

Sequenzielle Beschichtung von Silikon-Gießformen zur Standzeiterhöhung beim Polyurethan-Vakuumgießen

Martin Wortmann¹, Johannes Brikmann¹, Richard Petkau¹, Natalie Frese¹, Bruno Hüsgen¹

¹ Hochschule Bielefeld, Interaktion 1, 33619 Bielefeld

Zusammenfassung: Das Polyurethan-Vakuumgießen ist ein vielversprechender Kandidat für ein wirtschaftliches Mittelserienverfahren in der Kunststoffverarbeitung. Die größte Herausforderung liegt in der sukzessiven Alterung der Silikon-Gießformen, die die Standzeit und somit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark limitiert. Hier wird eine Methode vorgestellt, die Absorption der reaktiven Isocyanatkomponente während der Bauteilaushärtung mit Hilfe von Barrierebeschichtungen zu minimieren.

Stichworte: Vakuumgießen, Polyurethan, Gießformen, Alterung, Beschichtung

1 Einleitung

In praktisch allen Bereichen der Kunststoffverarbeitung wird eine große Produktvielfalt heute als essenzielles Marketinginstrument angesehen und eingesetzt. Der Trend hin zur hohen Produktvielfalt führt über die gesamte Wertschöpfungskette zur Reduzierung von Losgrößen identischer Produkte. Damit verbunden sind traditionell auch eine Verkürzung von Produktlebenszyklen und der Produkteinführungszeit. Seit der Erfindung der ersten 3D-Druckverfahren in den 80er Jahren hat der Markt stetigen Zuwachs erfahren und es haben sich verschiedene Verfahren inzwischen industriell etabliert [1]. Jedoch ist auch bei anhaltendem Optimismus inzwischen eines klargeworden: Weder heute noch in absehbarer Zukunft werden die additiven Fertigungsverfahren zur flächendeckenden Serienproduktion von Kunststoffprodukten eingesetzt werden. Vielmehr werden diese Technologien heute als Ergänzung zu klassischen Produktionsverfahren gesehen.

In der kunststoffverarbeitenden Industrie ist das marktbeherrschende Verfahren seit jeher das Spritzgießen. Form, Größe und Komplexität sind dank stetiger Weiterentwicklung der Werkzeugtechnologie kaum noch Grenzen gesetzt. Da jedoch die Kosten für ein Spritzgieß-Werkzeug einen signifikanten Teil der Investitionskosten ausmachen, ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens selbst mit simplen Werkzeugen i.d.R. erst nach einigen tausend Produktionszyklen gegeben. Es herrscht deshalb ein anhaltender Diskurs über Möglichkeiten, das Spritzgießverfahren mit Hilfe additiver Fertigungsverfahren für geringe Stückzahlen zu ersetzen. Die stückzahlabhängige Gewinnschwelle (engl. *Break Even Point*) liegt häufig in einem wirtschaftlichen Übergangsbereich, der von einer Vielzahl von Faktoren bestimmt wird [2]. Doch mit fallenden Maschinen- und Materialkosten für additive Fertigungsverfahren verschiebt sich die Grenze der Wirtschaftlichkeit stetig in Richtung höherer Stückzahlen [3]. In der Regel tragen die Werkzeugkosten bei den herkömmlichen Fertigungsverfahren, bzw. die Material- und Prozesskosten bei den additiven Fertigungsverfahren, den größten Anteil an den bauteilspezifischen Kosten [2]. Wie in Abbildung 1b dargestellt, ist, bezogen auf die Stückzahl, der Bereich um die Gewinnschwelle herum sowohl für additive als auch für herkömmliche Verfahren tendenziell am

wenigsten profitabel [3]. In dieser Grauzone zwischen Additiver Fertigung und Spritzgießen bewegt sich das Technologiefeld des Rapid Tooling, zu dem auch das Vakuumgieß-Verfahren gezählt wird.

