

Kunststoffe

WERKSTOFFE – VERARBEITUNG – ANWENDUNG

INDUSTRIE 4.0

Inline-Bewertung von
Spritzgießprozessen
mit maschinellen Lernverfahren

Seite 36

EXTRA

Prozessketten der besonderen
Art in der Medizintechnik

ab Seite 14


RECYCLING

Die vielversprechendsten
Technologien für chemisches
Recycling

Seite 60

motan® 
colortronic®

Durchsatzfassung leicht gemacht

 think materials management



METROFLOW

Gravimetrisch fördern dank modernster Technik.

motan-colortronic gmbh - info@motan-colortronic.de - www.motan-colortronic.com

www.kunststoffe.de

HANSER

Polyethylen besser kleben

Der Grenzflächenbereich Kunststoff/Klebstoff ist entscheidend für die Klebverbindung

Gewusst wie: Eine Atmosphärenplasmabehandlung kann eine Aufrauung, Aufschmelzung oder Funktionalisierung von Kunststoffoberflächen – und damit eine bessere Klebbarkeit – bewirken. Ein Team der TH Lübeck hat untersucht, welche Faktoren entscheidend sind und welche Prüfmethode im Praxistest überzeugten.

Der Plasmastrahl verändert die PE-Probeoberfläche © TH Lübeck



Kunststoffteile werden häufig verklebt und sollen oft die jeweiligen Eigenschaften wie z.B. Festigkeit oder Transparenz beibehalten. Die Schwachstelle ist meist die Berührungsstelle Kunststoff – Klebstoff, also die Grenzfläche.

Ist der Klebstoff oder ein vorher eingesetzter Haftvermittler in der Lage, die Oberflächen anzulösen und ein besseres Eindringen des Klebstoffs zu ermöglichen, dann ist neben der Adhäsion als Haftmechanismus auch mit einem mechanischen Verklammern der Oberflächenmoleküle zu rechnen, und man kann von einer sehr guten Verklebung ausgehen. Einige Haftvermittler schaffen auch Kontaktstellen für chemische Bindungen. Dabei werden die Oberflächen der Fügepartner stark verändert, sodass Eigenschaften wie z.B. Transparenz, bei Folien besonders erwünscht, verschlechtert werden. Eine Reihe von sehr wirksamen

Haftvermittlern ist zudem gesundheitlich bedenklich, sodass man darauf verzichten möchte.

Plasmabehandlung und erhöhte Oberflächenenergie

Eine Lösung für dieses Problem ist der Einsatz von Atmosphärenplasmen zur Grenzflächenaktivierung. Dabei wird die Oberflächenrauheit und -energie erhöht, was bei Polyethylen (PE) von Vorteil für das Kleben sein kann.

Die Oberflächenenergie kann u.a. mit Testtinten bestimmt werden, was aber oft nicht ausreicht. Geeigneter ist die Bestimmung des dispersen und des polaren Anteils, die in Summe die Gesamtenergie der Oberfläche darstellen. Eine Verklebung zweier Verbundpartner mit gleicher Gesamtenergie ist nicht bzw. schlecht möglich, wenn sie sich in ihren dispersen

und polaren Anteilen stark voneinander unterscheiden. Gute Verklebungen erfolgen, wenn die dispersen und polaren Anteile von Kunststoff und Klebstoff annähernd gleich sind.

Zwei Proben im Praxistest

Um die Güte einer Verklebung in Hinblick auf eine Plasmavorbereitung zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Arten von Proben hergestellt. Es wurden Zugprüfstäbe mittels Spritzgießen und Proben aus Plattenmaterial gefertigt, die dann in Anlehnung an die Norm [1] behandelt und verklebt wurden. Diese Proben wurden dann auf ihre Zugscherfestigkeit hin untersucht. Im Gegensatz zu den aus dem Plattenmaterial gefertigten Proben besitzen die Spritzgussproben eine Spritzhaut, die am Rand beim Übergang zum Werkzeug entsteht und die als amorpher als das Volumenmaterial angesehen werden kann. Diese veränderte Oberflächeneigenschaft kann die Adhäsionsfähigkeit beeinflussen.

