamus, T. Grosse-Puppenthal, K.-P. Richter**, *Verfahren zur Herstellung eines chemischen Verbundes zwischen Formmassen auf Basis von Polyphenylenethern einerseits und peroxidvulkanisierten EP(D)M-Kautschuken andererseits*, Europäisches Patent EP0315749 A2, 1989
- [86] **T. Grosse-Puppenthal, H. Jadamus, K.-P. Richter, C. Gerth**, *Verfahren zur Herstellung eines chemischen Verbundes zwischen Formmassen auf Basis von aliphatischen Polyamiden einerseits und Carboxylgruppen enthaltenden Kautschuken andererseits sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Werkstoffe*, Europäisches Patent EP0344427 A2, 1989
- [87] **T. Grosse-Puppenthal, F. G. Schmidt**, *Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus Polyamiden und Fluorelastomeren*, Europäisches Patent EP0875522 B1, 1998
- [88] **T. Ikuta, H. Komada, M. Mutsuda**, *Composite Material and Method for Preparation thereof*, Europäisches Patent EP1273433 A1, 2002
- [89] **T. Ikuta, H. Komada, M. Mutsuda**, *Composite Dispersion and Process for Producing the Same*, Europäisches Patent EP1533344 A1, 2003
- [90] **T. Ikuta, H. Komada, M. Mutsuda, H. Arita, N. Wakita**, *Resin Compositions, Composites by Using the Same, and Process for Production thereof*, Europäisches Patent EP1666535 A1, 2003
- [91] **D. Achten, S. Nickel, M. Schulte, M. Münker, D. Joachimi**, *Neue Kautschuk-Thermoplast-Mehrkomponenten-Systeme, daraus hergestellte Kautschuk-Thermoplast-Verbund-Bauteile, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung*, Deutsches Patent DE102005062075 A1, 2007
- [92] **M. Soddemann, M. Schulte, G. Margraf, A. Roos, T. Thust, U. Giese**, *Neue Thermoplast-Kautschuk-Mehrkomponenten-Systeme*, Europäisches Patent EP2392610 A1, 2010
- [93] **W. Michaeli, O. Grönlund, A. Neuss**, *Kombinieren ohne Grenzen*, *Kunststoffe*, **61** (7/2008), 39
- [94] **F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram**, *Adhesion of Polymers*, *Prog. Polym. Sci.*, **34** (2009), 948
- [95] **T. Thust, U. Giese, R.H. Schuster**, *Adhesive Strength of Injection Moulded Plastic/Rubber Composite Parts: Influence of Process Parameters and Material Properties*, Tagungsband 9. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Hannover, 2010
- [96] **G. Habenicht**, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009
- [97] **W. Possart**, *Adhesion: Current Research and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005
- [98] **A.J. Kinloch**, *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*, Verlag Springer Netherlands, 2009

- [99] **N.V. Churaev, B.V. Derjaguin, V.M. Muller**, *Surface Forces*, Springer-Verlag, Berlin, 1987
- [100] **N.A. de Bruyne, I.R. Houwink**, *Klebtechnik. Die Adhäsion in Theorie und Praxis*, Verlag Berliner Union, Stuttgart, 1957
- [101] **S. Wu**, *Polymer Interface and Adhesion*, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, 1982
- [102] **D.K. Owens, R.C. Wendt**, *Estimation of the Surface Free Energy of Polymers*, J. Appl. Polym. Sci., **13** (1969), 1741
- [103] **H. Potente**, *Fügen von Kunststoffen: Grundlagen - Verfahren - Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2004
- [104] **K. Bettenhausen**, *Beitrag zur Ermittlung der Adhäsionseigenschaften von Kunststoff/Metall-Verbundsystemen*, Dissertationsschrift Universität Hannover, 1984
- [105] **G.W. Ehrenstein**, *Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1999
- [106] **M. Mutsuda, H. Komada**, *Direct Bonding between Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) and Rubber with Radicals*, J. Appl. Polym. Sci., **95** (2005), 53
- [107] **R.P. Wool, B.-L. Yuan, O.J. McGarel**, *Welding of Polymer Interfaces*, Polym. Eng. Sci., **29** (1989) 19, 1340
- [108] **D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis**, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2009
- [109] **B. Tieke**, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005
- [110] **L.A. Utracki**, *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Verlag Hanser Gardner Publications, 1990
- [111] **M. Stenert**, *Entwicklung binärer und ternärer Polymerblends auf der Basis von Polymethylmethacrylat, Poly(n-butylacrylat), Polystyrol und deren Diblockcopolymeren*, Dissertationsschrift Universität GH Essen, 2000
- [112] **S. Enders, B.A. Wolf**, *Polymer Thermodynamics: Liquid Polymer-Containing Mixtures*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011
- [113] **T.J. Menke**, *Maßschneidern der Eigenschaften von Polypropen Mischungen und Olefin-copolymeren*, Dissertationsschrift Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001
- [114] **J.H. Hildebrand, R.L. Scott**, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Verlag Reinhold Publishing, New York, 1950
- [115] **C.M. Hansen**, *The Three Dimensional Solubility Parameter – Key to Paint Component Affinities*, J. Paint Technol., **39** (1967), 104
- [116] **K.L. Hoy**, *Tables of Solubility Parameters*, J. Coated Fabrics, **19** (1989), 53

