

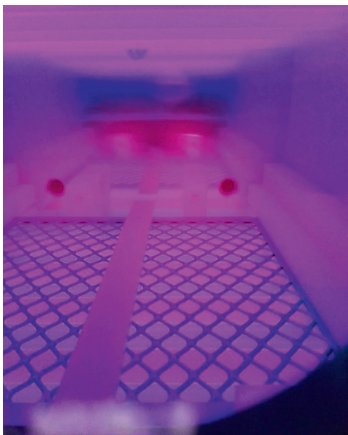
Wie lange sind plasmaaktivierte Polymeroberflächen offen?

# Aktivieren für robuste Klebprozesse

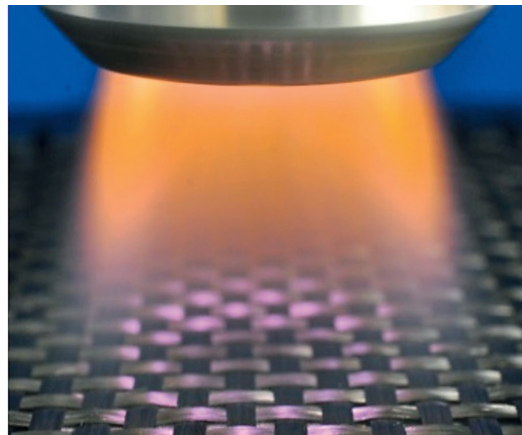
Zum **Verbessern der Klebbarkeit** von Polymeren kann eine **bedarfsgerechte Oberflächenvorbehandlung** mittels **Plasmaverfahren** durchgeführt werden. Die dabei erzielbaren **Aktivierungseffekte** weisen jedoch in Abhän-

gigkeit vom verwendeten Polymer- und Lacktyp, den Additivierungen und den Umgebungsbedingungen eine **unterschiedliche Beständigkeit** auf. In diesem Zusammenhang untersuchten zwei **Forschungseinrichtungen** die

wesentlichen **Aktivierungsmechanismen** sowie maßgebende **Einflussfaktoren** auf die **Langzeitstabilität** der Plasmavorbehandlung von **additivierten Polymeren und Lacken** vor dem Klebprozess.



Bildquelle: LWF



Bildquelle: IFAM

Polymere Werkstoffe und lackierte Oberflächen werden heutzutage für zahlreiche technische Anwendungen untereinander oder auch mit artfremden Materialien als Hybridbauteile klebtechnisch gefügt [1]. Die Klebtechnik ermöglicht dabei eine flächige Krafteinleitung und -übertragung innerhalb des Klebverbundes und somit eine hohe statische und dynamische Belastbarkeit der gefügten Konstruktionen.

Jedoch weisen viele technische Polymeroberflächen oft fertigungsbedingte Verunreinigungen und vor allem eine niedrige Oberflächenenergie auf und erfordern daher eine geeignete Vorbehandlung zum Verbessern ihrer Klebbarkeit [2–4]. In diesem Zusammenhang werden je nach Anwen-

dung unterschiedliche Vorbehandlungsverfahren, wie beispielsweise Schleifen, Strahlprozesse (inklusive Vakuumsaug-, CO<sub>2</sub>-Schneestrahlen) und wässrige oder lösemittelbasierte Prozesse, eingesetzt [3–8].

Obwohl diese Methoden störende Verunreinigungen sowie undefinierte Randschichten von der Substratoberfläche entfernen können, bewirken sie kaum eine chemische Oberflächenmodifizierung. Daher müssen bei vielen niederenergetischen (unpolaren) Polymeren sogenannte aktivierende Vorbehandlungsverfahren herangezogen werden, welche polare funktionelle Gruppen in der Oberfläche gezielt erzeugen, mit denen applizierte Klebstoffe eine bessere Benetzung und zum Teil reaktive Wechselwirkungen einge-

hen können [8]. Hierfür werden häufig umweltfreundliche, trockenchemische Verfahren wie Plasmaverfahren im Niederdruck(ND)- und Atmosphärendruck(AD)-Bereich eingesetzt [8–12]. Durch ihre Reinigungswirkung (Abtrag der Kontaminationen) bei gleichzeitigem Aktivieren der Fügeiteiloberfläche können dabei die Benetzbarkeit und Klebbarkeit der ursprünglich unpolaren Polymere deutlich erhöht werden.

