

# Modifizierung von Kunststoffoberflächen durch Niederdruckplasmabehandlung zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften

Viele Kunststoffe besitzen nur schlechte Adhäsionseigenschaften. So lassen sich viele technisch wichtige Kunststoffe adhäsiv nur dann zufriedenstellend mit Adhäsionsklebstoffen kleben, wenn die Kunststoffteile vorbehandelt worden sind. Versuche mit einer Niederdruckplasmabehandlung führten zu brauchbaren Ergebnissen.

Kunststoff	Adhäsionskleben mit Reaktionsklebstoffen	
	ohne Oberflächenvorbehandlung	nach Oberflächenvorbehandlung
PVC	+	+
PE	-	+
PP	-	+
PB	-	+
PS	-	+
ABS	+	+
POM	-	+
PTFE	-	+
PA	○	+
PC	+	+

+ geeignet - ungeeignet ○ bedingt geeignet

Tabelle 1: Überblick über die Eignung einiger Thermoplaste zum adhäsiven Kleben

In Tabelle 1 ist die Eignung einiger wichtiger Thermoplaste für adhäsives Kleben dargestellt. Der Maßstab für das Kleben ist dabei die Eignung für konstruktive Klebungen. Die Aussage der Tabelle gilt generell für die aufgeführten Kunststoffe, schließt jedoch spezielle Typen, die z.B. auf besondere Haftungseigenschaften hin entwickelt worden sind, nicht mit ein.

Die Angaben der Tabelle 1 gelten prinzipiell auch für das Lackieren und Bedrucken dieser Kunststoffe.

Damit diese Kunststoffe geklebt, lackiert und bedruckt werden können, muß die Oberfläche durch eine Vorbehandlung so verändert werden, daß adhäsive Bindungen zwischen der Oberfläche und dem aufgetragenen Medium entstehen können.

Eine Vorbehandlung kann die Oberfläche, wie Bild 2 zeigt, auf mehrfache Weise verändern.

Je nach Art der Oberflächenvorbehandlung kommen eine oder mehrere Veränderungen in Betracht. Beim Schmirgeln einer Oberfläche wird fast ausschließlich die Morphologie der Oberfläche verändert. Die chemische Struktur hingegen ändert sich kaum, wenn davon abgesehen wird, daß durch das Schmirgeln Oberflächenschichten mit anderen Strukturen als der Grundwerkstoff, wie Oxydschichten oder Spritzgußhäute, entfernt werden. Zu Beginn der chemischen Behandlung einer Oberfläche bleibt deren Topographie noch erhalten; es wird lediglich die chemische Struktur geändert. Erst nach einer längeren Behandlung verändert sich dann auch die Oberflächentopographie. Die Oberfläche kann durch die Vorbehandlung derart geformt werden, daß es zu einer mechanischen Verklammerung

zwischen Kunststoff und Klebstoff kommen kann.

Neben diesen Effekten sollen bei einer elektrischen Klebflächenvorbehandlung durch die Bildung von Elektreten /1/ auch Veränderungen im „elektrischen“ Bereich der Kunststoffe auftreten.

Die Verbesserung der Adhäsion läßt sich bei Klebverbindungen mit Hilfe des Zugscherversuches nachweisen. Die verwendete Probengeometrie zeigt Bild 3. Die Abmaße entsprechen, bis auf die Dicke der Kunststoffteile, der DIN 53 283 /2/.

Für die dargestellten Versuchsergebnisse ist jeweils ein behandeltes Kunststoffteil mit Epoxidharz auf eine geschmirgelte Stahlfläche geklebt worden.