- [117] **D.M. Koenhen, C.A. Smolders**, *The Determination of Solubility Parameters of Solvents and Polymers by Means of Correlations with other Physical Quantities*, J. Appl. Polym. Sci., **19** (1975), 1163
- [118] **K. Jud**, *Bruchmechanische und infrarotspektroskopische Untersuchungen der Interdiffusion von Molekülketten in Polymethylmethacrylat und Styrolacrylnitril*, Dissertationsschrift Technische Universität Lausanne, 1981
- [119] **L.V.E. Cheyney, A.L. Robinson**, *Simple Vulcanizates of Buna-S and Sulfur - Physical and Chemical Properties*, Rubber Chem. Technol., **17** (1944), 124
- [120] **I. Williams**, *Vulcanization of Rubber with Sulfur*, Rubber Chem. Technol., **21** (1948), 1
- [121] **H. Modrow, R. Zimmer, F. Visel, J. Hormes**, *Monitoring Thermal Oxidation of Sulfur Crosslinks in SBR-Elastomers using Sulfur K-edge XANES: A Feasibility Study*, Kautsch. Gummi Kunstst., **53** (6/2000), 328
- [122] **N. Upadhyay**, *Schwefel- und Peroxidvernetzung von HNBR*, Gummi Fasern Kunststoffe, **52** (12/1999), 882
- [123] **N.N.**, *Solubility Aspects of Peroxides in Modification of Polymers and Polymer Blends*, Technical Bulletin Akzo Nobel Chemicals B.V., 2009
- [124] **G. Lucas**, *Ursache, Analyse und Reduzierungsstrategien von organischen Emissionen aus Elastomerwerkstoffen*, Dissertationsschrift Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2011
- [125] **G. Lucas, U. Giese**, *Emission Behavior of Peroxide Crosslinked EPDM-Elastomers*, Kautsch. Gummi Kunstst., **61** (4/2008), 180
- [126] **W. Hofmann, H. Gupta**, *Handbuch der Kautschuktechnologie*, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 2001
- [127] **R.C. Keller**, *Peroxide Curing of Ethylene-Propylene Elastomers*, Rubber Chem. Technol., **61** (1988), 238
- [128] **L.D. Loan**, *Mechanism of Peroxide Vulcanization of Elastomers*, Rubber Chem. Technol., **40** (1967), 149
- [129] **J.B. Claas**, *A Review of the Fundamentals of Crosslinking with Peroxides*, Rubber World, **220** (1999), 35
- [130] **P.R. Dluzeski**, *Peroxide Vulcanization of Elastomers*, Rubber Chem. Technol., **74** (2001), 451
- [131] **M. van Duin, H.G. Dikland**, *Effect of Third Monomer Type and Content on Peroxide Crosslinking Efficiency of EPDM*, Rubber Chem. Technol., **76** (2003), 132
- [132] **M. van Duin, R. Orza, R. Peters, V. Chechik**, *Mechanism of Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber*, Macromol. Symp., **291-292** (2010), 66