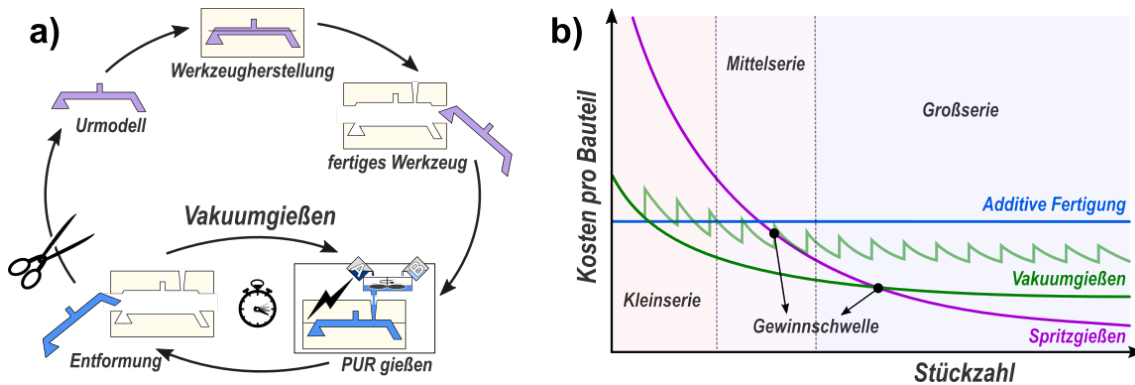


Abbildung 1: (a) Schematische Darstellung des Vakuumgießens; (b) Exemplarischer Kostenvergleich des Vakuumgießens mittels alternder (hellgrün) und alterungsresistenter (dunkelgrün) Gießformen mit additiver Fertigung und Spritzgießverfahren [4].

Vor dem Hintergrund eines anhaltenden Trends zur Erhöhung der Produktvielfalt kommen Klein- und Mittelserien heute und zukünftig eine enorme wirtschaftliche Bedeutung zu, der weder additive noch klassische Fertigungsverfahren vollends gerecht werden. Für die Produktion beliebiger, dreidimensionaler, nicht-achsensymmetrischer Kunststoff-Bauteile – also einem beträchtlichen Anteil des gesamten weltweiten Kunststoff-Produktionsvolumen – existiert kein flexibel einsetzbares Verfahren zur wirtschaftlichen Mittelserienproduktion zwischen additiver Fertigung und Spritzgießen, das dem Marktbedarf gewachsen ist.

Die Weiterentwicklung des im Prototypenbau und in der Kleinserienproduktion bereits etablierten Vakuumgieß-Verfahrens stellt einen vielversprechenden Lösungsansatz für diese Problematik dar. Beim Vakuumgießen wird, wie in Abbildung 1a schematisch dargestellt, ein reaktives, mehrkomponentiges Gießharz in Silikon-Gießformen gegossen, um Kunststoff-Formteile zu erzeugen. Das Verfahren zeichnet sich u. a. durch eine sehr gute Maßhaltigkeit, geringe Investitionskosten, flexible Materialeigenschaften und eine kurze Produkteinführungszeit aus [5][6]. Obwohl verschiedene Gießharze verarbeitet werden können, kommt Polyurethan (PUR) in der industriellen Anwendung des Verfahrens die größte Bedeutung zu [7]. PUR entsteht durch die Polyadditionsreaktion eines Polyols mit einem Polyisocyanat. Je nach Zusammensetzung dieser Ausgangsstoffe lässt sich eine breite Vielfalt an Materialeigenschaften erzielen [7]. Die Bauteilqualität ist hinsichtlich Materialeigenschaften, Maßhaltigkeit und Oberflächengüte vergleichbar mit der des Spritzgießens. Der wesentliche Grund, weshalb das Verfahren bisher zwar in vielen Unternehmen angewendet wird, jedoch gleichsam keinen nennenswerten Anteil am gesamten Produktionsvolumen hat, ist die geringe Standzeit bzw. Ausbringungsmenge der Silikon-Gießformen. Die unerwünschte Wechselwirkung zwischen Silikon und Polyurethan-Harz, die auf die Diffusion der Isocyanat-Komponente in die Gießformoberfläche zurückzuführen ist, bewirkt eine sukzessive Alterung, die schließlich die gesamte

Gießform unbrauchbar macht [8][9][10]. Eine deutliche Erhöhung der Standzeit könnte die wirtschaftliche Anwendung des Verfahrens in der Mittelserienproduktion als Alternative zum Spritzgießen etablieren.