Bei den Klebversuchen ergab sich, daß die Kunststoffteile nach einer Vorbehandlung häufig am Überlappungsende der Stahlteile bei einer relativ geringen Prüfkraft abbrechen. Die Ursache hierfür ist der komplizierte Belastungszustand, der sich im Kunststoffteil einstellt /3/, auf den an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen werden kann. Dadurch wird die Aussagekraft dieses Versuches eingeschränkt. Wenn es zum Abbrechen der

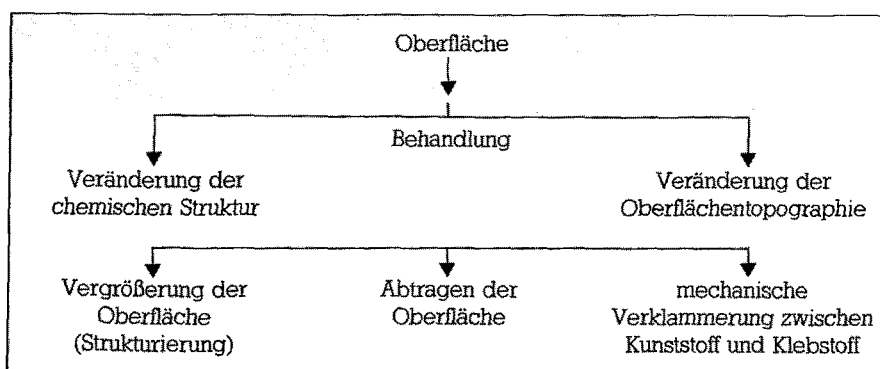


Bild 2: Wirkungsmechanismen bei Klebflächenvorbehandlungen

\*Mitteilungen aus dem Fachgebiet Fügetechnik/Schweißtechnik der Technischen Universität Berlin (Leiter Prof. Dr.-Ing. L. Dorn). Vorgetragen auf der Gemeinschaftsveranstaltung: 32. Hauptversammlung der KOLLOID-Gesellschaft e.V. und Berliner Polymeren-Tage 1985

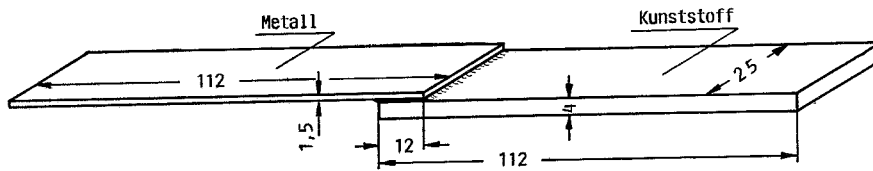


Bild 3: Abmessungen der Kunststoff-Stahl-Klebproben

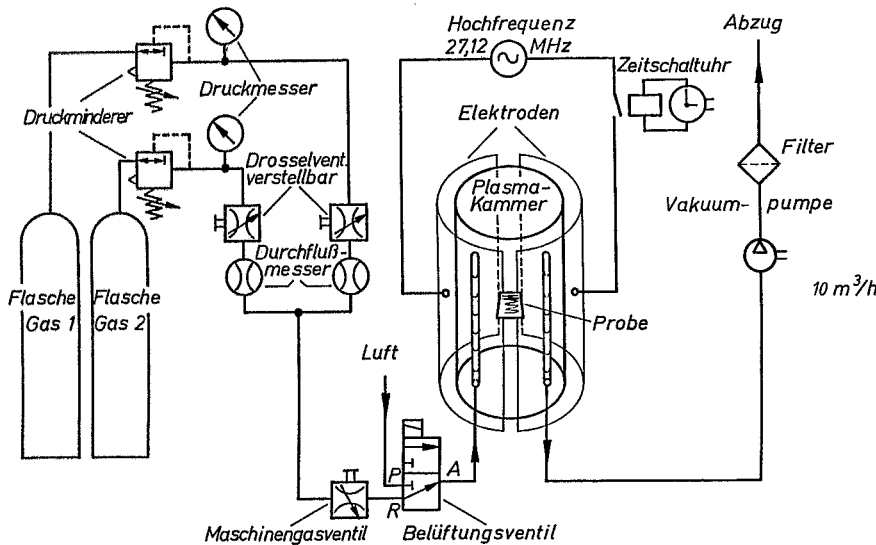


Bild 4: Aufbau einer Niederdruckplasmaanlage

Kunststoffteile kommt, kann nicht mehr geprüft werden, ob bereits eine optimale Vorbehandlung erreicht ist, oder ob gegebenenfalls noch eine weitere Steigerung der Adhäsion möglich ist.