Jedoch zeigen die mittels Plasmaverfahren erzielbaren Aktivierungseffekte oft eine begrenzte Langzeitstabilität (zum Beispiel [13–16]). Ein Grund dafür liegt im Umorientieren der Polymerketten mit den erzeugten funktionellen Gruppen [17] und/oder dem Anlagern von chemischen Verbindungen (Adsorbaten) aus der Luft an den plasmainduzierten hydrophilen Zentren [14]. In diesem Zusammenhang ist der potentielle Rückgang der Plasmaaktivierung nicht nur von der Offenzeit nach der Vorbehandlung, sondern vielmehr den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) sowie der Polymerart (Vernetzungsgrad und Bewegungsfreiheit der Polymerketten) abhängig [18–20]. Als ein weiterer wichtiger Grund für mögliche Degradation der erzielten Plasmaaktivierungseffekte sind verschiedene Additive/Füllstoffe zu nennen, welche

Bildquelle: LWF

Abkürzung	Basis	Additivierung	Klebstoff
PA6-GF30	Polyamid 6	30 % Glasfasern	2K-PU
PBT-GF30	Polybutylenterephthalat	30 % Glasfasern	1K-PU
PBT-GB30	Polybutylenterephthalat	30 % Glaskugeln	1K-PU
PP-GF30	Polypropylen	30 % Glasfasern	1K-PU
PP-TD40	Polypropylen	40 % Talkfüllstoff	1K-PU
Lack (I)	hydroxylgruppenhaltiges Acrylharz	Lichtschutzmittel, Verlaufsmittel	Haftklebstoff
Lack (II)	hydroxylgruppenhaltiges Acrylharz	-	Haftklebstoff
Lack (III)	hydroxylgruppenhaltiges Acrylharz	Verlaufsmittel	Haftklebstoff
Lack (IV)	hochkratzfester Autolack	-	Haftklebstoff

▲ Tabelle 1: Werkstoffauswahl mit zugehörigem eingesetzten Klebstoffsystem.

nach aktuellem Stand der Technik nahezu allen technischen Polymeren zugesetzt werden. Diese Substanzen können aus dem Bulkmaterial an die behandelte Oberfläche migrieren [18, 21] und ihre Benetzbarkeit und Klebbarkeit negativ beeinflussen [22]. Zudem sind die reaktiven Plasmaspezies, ihre Wechselwirkungsmechanismen mit dem Polymer oder Lack und folglich auch der Grad und die Stabilität der Oberflächenfunktionalisierung von der Art der verwendeten Plasmaquelle und der gewählten Behandlungsintensität abhängig [23, 24].

### Materialien und Methoden

Als Polymersubstrate wurden für eine branchenübergreifende Nutzbarkeit der Forschungsergebnisse unterschiedlich additivierte Polymer- und Klarlack-Systeme untersucht und unter Berücksichtigung von gängigen Anwendungsfällen mittels eines 1K- und 2K-Polyurethanklebstoffes sowie mittels zweier Haftklebebänder auf Acrylat-Basis zu Klebverbunden gefertigt (Tabelle 1). Alle ausgewählten Substrate zeigen im unbehandelten Zustand eine schlechte Benetzbarkeit und Klebbarkeit.

Um die erzielbaren Aktivierungseffekte auf ihre Beständigkeit systematisch zu untersuchen, wurden die plasmabehandelten Polymersubstrate sowie die unbehandelten Referenzproben unter variierenden äußeren Einflussgrößen wie der Offenzeit ausgelagert und anschließend oberflächenanaly-

tisch und klebtechnisch charakterisiert. Als Offenzeit wird die Dauer zwischen Plasmaaktivierung und Klebprozess definiert, in der das behandelte Substrat unterschiedlichen klimatischen Bedingungen (A: 23 °C, 50 % rel.F., B: 40 °C, 80 % rel.F.) ausgesetzt ist.