- [133] **K. Naskar, J.W.M. Noordermeer**, *Multifunctional Peroxides as a Means to Improve Properties of Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **57** (5/2004), 235
- [134] **M. van Duin, R. Peters**, *Mechanism of Peroxide Crosslinking of EPDM Rubber*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **62** (9/2009), 458
- [135] **M. van Duin**, *Chemistry of EPDM Cross-Linking*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55** (4/2002), 150
- [136] **K. Naskar**, *Dynamically vulcanized PP/EPDM Thermoplastic Elastomers: Exploring Novel Routes for Crosslinking with Peroxides*, *Dissertationschrift*, University of Twente, Netherlands, 2004
- [137] **M. van Duin, M. Dees, H. Dikland**, *Advantages of EPDM Rubber Products with a third Monomer Part 1*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **61** (5/2008), 233
- [138] **M. Dees, M. van Duin, C. Twigg, H. Dikland**, *High/very high Molecular Weight EPDM with 5-Vinyl-2-Norbornene as Third Monomer*, *Rubber World*, **240** (8/2009), 13
- [139] **M. van Duin, H.G. Dikland**, *Drittmonomere und ihre Wirkung auf die Vernetzung von EPDM mit Peroxiden*, *Gummi Fasern Kunststoffe*, **57** (2004), 663
- [140] **R.A. Orza, P.C.M.M. Magusin, V.M. Litvinov, M. van Duin, M.A.J. Michels**, *Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy*, *Macromolecules*, **42** (2009), 8914
- [141] **N.L. Thomas, M. Gilbert, T. Hoang**, *Cross-Linking of Unplasticised Poly(vinyl-chloride) with Peroxide*, *Plast. Rubber Compos.*, **35** (2006), 112
- [142] **P. Thavamani, A.K. Bhowmick**, *Dynamic Mechanical Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber: Effect of Cross-Link Density, Curing System, Filler and Resin*, *J. Mater. Sci. Technol.*, **27** (1992), 3243
- [143] **M.J. Recchio, W.G. Bradford**, *Innovative Peroxide and Coagent Cure Systems for Use with HNBR Elastomers*, *Proceedings 146<sup>th</sup> Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Pittsburgh 1994*
- [144] **H. Bender, E. Campomizzi**, *Modeling of Peroxide-Cured HNBR Compounds for Seal Applications*, *Proceedings 153<sup>rd</sup> Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Indianapolis 1998*
- [145] **U. Eisele, Z. Szentivanyi, W. Obrecht**, *Correlation between Network Structure and Properties of Sulfur- and Peroxide Crosslinked HNBR Vulcanizates*, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **50** (1992), 185
- [146] **K. Leyerer**, *Characterization of the Crosslinking Efficiency of Peroxidic Crosslinking in Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR) as a Function of the Microstructure*, *Bachelor Thesis*, University of Paderborn, 2011
- [147] **H.G. Dikland, L.R. Maag, R. Wommelsdorf**, *The Influence of Mineral Processing Oils on the Peroxide Curing Efficiency of EPDM*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **52** (3/1999), 176