### Vorbehandlung im Niederdruckplasma

Eine sehr elegante Art der Oberflächenvorbehandlung ist die Vorbehandlung im Niederdruckplasma.

In Bild 4 ist der Aufbau einer Niederdruckplasmaanlage schematisch dargestellt. Die Gase werden aus einer Flaschenbatterie über Druckminderer und Durchflussmesser der Prozeßkammer zugeführt. Durch Zusammenschalten zweier Volumenströme ist es möglich, Gasgemische in die Plasmakammer einzuleiten. Das Vakuum in der Kammer wird durch eine Vakuumpumpe erzeugt.

Nach dem Einbringen der Kunststoffproben in die Prozeßkammer wird sie verschlossen und evakuiert. Dann erfolgt bei weiterhin laufender Vakuumpumpe die Einleitung des Prozeßgases in die Kammer. Es wird soviel Gas in die Kammer eingelassen, daß sich der gewünschte Arbeitsdruck einstellt. Er betrug in der Regel, unabhängig von der Gasart, 100 Pa. Beim Einschalten des elektrischen Feldes zündet das Plasma. Abhängig vom Kammerdruck und vom Prozeßgas ist ein in Farbe, Helligkeit und Verteilung unterschiedliches Plasmaleuchten in der Prozeßkammer zu beobachten. Während des gesamten Behandlungsvorganges wird

ein Gasdurchsatz durch die Kammer aufrechterhalten. Damit ist gewährleistet, daß eventuell anfallende Zersetzungsprodukte der Kunststoffe ab- und frisches Prozeßgut zugeführt wird.

Durch eine Zeitschaltuhr wird die Hochfrequenz nach Ablauf der Behandlungszeit abgeschaltet, so daß das Plasma erlischt. Anschließend wird die Kammer belüftet,

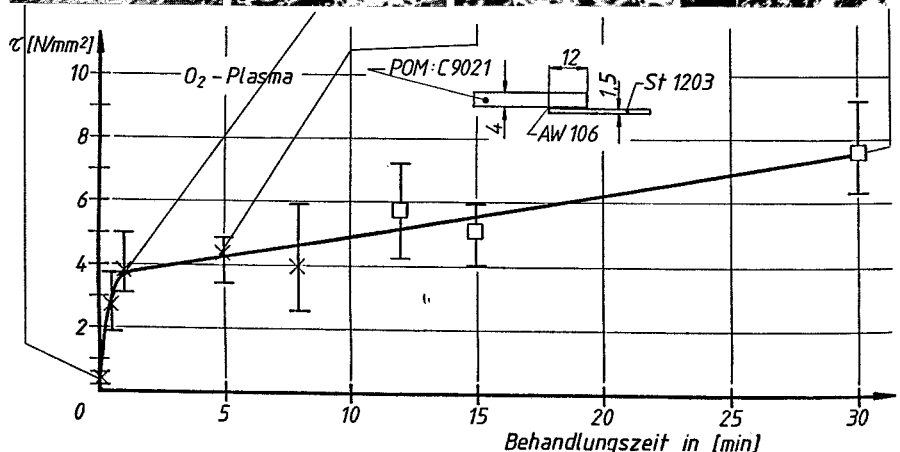
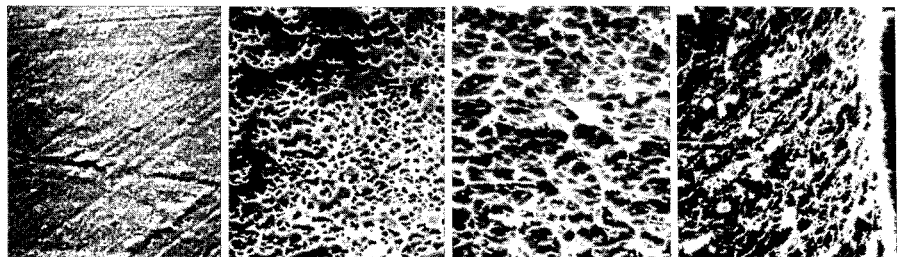


Bild 5: Klebfestigkeit von POM-Stahl-Klebverbindungen mit Epoxidharz und Oberflächenstruktur des POM in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer im Sauerstoffplasma

und die Proben können zum Kleben entnommen werden.