In dieser Arbeit, die in großen Teilen auf einer bereits veröffentlichten Dissertation basiert [4], wird eine Methode vorgestellt, das Silikon durch Polymerbeschichtungen vor der Absorption des Isocyanats zu schützen. Hierzu wird das Silikon mit einer Polymerlösung benetzt, woraufhin das volatile Lösungsmittel verdampft. Es bleibt eine leicht anhaftende, wenige Mikrometer dünne Beschichtung zurück, die die Diffusion des flüssigen Isocyanats während der Bauteilaushärtung unterbindet. Die Beschichtung verbindet sich beim Aushärten mit dem Bauteil und wird mit diesem anschließend entformt, sodass die Gießform vor jedem Gießzyklus neu behandelt werden muss. Es wird gezeigt, dass sich auf diese Weise die Standzeit der Gießformen deutlich erhöhen lässt, um eine kostengünstige Anwendung des Verfahrens in der Mittelserienproduktion zu ermöglichen.

2 Präparation der Beschichtungen

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

Für alle hier beschriebenen Experimente wurden das platinkatalysierte RTV-2-Silikon Köraform A42 B (CHT Germany) und das Methyldiphenylisocyanat-basierten 2K-Gießharz PX226 (SikaAxson) bzw. dessen reine Isocyanat-Komponente verwendet. Tabelle 1 zeigt die getesteten Polymerlösungen mit den in Vorexperimenten ermittelten Lösungsmitteln, Polymerkonzentrationen und passenden Substratvorbehandlungen.

Alle Polymerlösungen werden mit einer Pipette auf die zylindrischen Silikon-Proben ($\varnothing=30$ mm, $d=10$ mm) aufgetragen, bis die Polymerlösung an den Rändern der Probe herunterläuft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bildet sich eine homogene Polymermembran, die leicht an der Silikon-Oberfläche anhaftet. Für jedes der Polymere wurden individuelle Beschichtungsverfahren in Hinblick auf Vorbehandlung, Lösungsmittel, Trocknung, Benetzung, Schichtdicke und Konzentration entwickelt. Da Dimethylsulfoxid (DMSO) (3,96 D [11]) das polarste der verwendeten Lösungsmittel ist, wurde zur Verbesserung der Benetzung der größtmögliche Anteil von DMSO durch Aceton substituiert. Da Aceton noch immer recht polar ist (2,88 D [11]), wurden alle Silikon-Proben, die für Lösungen auf Aceton- und/oder DMSO-Basis verwendet wurden, zunächst mit einer Atmosphärendruckplasma (AP) Anlage der Firma Plasmatreat vorbehandelt.

Um Fehler in den Beschichtungen durch statische Aufladungen der Silikonoberfläche zu vermeiden, wurden alle Proben zunächst für 2 min mit ionisierter Luft (IL) entladen. Bei Membranen aus DMSO-basierten Lösungen wurden die Probenoberflächen zusätzlich für

5 min mit einem kommerziellen Silanprimer (SP) MM4 der Firma Silikonfabrik vorbehandelt. Aufgrund der relativ niedrigen Polarität des Ethanol (1,69 D [11]), war keine weitere Vorbehandlung für die PCHD-Beschichtung erforderlich. Lösungen auf DMSO-Basis wurden bei 65 °C für 2 h, Lösungen auf Ethanol-Basis bei 50 °C für 10 min und Lösungen auf Aceton-Basis bei Raumtemperatur getrocknet.

Tabelle 1: Überblick über verwendete Polymerlösungen und ihre Vorbehandlungen [4].

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

^a 27 mol% Ethylen; ^b 25 Gew.-% Acrylonitrile

^b IL = ionisierte Luft, AP = Atmosphärendruck Plasma, SP = Silanprimer

Abbildung 2a zeigt den Einfluss der Oberflächenvorbehandlungsmethoden auf den Lösungsmittel-Kontaktwinkel. Die Konzentrationen der Polymerlösungen wurden im Hinblick auf ihre Viskosität gewählt, um die Homogenität der Membranen zu optimieren.