- [148] **N.M. Huntink, R.N. Datta, J.W.M. Noordermeer**, *Addressing Durability of Rubber Compounds*, Rubber Chem. Technol., **77** (2004), 476
- [149] **H.G. Dikland**, *Coagents in Peroxide Vulcanizations of EP(D)M Rubber*, Dissertationsschrift, Universität Twente, Netherlands, 1992
- [150] **R. Costin, W. Nagel**, *Coagenzien für die Peroxidvernetzung*, Gummi Fasern Kunststoffe, **52** (8/1999), 586
- [151] **S.K. Henning, R. Costin**, *Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents*, Rubber World, **233** (2006), 28
- [152] **S.K. Henning**, *The Use of Coagents in the Radical Cure of Elastomers*, Proceedings of the 56<sup>th</sup> International Wire & Cable Symposium, Lake Buena Vista 2007
- [153] **R.R. Babu, N.K. Singha, K. Naskar**, *Dynamically Vulcanized Blends of Polypropylene and Ethylene Octene Copolymer: Influence of Various Coagents on Mechanical and Morphological Characteristics*, J. Appl. Polym. Sci., **113** (2009), 3207
- [154] **R.R. Babu, N.K. Singha, K. Naskar**, *Dynamically Vulcanized Blends of Polypropylene and Ethylene Octene Copolymer: Influence of Various Coagents on Thermal and Rheological Characteristics*, J. Appl. Polym. Sci., **117** (2010), 1578
- [155] **S.K. Henning, W.M. Boye**, *Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents II: Understanding the Relationship between Coagent and Elastomer*, Rubber World, **240** (2009), 31
- [156] **S.K. Henning**, *Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents III: Blending Coagents to Optimize Processing, Vulcanization and the Physical Properties of Rubber Compounds*, Proceedings Rubber Expo and 176<sup>th</sup> Fall Technical Meeting, Pittsburgh 2009
- [157] **F.R. de Risi, J.W.M. Noordermeer**, *Effect of Methacrylate Coagents on Peroxide Cured PP/EPDM Thermoplastic Vulcanizates*, Rubber Chem. Technol., **80** (2007), 83
- [158] **H.G. Dikland, R.J.M. Hulskotte, L. van der Does, A. Bantjes**, *The Mechanism of EPDM Peroxide Vulcanizations in the Presence of Triallylcyanurate as a Coagent*, Kautsch. Gummi Kunstst., **46** (8/1993), 608
- [159] **Z.H. Murgic, J. Jelencic, L. Murgic**, *The Mechanism of Triallylcyanurate as a Coagent in EPDM Peroxide Vulcanization*, Polym. Eng. Sci., **38** (1998), 689
- [160] **C. Deubel, K. Schink, M. Bastian, P. Heidemeyer, G. Schwalme**, *2K-Verbundhaftung: Richtig prüfen, aber wie?*, Gummi Fasern Kunststoffe, **65** (2/2012), 104
- [161] **N.N.**, *Prüfung der Haftung von thermoplastischen Elastomeren (TPE) an Substraten - Spritzgegossene Substrate*, Richtlinie 2019 Verein Deutscher Ingenieure, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2011
- [162] **N.N.**, *Durethan AKV 30 H2.0 901510*, Datenblatt LANXESS Deutschland GmbH, 2012
- [163] **N.N.**, *Vestamid DX9325*, Datenblatt Evonik Degussa GmbH, 2009

- [164] **N.N.**, *Therban HNBR: Product Grade List*, LANXESS Deutschland GmbH, 2010
- [165] **N.N.**, *Keltan 3050*, Datenblatt LANXESS Deutschland GmbH, 2012
- [166] **N.N.**, *Trigonox 29-40 B-pd*, Datenblatt Akzo Nobel Polymer Chemicals B.V., 2002
- [167] **N.N.**, *Perkadox14-40 B-pd*, Datenblatt Akzo Nobel Polymer Chemicals B.V., 2002
- [168] **N.N.**, *Luvomaxx TMPT DL70*, Datenblatt Lehmann & Voss & Co. KG, 2005
- [169] **N.N.**, *Luvomaxx TAIC DL70*, Datenblatt Lehmann & Voss & Co. KG, 2005
- [170] **N.N.**, *Luvomaxx CDPA*, Datenblatt Lehmann & Voss & Co. KG, 2006
- [171] **N.N.**, *Luvomaxx TMQ*, Datenblatt Lehmann & Voss & Co. KG, 2005
- [172] **N.N.**, *Vulkanox DPPD*, Datenblatt LANXESS Deutschland GmbH, 2006
- [173] **N.N.**, *DIN 53529: Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Vulkametrie*, Deutsches Institut für Normung e.V., 1983
- [174] **K.A. Wolf, R. Nitsche**, *Kunststoffe: Struktur, physikalisches Verhalten und Prüfung*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg Wien, 1962
- [175] **G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel**, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1998
- [176] **S. Wiegrefe**, *Einfluss des Wandgleitens auf das Extrudieren von Kautschukmischungen*, Dissertationsschrift Universität Hannover, 1992
- [177] **M.M. Möwes, M. Klüppel**, *Flow Instabilities in Concentrated Polymer Solutions and Melts*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **64** (4/2011), 29
- [178] **F.H. Müller, E. Hellmuth**, *Permeation, Quellung und Diffusion in Polymeren*, *Kolloid-Zeitschrift*, **177** (1961), 1
- [179] **C. Rosca, U. Giese, R.H. Schuster**, *Investigation of Diffusion of Phthalates in Nitril Rubber by Means of FT-IR-Spectroscopy*, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **59** (3/2006), 86
- [180] **X. Yang**, *Transport Process of Fuel Components through Elastomer Micro- and Nano-Composites*, Dissertationsschrift Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2009
- [181] **J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke**, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1999
- [182] **K. Oberbach, E. Baur, S. Brinkmann, E. Schmachtenberg**, *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2004
- [183] **L. Bottenbruch, R. Binsack**, *Kunststoff-Handbuch: Technische Thermoplaste – Polyamide*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1998
- [184] **L.D. Loan**, *Crosslinking Efficiencies of Dicumyl Peroxide in Unsaturated Synthetic Rubbers*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7** (1963), 2259