Die Vorgänge im Plasma und die Reaktionen des Plasmas mit der Oberfläche sind sehr vielfältig, was eine wissenschaftlich exakte Erklärung erschwert. Bei Auswertung der Literatur stößt man auf unterschiedliche und sich teilweise widersprechende Aussagen /4, 5/.

An dieser Stelle sollen nur einige Mechanismen erwähnt werden. Die Plasmabehandlung führt zu:

- der Entfernung, der für eine Klebverbindung ungeeigneten „weak-boundary-layer“ von der Oberfläche /6/;
- einem höheren Vernetzungszustand in den äußeren Bereichen des Kunststoffteiles /6/;
- einer Bildung von Radikalen an der Oberfläche /7/;
- einer Oxidation der Oberfläche /8/;
- einer Degradation der Polymerketten /1/;
- einer Bildung von Elektreten /1/. Mit diesem Mechanismus muß analog zur Coronabehandlung gerechnet werden.

### Plasmabehandlung von Polyoximethylen (POM)

In Bild 5 ist die Festigkeit von POM (C9021)-Stahl-Klebverbindungen mit Araldit AW 106 und die Struktur der sauerstoffplasmabehandelten Oberfläche des POM-Teiles in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer des POM-Teiles im Sauerstoffplasma dargestellt. Es zeigt sich, daß die Festigkeit der Verbindungen mit der Behandlungszeit ansteigt. Die Oberfläche der POM-Teile wird durch die Plasmabehandlung strukturiert. Nach der Behandlungsdauer von 1 min sind in der Oberfläche viele kleine Krater entstanden. Trotzdem weist die veränderte Oberfläche nur eine geringfügig höhere Klebfestigkeit

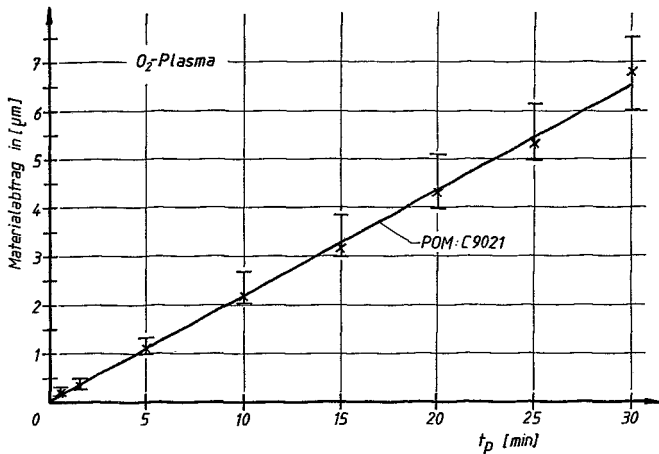


Bild 6: Mittlerer Materialabtrag von der Oberfläche eines POM-teiles durch eine Sauerstoffplasmabehandlung

als eine unbehandelte Oberfläche auf. Mit steigender Behandlungszeit wird die Oberfläche stärker strukturiert und gleichzeitig abgetragen, wobei die Klebfestigkeit weiter ansteigt.

Nach 30 min Behandlungsdauer wird die höchste Klebfestigkeit erreicht. Bei derart vorbehandelten POM-Teilen traten bei der Zugscherprüfung Brüche in den POM-Teilen auf. Entweder brechen die Kunststoffteile am Beginn der Überlappung durch das Stahlteil ab oder der Bruch erfolgt in der Oberfläche des POM-Teiles. Bei Behandlungszeiten unter 10 min versagten die Verbindungen adhäsiv am Kunststoff.