Zum oberflächenanalytischen Bewerten der Plasmaaktivierung wurden vornehmlich die aus den Kontaktwinkelmessungen ermittelten Oberflächenenergiewerte sowie deren polarer Anteil betrachtet. Zur quantitativen Charakterisierung der Klebverbunde mit pastösem Klebstoff wurden Rollenschälversuche in Anlehnung an DIN EN 1464 [25] und zur Adhäsionsbewertung der Klebebänder auf den gewählten Klarlacksystemen 90°-Schälversuche nach DIN EN 1939 [26] durchgeführt. Mittels der in den Normen beschriebenen Verfahren lässt sich der Schälwiderstand als Mittelwert der aufgezeichneten Schälfkraft bestimmen, welche zur Trennung zweier geklebter Füge-teile erforderlich ist.

### Untersuchungsergebnisse

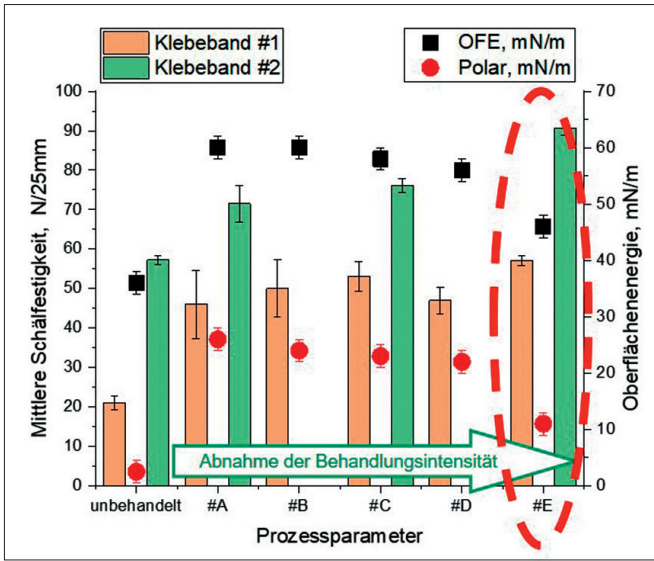
Zur Prozessparameterfindung für die Hauptversuche wurde die Plasmabehandlungsintensität zunächst über die Auswahl der maßgebenden prozesstechnischen Parameter in einem breiten Fenster systematisch variiert und hinsichtlich des Einflusses auf die Aktivierungseffekte anlagen- und werkstoffabhängig evaluiert. Dabei wurden im AD-Bereich der Abstand

zwischen dem Plasmadüsenaustritt und der Substratoberfläche, die Prozessgeschwindigkeit sowie die Anzahl der Prozesszyklen differiert. Im ND-Bereich wurden schwerpunktmäßig Versuche zum Einfluss der Plasmaleistung und der Prozesszeit vorgenommen. Zur Bewertung wurde die Änderung der Oberflächenenergie (Polarität) der Substrate direkt nach der Vorbehandlung ermittelt und anschließend mit dem Ergebnis der klebtechnischen Prüfungen korreliert.

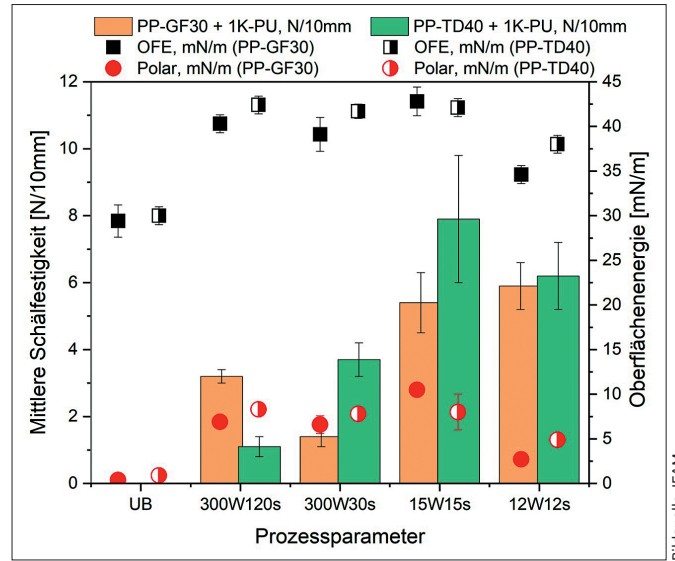
Bild 1 und Bild 2 stellen die an den untersuchten Lacksystemen und PP-Substraten ermittelten mittleren Schälfestigkeiten im Vergleich zu den erzielten Oberflächenenergiewerten dar. Alle durchgeführten Plasmaprozesse zeigen eine deutliche Steigerung der Oberflächenenergiewerte, vor allem des polaren Anteils, im Vergleich zum unbehandelten (UB) Zustand. Der Aktivierungsgrad korreliert dabei mit der Intensität der Plasmabehandlung. Bei den klebtechnischen Untersuchungen versagen die unbehandelten PP-Substrate über die gesamte Klebschichtlänge bereits beim Einspannen in die Schälvorrichtung adhäsiv (AF). Während die unbehandelten Substrate eine schlechte bis nahezu keine Adhäsionsbildung des Klebstoffes ermöglichen, weisen die stark behandelten Proben zwar eine deutliche Erhöhung der mittleren Schälfestigkeit im Vergleich zur unbehandelten Referenz auf, jedoch lassen die Parameter einer schwächeren Behandlung die jeweils höchsten Kleb-festigkeiten erzielen. Der Anteil des kohäsiven Versagens im Klebstoff (CF) erhöht sich mit der Abnahme der Behandlungsintensität. Selbst eine geringe Aktivierung lässt ein nahezu 100 % kohäsives Klebstoffversagen direkt nach der Plasmabehandlung der