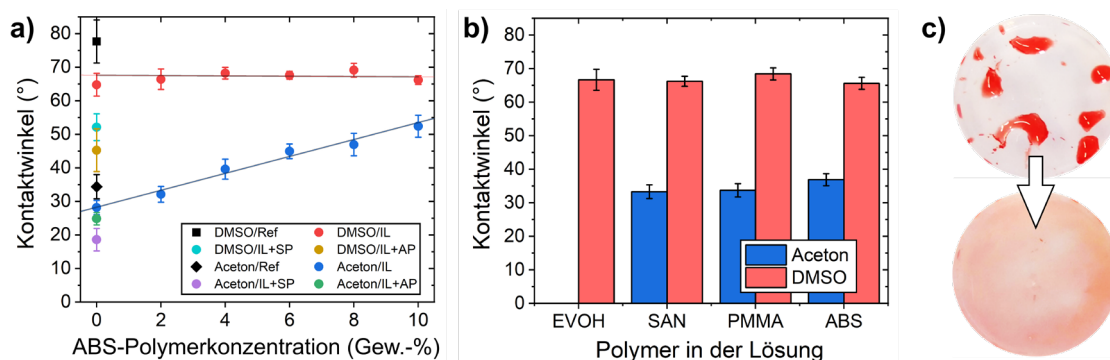


Abbildung 2: Kontaktwinkel von DMSO und Aceton auf Silikon **(a)** nach Vorbehandlung durch ionisierte Luft, Silan-Primer und Atmosphärendruck-Plasmabehandlung für verschiedene Polymerkonzentrationen (0-10 Gew.-% ABS) und **(b)** für verschiedene Polymere mit konstanter Konzentration von 3 Gew.-% in DMSO bzw. Aceton. **(c)** Fotos eines vorher-/nachher-Vergleichs einer Silikon-Probe zeigen den Effekt der kombinierten Behandlung durch IL, SP und AP auf die Benetzung mit eingefärbtem DMSO [4].

Abbildung 2a zeigt, dass die Konzentrationen der DMSO-basierten Lösungen im Bereich zwischen 0 und 10 Gew.-% keinen Einfluss auf die Benetzung haben. Im Gegensatz dazu zeigen Lösungen auf Acetonbasis eine lineare Korrelation zwischen Kontaktwinkel und Konzentration. Die getesteten Vorbehandlungsmethoden zeigen den größten Effekt für Lösungen auf DMSO-Basis, wobei der Einfluss auf die Benetzbarkeit in folgender Reihenfolge zunimmt: AP > SP > IL > Referenz (Abbildung 2a). Wie in Abbildung 2b zu sehen ist, bestimmt das Lösungsmittel die Benetzbarkeit, während das gelöste Polymer keinen signifikanten Einfluss hat. Es hat sich gezeigt, dass die Haftung der Beschichtung am Silikon signifikant höher ist, wenn die Polymerlösung unmittelbar nach der AP-Behandlung aufgetragen wird. Die Wirkung der kombinierten Vorbehandlungen auf die Benetzung des Silikons mit einer gefärbten DMSO-Lösung ist in Abbildung 2c zu sehen.

3 Barriere-Eigenschaften der untersuchten Polymere

Zur Quantifizierung der Permeabilität und damit der Barriere-Eigenschaften der Beschichtungen wird die Durchlässigkeit Q in den nachfolgend beschriebenen Experimenten wie folgt definiert: $Q = J \cdot d = \Delta m \cdot d / (A \cdot t)$, mit der Teilchenstromdichte J , der Dicke der Membran d , der exponierten Probenoberfläche A und der dauer der Isocyanat-Exposition t . Die beschichteten Proben wurden in einen Silikon-Dichtring eingefasst, sodass nur die beschichtete Probenoberfläche dem reinen Isocyanat ausgesetzt ist. Die Proben wurden zunächst getrocknet und dann für 5 h bei 70 °C dem Isocyanat ausgesetzt. Das anfänglich transparente Silikon zeigt eine teils starke Weißfärbung durch die Absorption von Methylendiphenylisocyanat (MDI) [10]. Diese Verfärbung war auf allen Proben sichtbar, mit Ausnahme der Proben, die mit PCHD und EVOH beschichtet wurden.

Tabelle 2: MDI-Konzentration in der Silikonoberfläche, Teilchenstromdichte, Schichtdicke und resultierende Diffusionskoeffizienten von MDI in verschiedenen Polymeren. Schichtdicke gemessen mittels amplituden-sensitiver Wirbelstrommessmethode an vom Silikon abgelösten Membranenfragmenten [4].