In Bild 6 ist der Materialabtrag von der POM-Oberfläche durch die Behandlung gezeigt. Der Abtrag steigt linear mit der Behandlungszeit an. Nach 30 min Plasmabehandlung, die für eine maximale Klebfestigkeit notwendigen Behandlungsdauer, sind 7  $\mu\text{m}$  abgetragen worden.

### Plasmabehandlung von Polypropylen (PP)

In Bild 7 ist die Klebfestigkeit von PP-Stahl-Kleverbindingen mit Araldit AW 106 und die Oberflächenstruktur des PP nach einer Behandlung im Sauerstoffplasma dargestellt. Die Klebfestigkeit erreicht bereits nach 6 s Behandlungsdauer, ihr Maximum. Durch eine längere Plasmabehandlung, bis zu 30 min, kann die Festigkeit nicht mehr gesteigert werden. Allerdings ist eine Änderung im Bruchverhalten festgestellt worden; während die kürzer behandelten PP-Teile adhäsiv, oder in der Oberfläche des PP-Teiles versagen, kommt es bei längerer Behandlung zum Abbrechen der PP-Teile.

Bild 8 zeigt die Bruchfläche des Stahlteiles einer PP-Stahl-Epoxidharzklebverbindung. Die stark verformten Bereiche bestehen aus PP, welches beim Bruch in der Oberfläche des Polymerteiles, am Klebstoff haften geblieben ist. Die Klebverbindung versagte bei  $\tau = 7 \text{ N/mm}^2$ ; das

PP-Teil ist 5 min im Sauerstoffplasma vorbehandelt worden. Die Oberfläche der PP-Teile wird bei kürzeren Plasmabehandlungen in ihrer Topographie nur wenig verändert. Nach 30 s Behandlung kann noch keine Veränderung gegenüber einer nichtbehandelten

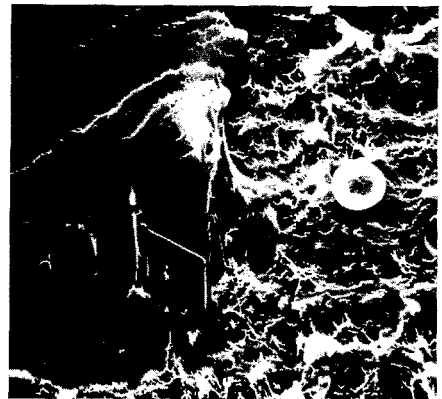


Bild 8: Bruchbild des PP-Teiles einer PP-Stahl-Epoxidharzklebverbindung

Oberfläche festgestellt werden. Dementsprechend

chend kann gesagt werden, daß nach 6 s ebenfalls noch keine Änderung in der Topographie der Oberfläche eingetreten ist. Hieraus folgt, daß bei PP zur Erzielung guter Klebfestigkeiten im Zugscherversuch keine Aufrauung der Oberfläche notwendig ist. An den glatten Oberflächen spritzgegossener Teile können nach einer Plasmabehandlung gute Klebfestigkeiten erzielt werden.

Bei längeren Behandlungen wird die Oberfläche stärker strukturiert. Gleichzeitig wird die Oberfläche abgetragen. Nach einer Behandlungsdauer von 30 min sind, wie aus REM-Aufnahmen zu entnehmen war, etwa 10  $\mu\text{m}$  von der Oberfläche abgetragen.

### Plasmabehandlung von Polyethylen (PE)

In Bild 9 ist die Festigkeit von sauerstoffplasmabehandeltem PE (GR 7255) und

die Oberflächenstruktur des PE in Abhängigkeit von der Behandlungszeit im Sauerstoffplasma dargestellt. Ähnlich wie bei PP verändert sich die Topographie der Oberfläche des PE bei der Plasmabehandlung nur wenig. Da die Oberfläche des unvorbehandelten PE, bedingt durch die Herstellung, sehr inhomogen ist, ist es schwer, repräsentative Bereiche der Oberfläche abzubilden. Aufgrund der REM-Aufnahmen kann jedoch gesagt werden, daß die PE-Oberfläche in Teilbereichen feiner strukturiert wird. Ein Materialabtrag von der Oberfläche konnte nicht festgestellt werden.