 **Web-Tipp**

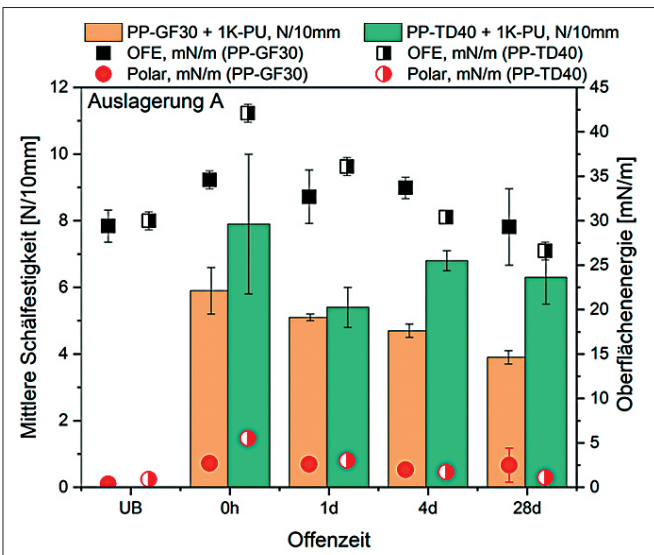
- ▶ 2K-Haftverbunde aus originär inkompatiblen Kunststoffen
- ▶ Short-URL: [www.plastverarbeiter.de/04770](http://www.plastverarbeiter.de/04770)



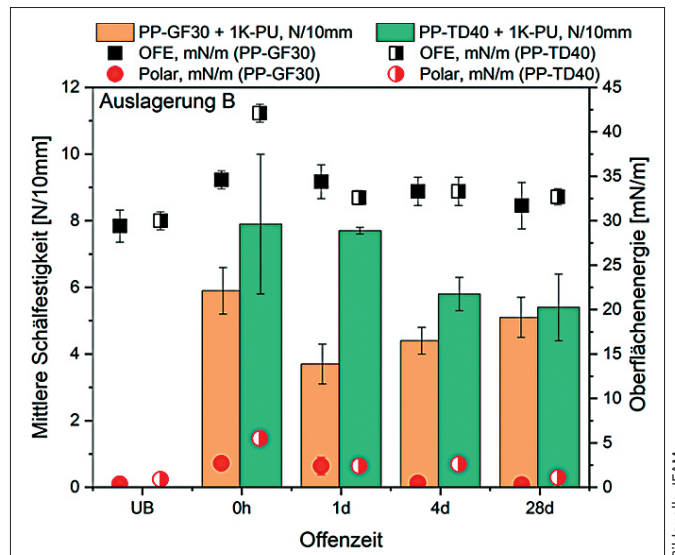
▲ Bild 1: Mittlere Schälfestigkeiten (DIN EN 1939) der Klebebänder für Lacksystem (I) in unbehandeltem Referenzzustand sowie bei Variation der AD-Plasmaabehandlungsintensität in Korrelation zu Oberflächenenergie und Polarität.



▲ Bild 2: Mittlere Schälfestigkeiten (DIN EN 1464) der PP-1K-PU-Verbunde in unbehandeltem Referenzzustand sowie bei Variation der ND-Plasmaabehandlungsintensität in Korrelation zu Oberflächenenergie und Polarität.