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

Tabelle 2 zeigt die gemessenen Teilchenstromdichten, die Dicken der Beschichtungen und die resultierenden Durchlässigkeiten. Die Teilchenstromdichte nimmt in folgender Reihenfolge ab: ASA > PVC > ABS > PMMA > SAN > PVP > EVOH > PCHD. Unter Berücksichtigung der Schichtdicke ergibt sich daraus die Durchlässigkeit. Diese nimmt in folgender Reihenfolge ab: ABS > PMMA > PVC > SAN > EVOH > ASA > PVP > PCHD.

Die getesteten Beschichtungen wurden bereits hinsichtlich Polymerkonzentrationen, Lösungsmittelverhältnisse und Vorbehandlungen so ausgewählt, dass sie möglichst fehlerfrei und homogen sind. Da die Schichtdicke von diesen Faktoren abhängt, lässt sie sich nicht beliebig einstellen. Während die Durchlässigkeit zwar Aufschluss über intrinsische Materialeigenschaften gibt, ist die gemessene Teilchenstromdichte für den Nutzen der Beschichtung im Vakuumgießen mindestens genauso relevant. Das Ethanol-lösliche PCHD zeigte hinsichtlich beider Parameter das beste Resultat.

Abbildungen 3a und b zeigen Mikroskopbilder einer PCHD-Beschichtung, die mittels ladungskompensierter Helium-Ionen-Mikroskopie erstellt wurden. Die Oberfläche der Beschichtung ist großflächig homogen und liegt lückenlos dicht auf dem Silikon auf.

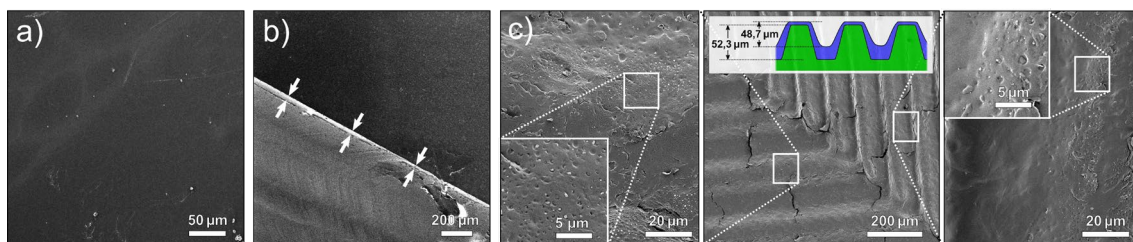


Abbildung 3: HIM-Bilder einer PCHD-beschichteten Silikonprobe (a) von oben bzw. (b) im Querschnitt und (c) einer PCHD-Beschichtung auf Silikon mit Rillenprofil. Durchschnittliche Profiltiefen mit und ohne Beschichtung gemessen mittels konfokale Laser-Scanning-Mikroskope (CLSM) [4].

Abbildung 3c zeigt Mikroskopbilder einer PCDH-beschichteten Gießformkavität. Die Bilder verdeutlichen, dass auch die mikroskopische Topographie – hier am Beispiel eines Rillenprofils – von der Beschichtung vollständig bedeckt wird. Es sind jedoch Mikrorisse in der Beschichtung erkennbar. Ob diese nur oberflächlich (bzw. nicht durchgängig) sind und ob das relativ hochviskose Isocyanat durch diese Risse durch die Beschichtung hindurchgelangen kann, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Für die Anwendung als sequenzielle Beschichtung sind volatilere Lösungsmittel wie etwa Aceton mit einer Verdunstungszahl von 2 dem Ethanol mit einer Verdunstungszahl von 8,3 tendenziell vorzuziehen, da die Verdampfung des Lösungsmittels einen Anteil der Zykluszeit ausmacht. Da die PCHD-Beschichtung keiner Vorbehandlung bedarf, um eine durchgängige Benetzung zu erzielen, wurde diese in weiteren Experimenten auf ihre Anwendbarkeit im Vakuumgießen untersucht.