Bild 10 zeigt die Klebfestigkeit von PE-Stahl-Kleverbindingen in Abhängigkeit von der Behandlungszeit des PE in verschiedenen Plasmagasen. Bei einer Behandlungszeit von 6 s ist der Festigkeitsanstieg bei allen Gasen in etwa gleich. Längere Behandlungszeiten führen zu unterschiedlichen Ergebnissen: Während bei der Verwendung von Stickstoffplasma

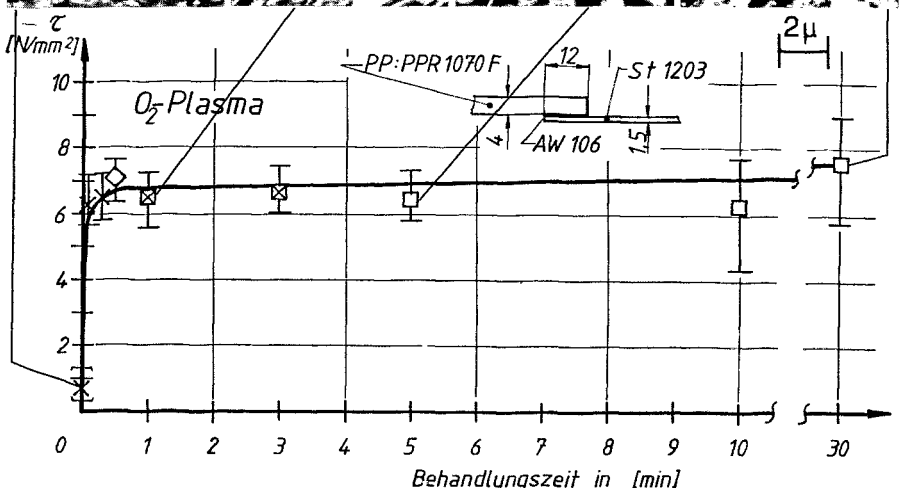
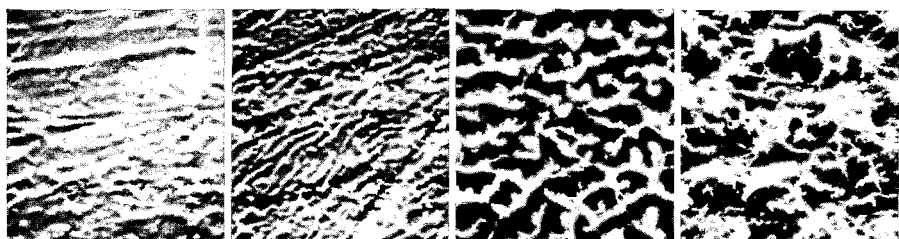


Bild 7: Klebfestigkeit von PP-Stahl-Kleverbindingen mit Epoxidharz und Oberflächenstruktur des PP in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer im Sauerstoffplasma

die Festigkeit nur noch wenig gesteigert werden kann, nimmt bei allen anderen Gasen die Klebfestigkeit stärker zu. Die besten Ergebnisse werden mit Sauerstoff oder mit dem Sauerstoff-CF<sub>4</sub>-Gemisch (50 : 50) erzielt. Der dargestellte Zusammenhang zwischen der Behandlungszeit und der Klebfestigkeit läßt den Schluß zu, daß bei der Plasmabehandlung unterschiedliche Mechanismen wirksam werden.

Die Festigkeitssteigerung, die bei kurzen Behandlungszeiten bei allen Gasen gleich ist, könnte auf der Wirkung des elektrischen Feldes oder auf Stoßvorgängen zwischen den Plasmateilchen und der Kunststoffoberfläche beruhen. Erst bei längeren Behandlungszeiten wird die Behandlung auch durch die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Plasmagase beeinflusst.