## 8 Abkürzungen und Symbole

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
ACM	Polyacrylatkautschuk
ACN	Acrylnitril
AEM	Ethylen-Acrylat-Kautschuk
AFM	Atomic Force Microscop
ASA	Acrylester-Styrol-Acrylnitril-Copolymer
ASM	Alterungsschutzmittel
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
CA	Celluloseacetat
CBS	Cyclohexyl-2-bezothiazol sulfenamid
CDPA	4,4'-Bis-(1,1-dimethylbenzyl)-diphenylamin
CFK	Kohlefaserverstärkter Kunststoff
CR	Chloroprenkautschuk
CT	Computertomographie
DIPP	Di-(tert-butylperoxy-isopropyl)-benzol
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DPPD	N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ECO	Epichlorhydrin-Kautschuk
EDX	Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer
EPM	Ethylen-Propylen-Copolymer
FKM	Fluorkarbon-Kautschuk
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
HKV	Hochdruckkapillarviskosimeter
HNBR	Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk
HVA-2	N,N'-m-Phenylendimaleimid
K&K	Kunststoff & Kautschuk
MBT	2-Mercaptobenzothiazol
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NR	Naturkautschuk
PA	Polyamid
PA-GF	Polyamid – Glasfaserverstärkt
PAN	Polyacrylnitril
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PE UHMW	Ultrahochmolekulares Polyethylen
phr	parts per hundred rubber
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen

PPE	Polyphenylenether
PPO	Polyphenylenoxid
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
RDB	Restdoppelbindungen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
TAC	Triallylcyanurat
TAIC	Triallylisocyanurat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THF	Tetrahydrofuran
TMCH	1,1-Di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan
TMPT	Trimethylolpropantrimethacrylat
TMQ	2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TPE-A	Thermoplastische Copolyamide
TPE-E	Thermoplastische Copolyester
TPE-O	Thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis
TPE-S	Thermoplastische Styrol-Blockcopolymer
TPE-U	Thermoplastische Elastomere auf Urethanbasis
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VMQ	Vinyl-Methyl-Polysiloxan Silikon-Kautschuk
XNBR	Carboxylierter Nitril-Butadien-Kautschuk
ZBEC	Zinkdibenzylthiocarbamat
ZDCD	Zinkdicyanatdiamin

**Symbol****Bedeutung**

$\gamma_{SL}$	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit [mN/m]
$\bar{\delta}$	Verlustwinkel [°]
$\bar{\delta}_A, \bar{\delta}_B$	Löslichkeitsparameter der Komponenten A und B [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
$\bar{\delta}_d, \bar{\delta}_p$	Disperser und polarer Anteil des Löslichkeitsparameters [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
$\bar{\delta}_H$	Wasserstoffbrückenanteil des Löslichkeitsparameters [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup> ]
$\varepsilon_B$	Bruchdehnung [%]
$\nu$	Vernetzungsdichte [1/mm <sup>3</sup> ]
$\nu_A, \nu_B$	Molvolumen der Komponenten A und B [m <sup>3</sup> /mol]
$\nu_0$	Referenzvolumen [m <sup>3</sup> /mol]
$\xi$	Reibungskoeffizient [ ]
$\rho$	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma_S, \sigma_L$	Oberflächenspannung von Festkörper bzw. Flüssigkeit [mN/m]
$\sigma^d, \sigma^p$	Disperser und polarer Anteil der Oberflächenspannung [mN/m]
$\sigma_B$	Bruchspannung [N/mm <sup>2</sup> ]
$\varphi$	Kontaktwinkel [°]
$\phi_A, \phi_B$	Volumenanteil der Komponenten A und B [%]