▲ Bild 3 und Bild 4: Mittlere Schälfestigkeiten (DIN EN 1464) der PP-1K-PU-Verbunde in unbehandeltem Referenzzustand sowie nach ND-Plasmaabehandlung (PP-GF30: 12W12s; PP-TD40: 15W15s) in Abhängigkeit der Offenzeit bei Auslagerung A (links) bzw. Auslagerung B (rechts) in Korrelation zu Oberflächenenergie und Polarität.



Oberflächen erzielen. Dies zeigt deutlich, dass eine oft postulierte einfache Korrelation zwischen Oberflächenenergie und Adhäsion so nicht besteht.

Bild 3 zeigt, dass eine zunehmende Offenzeit zu einem Rückgang der Benetzbarkeit der PP-Substrate durch die Abnahme des polaren Anteils führt. Diese schreitet bei Auslagerung B verstärkt voran, wobei selbst nach 28 d Offenzeit die Werte oberhalb des unbehandelten Referenzzustandes liegen.

Auch bei den klebtechnischen Untersuchungen zeigt sich bei beiden PP-Systemen bereits nach 1 d ein Rückgang der mittleren Schälfestigkeit, wobei auch hier nach 28 d und unabhängig von der Additivierung und Auslagerung eine deutlich bessere Adhäsionsbildung des Klebstoffes im Vergleich zur unbehandelten Referenz erreicht wird.

Bild 4 stellt die Entwicklung der mittleren Schälfestigkeiten der Klebe-

bänder exemplarisch am Lacksystem (I) in Abhängigkeit der Offenzeit dar. In den beiden Auslagerungsreihen zeigen die ermittelten Festigkeiten eine starke Korrelation mit den gemessenen Oberflächenenergie- und Polaritätswerten. Auch hier findet jedoch kein Absinken der Werte auf den unbehandelten Referenzzustand statt. So weisen beide Klebebänder nach 28 d Offenzeit bei Auslagerung A noch etwa 78 % und bei Auslagerung B etwa 65 %

der direkt nach der Plasmabehandlung gemessenen Schälfestigkeit auf.

Insgesamt lässt sich sowohl bei den Lack- als auch bei den PP-Systemen auf eine hohe Langzeitstabilität der mittels Plasma erzielbaren Aktivierungseffekte bei beiden klimatischen Auslagerungsbedingungen schließen.

### Zusammenfassung

Mit fortschreitender Offenzeit wurde ein Rückgang der durch Plasma erzielten Aktivierungseffekte beobachtet und charakterisiert, der erwartungsgemäß eine entsprechende Abnahme der Benetzungseigenschaften der Kunststoffe zufolge hatte. Jedoch konnte im Rahmen der durchgeführten Versuche keine, oft postulierte, einfache Korrelation zwischen der Oberflächenenergie und Adhäsion der Klebstoffe beziehungsweise Festigkeit der resultierenden Klebverbunde festgestellt werden.

Insgesamt wiesen die untersuchten Substrate auch nach 28 d Offenzeit einen signifikanten restlichen Aktivierungsgrad auf, der immer noch im Vergleich zur unbehandelten Referenz eine deutlich verbesserte Benetzbarkeit und Klebbarkeit der Polymeroberfläche bewirkt.

### Förderhinweis

Das IGF-Forschungsvorhaben „OffPlas“ (IGF-Nr.: 19661 N) der Forschungsvereinigung Dechema e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

### Literatur

Alle Literaturangaben sind in der Internetveröffentlichung über den Web-Tipp zu finden. ■

### Autoren

#### **Dr. rer. nat. Sergey Stepanov**

wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Atmosphärendruck-Plasmatechnik, Abteilung Plasmatechnik und Oberflächen (Plato) am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM in Bremen.

#### **Verena Aßmuth**

ist wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Fachgruppe Klebtechnik am Laboratorium für Werkstoff- und Füge-technik (LWF) der Universität Paderborn in Paderborn.

### Kontakt

- ▶ Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM), Bremen  
info@ifam.fraunhofer.de
- ▶ Laboratorium für Werkstoff- und Füge-technik (LWF), Universität Paderborn, Paderborn  
info@lwf.upb.de