Bild 11 zeigt die Bruchfläche des PE-Teiles einer PE-Stahl-Klebsverbindung mit Epoxydharz. Das PE-Teil ist vor dem Kleben 10 min im Sauerstoffplasma vorbehandelt worden. Die Verbindung versagte bei  $\tau = 10 \text{ N/mm}^2$ . In der linken oberen Ecke ist der glatt gebrochene Klebstoff zu sehen. An ihm haftet noch PE, das von der Oberfläche aus etwa senkrecht hochgezogen ist. In der rechten Hälfte des Bildes ist die zerklüftete Oberfläche des PE-Teiles zu sehen, von der die oberste Schicht in gleicher Richtung wie der Klebstoff abgerissen ist.

### Liegezeit

Die plasmabehandelte Oberfläche kann stabil sein oder sich während der Liegezeit, der Zeit zwischen Vorbehandlung und Kleben, verändern. Dadurch können

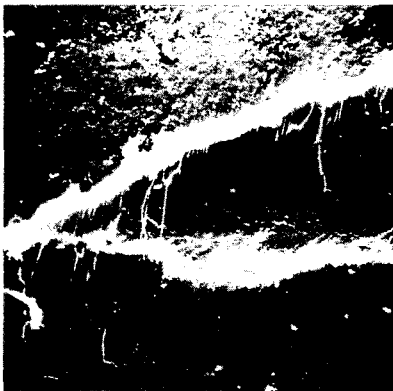


Bild 11: Bruchbild des PE-Teiles einer PE-Stahl-Epoxydharzklebsverbindung

die verbesserten Adhäsionseigenschaften wieder verloren gehen, was zu einer geringeren Klebfestigkeit führt. Dieser Effekt ist abhängig vom vorbehandelten Kunststoff und von der Art der Vorbehandlung. Während bei sauerstoffplasmabehandeltem PE bei einer Liegezeit von bis zu 200 h kein Festigkeitsabfall festgestellt werden konnte, wurde bei sauerstoffplasmabehandeltem POM nach 48 h Liegezeit nur noch die halbe maximal mögliche Klebfestigkeit erreicht.

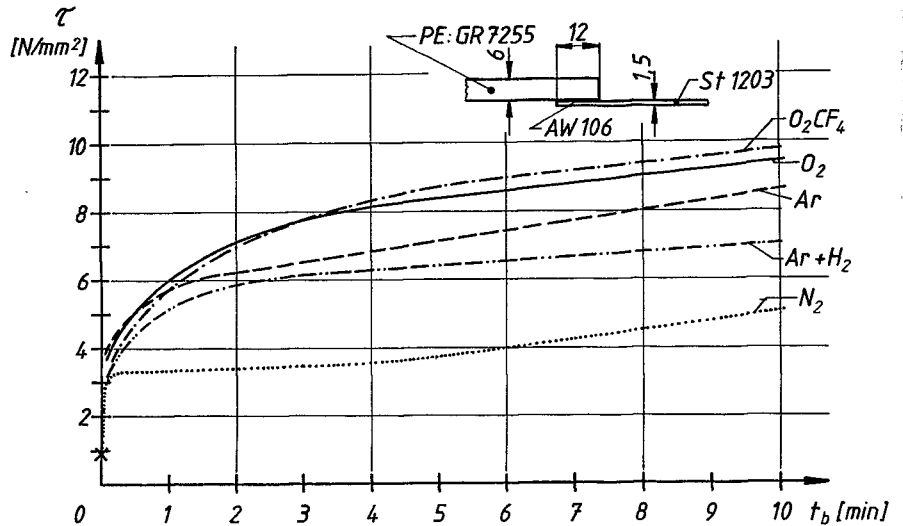


Bild 9: Klebfestigkeit von PE-Stahl-Klebsverbindungen mit Epoxydharz und Oberflächenstruktur des PE in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer im Sauerstoffplasma