$\chi$	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter [ ]
$\Delta G_M$	freie Gibbs'sche Energie beim Mischen [J]
$\Delta H_M$	Mischungsenthalpie [J]
$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie [J/g]
$\Delta H_m^0$	spezifische Schmelzenthalpie [J/g]
$\Delta S_M$	Mischungsentropie [J/K]
$\Delta S'$	Drehmomentdifferenz $S_{\max} - S_{\min}$ [dNm]
$\Delta T_i$	Korrekturterm für nicht idealen Polymerzustand [ ]
A	Oberfläche [mm <sup>2</sup> ]
$[A]_0$	Anfangskonzentration von A [ ]
$[A]_t$	Konzentration von A zur Zeit t [ ]
B	dimensionslose Konstante [ ]
D	Diffusionskoeffizient [cm <sup>2</sup> /s]
$d_0$	Probendicke vor Quellungsversuchen [mm]
$E_A$	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
F	Kraft [N]
$F_p$	molare, polare Attraktionskonstante [(MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> /mol]
$F_t$	molare, disperse Attraktionskonstante [(MJ/m <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> /mol]
G	Schubmodul [GPa]
$G'$	Speichermodul [Pa]
$G''$	Verlustmodul [Pa]
K	Kristallisationsgrad [%]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [1/min]
L	Länge der Schällinie [mm]
M	Molmasse [g/mol]
$M_{\text{krit}}$	kritisches Molekulargewicht [g/mol]
$m_0$	Probengewicht vor Quellungsversuchen [g]
n	Reaktionsordnung [ ]
Q	Quellgrad [%]
$Q_\infty$	Gleichgewichtsquellgrad [%]
R	allgemeine Gaskonstante [J/mol·K]
T	Temperatur [K] / [°C]
$\tan \delta$	Verlustfaktor [ ]
$T_g$	Glasübergangstemperatur [°C]
$t_i$	Inkubationszeit [min]
$t_r$	Reptationszeit [s]
$t_{90}$	Zeit zum Erreichen von 90% der maximalen Vernetzungsdichte [min]
$V_m$	Molvolumen eines Molekülklements [cm <sup>3</sup> /mol]
$W_{AB}$	Adhäsionsarbeit zum Trennen der Komponenten A und B [J]

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Es wurden keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Köln, den 06. Dezember 2013

Torsten Thust

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Vor- und Nachname	Torsten Thust
Geburtsdatum	13. August 1980
Geburtsort	Bramsche
Familienstand	Ledig
Staatsangehörigkeit	Deutsch

### Berufstätigkeit

Seit 06/2013	Projektleiter Kunststofftechnik im Bereich Product Innovation bei der LANXESS Deutschland GmbH
11/2006 – 03/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) in Hannover

### Dissertation

09/2009 – 04/2014	Externer Doktorand der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Thema: Rezeptur- und Prozesseinflüsse auf das Haftverhalten beim Mehrkomponentenspritzgießen von Thermoplast-Elastomer-Verbundbauteilen am Beispiel PA6.6 - HNBR
-------------------	---

### Studium

10/2002 – 08/2006	Studium Kunststoff- und Werkstofftechnik an der Fachhochschule Osnabrück: Vertiefungsrichtung Kunststofftechnik
03/2006 – 08/2006	Diplomarbeit an der Eidgenössischen Material Prüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) in Dübendorf in der Schweiz Thema: Herstellung und Charakterisierung von Ruß gefüllten thermoplastischen Elastomeren für den Einsatz als Sensoren in Faserform
03/2005 – 08/2005	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Polymerchemie an der Fachhochschule Osnabrück
09/2004 – 02/2005	Praxissemester bei der BASF Corporation in Wyandotte, Michigan in den USA

### Schulbildung

07/1993 – 06/2000	Greselius-Gymnasium Bramsche; Allgemeine Hochschulreife
-------------------	---

Köln, den 06. Dezember 2013

Torsten Thust