4 Gießexperiment mit beschichteten Gießformen

Für einen ersten Konzeptnachweis wurde eine 5%ige PCHD-Ethanollösung im Vakuumgießprozess getestet. Wie in Abbildung 4 gezeigt, wurde hierzu eine Gießform hergestellt, deren 4 Kavitäten über einen Angussverteiler befüllt werden. Als Urmodell wurde ein Schlüsselanhänger verwendet. Generell ist zu beachten, dass die spezifische Oberfläche des Urmodells einen großen Einfluss auf die Isocyanatabsorption hat [8]. Während eine der Kavitäten als Referenz unbehandelt blieb, wurde je eine Kavität mit einem Pinsel, mit einer Sprühflasche und mit einer Airbrushpistole (2 bar, 0,2 mm Düsendurchmesser) vor

jedem Abguss mit der PCHD-Lösung benetzt, sodass alle Gießharz-exponierten Oberflächen möglichst dünn und homogen beschichtet waren. Die Zeit während der Entgasung der Gießharz-Komponenten wurde genutzt, um die Gießform zu behandeln und die Beschichtung anschließend für ca. 10 min bei 70 °C zu trocknen.

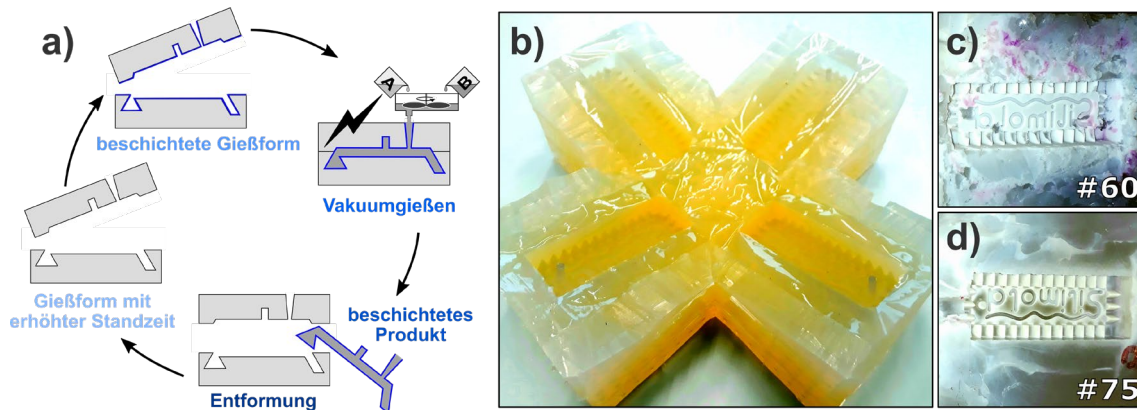


Abbildung 4: (a) Prozessablauf mit sequenzieller Beschichtung; (b) Untere Formhälfte einer unbenutzten 4-Kavitäten-Gießform; (c) Unbeschichtete Referenzkavität nach 60 Zyklen und (d) mittels Sprühsystem PCHD-beschichtete Kavität nach 75 Zyklen [4].

Insgesamt wurden 75 Gießzyklen mit der Gießform durchgeführt, wobei die unbehandelte Kavität, wie üblich, nach wenigen Abgüssen die ersten Schäden zeigte und nach dem 60. Abguss so stark beschädigt war, dass eine weitere Entformung nicht mehr möglich war. Die mit Sprühflasche behandelte Kavität zeigte nach 51 Abgüssen und die mit Pinsel behandelte Kavität nach 53 Abgüssen die ersten kleineren Schäden an filigranen Strukturen. Die mit Sprühsystem behandelte Kavität hingegen zeigte, auch bis zum Ende des Experiments nach 75 Abgüssen, keine Schäden. Das Experiment wurde nach 75 Abgüssen beendet, da das nicht vollständig beschichtete Angussystem starke Schäden aufwies. Auf den glatten Rückseiten der behandelten Kavitäten entstanden keine Schäden, nur eine sehr geringe Weißfärbung und keine messbare Änderung der Shore-A-Härte. Der Lösungsmittelauftrag mittels Sprühsystem zeigte hinsichtlich Homogenität, Zeitaufwand, Lösungsmittelverbrauch und Alterungsprävention/Standzeit die besten Ergebnisse.