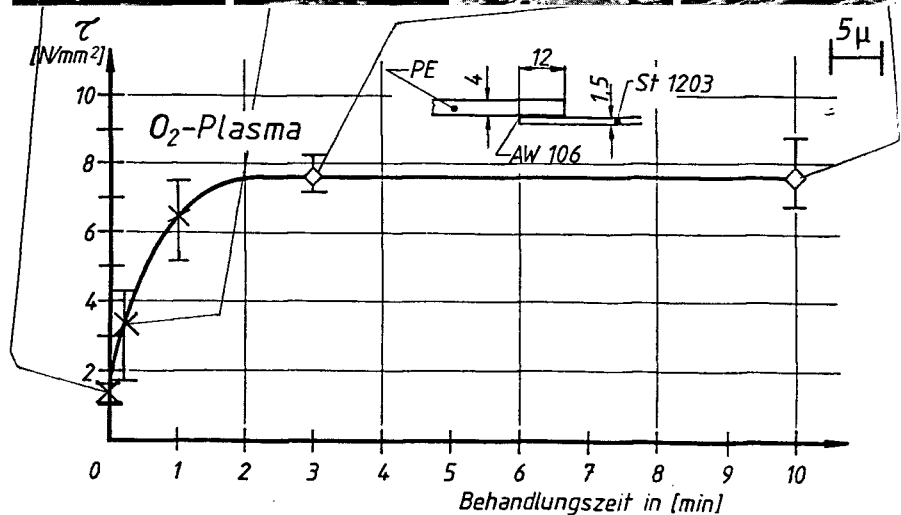
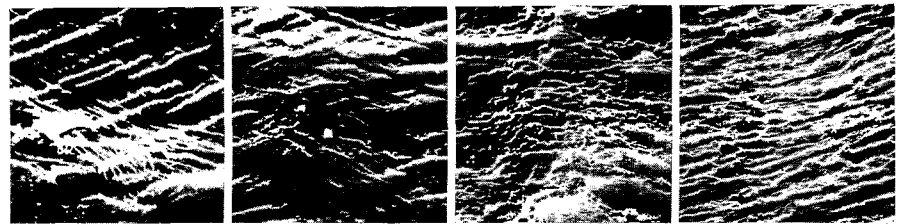


Bild 10: Klebfestigkeit von PE-Stahl-Klebsverbindungen mit Araldit AW 106 in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer des PE mit unterschiedlichen Plasmagasen

Abschließend sei noch bemerkt, daß sich die Adhäsionseigenschaften noch bei weiteren als den hier dargestellten Kunststoffen verbessern lassen, wie bei PTFE. Außerdem gibt es Hinweise, daß das Verfahren auch geeignet ist, antiadhäsive Schichten zu erzeugen. □

### Literaturangaben

- [1] Van der Linden, R.: Die Corona-Vorbehandlung von PE-Folien. *Kunststoffe* 69 (1979) 2, S. 71/75
- [2] DIN 53 283 Prüfung von Metallklebstoffen und Metallklebungen; Bestimmung der Klebfestigkeit von einschnittig überlappten Klebungen (Zugscherversuch). 09.1979
- [3] Rasche, M.: Qualitätsbestimmende Einflußgrößen bei Kunststoff-Metall-Klebsverbindungen, bisher unveröffentlichte Dissertation, TU Berlin, 1985

- [4] Straka S., Untersuchungen zur Klebflächen-vorbehandlung von Kunststoffen im Plasma-processor, Diplomarbeit an der TU Berlin 1981
- [5] Gärtner, J.: Einfluß einer Niederdruckplasmavorbehandlung auf die Festigkeit von PE-Stahl-Klebsverbindungen. Studienarbeit an der TU Berlin, 1984
- [6] Hansen, R.H. u. H. Schonhorn: A New Technique for Preparing Low Surface Energy Polymers for Adhesive Bonding. *Journal of Polymer Science, Polymer Letters*, Vol. 4, (1966), S. 203/209
- [7] Hall, J.R., Westerdahl, C.A.L., Bodnar, M.J. u. D.W. Lewi: Effects of Activated Gas Plasma Treatment Time on Adhesive Bondability of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 16 (1972), S. 1465/77
- [8] Kim, C.Y., Evans, J. u. D.A.I. Goring: Corona-Induced Autohesion of Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 15 (1971), S. 1365/75