5 Fazit

Das Gießexperiment hat gezeigt, dass der Lösungsmittelauftrag für die Alterungsprävention von größter Bedeutung ist. Jeder Fehler in der Beschichtung ermöglicht die Absorption von Isocyanat. Wenn pro Gießform mehrere hundert Zyklen erzielt werden sollen, können sich bereits geringste Mengen Isocyanat in der Oberfläche akkumulieren und letztendlich zu Schäden führen. Dabei gilt: Eine Kette ist nur so stark wie ihr schwächstes Glied. Insbesondere filigrane Strukturen und Hinterschneidungen sind Schwachstellen, die ggf. die Gießform unbrauchbar machen, obwohl alle anderen Bereiche noch intakt sind. Auch Mikrorisse in der Beschichtung könnten zu einer sukzessiven Alterung beitragen. Das Ergebnis legt nahe, dass eine optimierte Prozessintegration, je nach Bauteilgeometrie, eine Ausbringungsmenge von weit über 100 Bauteilen pro Gießform und damit eine wirtschaftliche Mittelserienproduktion ermöglichen könnte.

Literatur

- [1] Charalambis, A., Kerbache, L., Tosello, G., Pedersen, D. B., & Mischkot, M. (2017). Economic analysis of additive manufacturing integration in injection molding process chain. In *International Conference on Industrial Engineering and Systems Management*, <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8968-7>
- [2] Franchetti, M.; Kress, C. (2017). An economic analysis comparing the cost feasibility of replacing injection molding processes with emerging additive manufacturing techniques. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 88(9-12), 2573-2579, <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8968-7>
- [3] Thomas, D. (2016). Costs, benefits, and adoption of additive manufacturing: a supply chain perspective. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 85(5-8), 1857-1876, <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7973-6>
- [4] Wortmann, M. (2021). Untersuchung und Prävention der Alterung von Silikon-Gießwerkzeugen beim Polyurethan-Vakuumgießen. Universität Paderborn, <https://doi.org/10.17619/UNIPB/1-1173>
- [5] Wortmann, M.; Frese, N.; Brikmann, J.; Ehrmann, A.; Moritzer, E.; Hüsgen, B. (2021). Silicone mold accuracy in polyurethane vacuum casting. *Macromolecular Symposia*, 395(1), <https://doi.org/10.1002/masy.202000242>
- [6] Alderighi, T.; Malomo, L.; Giorgi, D.; Bickel, B.; Cignoni, P.; Pietroni, N. (2019). Volume-aware design of composite molds. *ACM Transactions on Graphics*, 38(4). <http://hdl.handle.net/10453/139134>
- [7] Wortmann, M.; Frese, N. (2022). Industrial-scale vacuum casting with silicone molds: A review. *Applied Research*, 1(1-2), e202100012. <https://doi.org/10.1002/appl.202100012>
- [8] Wortmann, M.; Frese, N.; Keil, W.; Brikmann, J.; Biedinger, J.; Brockhagen, B.; Reiss, G.; Schmidt, C.; Gölzhäuser, A.; Moritzer, E.; Hüsgen, B. (2020). The deterioration mechanism of silicone molds in polyurethane vacuum casting. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(11), 4719-4732. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00744>
- [9] Wortmann, M.; Viertel, K.; Welle, A.; Keil, W.; Frese, N.; Hachmann, W.; Krieger, P.; Brikmann, J.; Schmidt, C.; Moritzer, E.; Hüsgen, B. (2021). Anomalous bulk diffusion of methylene diphenyl diisocyanate in silicone elastomer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 177, 121536, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121536>
- [10] Wortmann, M.; Krieger, P.; Frese, N.; Moritzer, E.; Hüsgen, B. (2021). Effect of Isocyanate Absorption on the Mechanical Properties of Silicone Elastomers in Polyurethane Vacuum Casting. *ACS omega*, 6(7), 4687-4695. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05436>
- [11] Haynes, W.M. (Ed.). CRC handbook of chemistry and physics. 2014, CRC press, ISBN: 9781482208689
- [12] Wortmann, M.; Keil, W.; Brockhagen, B.; Biedinger, J.; Westphal, M.; Weinberger, C.; Diestelhorst, E.; Hachmann, W.; Zhao, Y.; Tiemann, M.; Reiss, G.; Hüsgen, B.; Schmitdt, C.; Sattler, K.; Frese, N. (2022). Pyrolysis of sucrose-derived hydrochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 161, 105404, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105404>