Die Oberflächenenergien werden mit einem Kontaktwinkelmessgerät (Typ: FM 40 Easy Drop, Hersteller: Krüss GmbH) ermittelt. Mittels Modellrechnungen (Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [2]) wird zusätzlich der disperse und polare Anteil der Oberflächenenergie bestimmt. Der maximale Fehler ist kleiner $0,5 \text{ mJ/m}^2$.

Zur Vorbehandlung kamen zwei Atmosphärenplasmageräte zum Einsatz, die beide zu den kalten Plasmen zählen und den Plasmastrahl mittels erhöhtem Gasdruck aus der Düse herausblasen. Der PlasmaBeam [3] (Generatorfrequenz 29 kHz, Hersteller: Diener electronic GmbH & Co KG) hat eine Leistung von 300 Watt, verwendet als Prozessgas Luft, der Strahl ist ca. 20 mm lang und 3,5 mm breit und die Temperatur im Plasmastrahl

beträgt ca. 200°C. Die Messung der Temperatur der Substrate erfolgte mit einer Wärmebildkamera (Typ: Fli7, Hersteller: Flir Systems Inc.) und zeigte (Abstand Probe-Düse 10 mm und stationäre Dauerbestrahlung) nach 1 Sekunde bereits einen Wert von 100°C, der nach 15 Sekunden 180°C erreichte.

Um Kunststoffoberflächen erfolgreich zu aktivieren und thermisch möglichst nicht zu schädigen, ist eine dynamische zeilenweise Plasmabehandlung notwendig. Bei dem gewählten Abstand von 10 mm, einer Verfahrensgeschwindigkeit von 40 mm/s und einem Zeilenabstand von 4 mm traten Probenoberflächen bis zu 60°C auf. Bei gleichem Zeilenabstand und höherer Verfahrensgeschwindigkeit oder größerem Probenabstand wurden immer noch Probenoberflächen bis zu 50°C erreicht. Zu schnelles Behandeln oder zu große Abstände bewirken keine erfolgreiche Aktivierung. Der Plasmastrahl muss die Probe sichtbar berühren.

Der KinPen 11 [4] (Generatorfrequenz 1 MHz, Hersteller: Neoplas tools GmbH) hat eine Leistung von 10 W, als Prozessgas wird Argon verwendet, der Strahl ist ca. 15 mm lang und 1,5 mm breit und die Temperatur im Plasmastrahl beträgt weniger als 40°C. Die Messung der Substrattemperatur mit der gleichen Wärmebildkamera (Abstand Probe zur Düse 10 mm und stationäre Dauerbestrahlung von wenigen Minuten) zeigte einen Wert von maximal 30°C. Bei dynamischer zeilenweiser Plasmabehandlung wurde ein Wert von 25°C nicht überschritten.

Änderungen in der Oberflächenrauheit

Die Oberflächenrauheit wurde zerstörungsfrei mittels eines chromatischen Weißlichtsensors (Typ: MicroProf Multi-sensor, Hersteller, FRT GmbH) mit einer angegebene Messgenauigkeit von 10 nm bestimmt [5]. Die Rauheitsmessungen bei allen Proben, die mit dem Plasma-Beam behandelt wurden, zeigten eine Zunahme der maximalen Rauheit (R_{max}). Interessant ist dabei, dass größere mikroskalige Rauheitspeaks größer wurden und die kleineren Peaks auch an den Flanken der größeren Peaks abnahmen bzw. ganz verschwanden, was zu kleineren Mittenrauheiten R_a und kleineren Rautiefen R_z führte (siehe Bilder 1 und 2). Eine Oberflächenglättung durch eine Plasma-

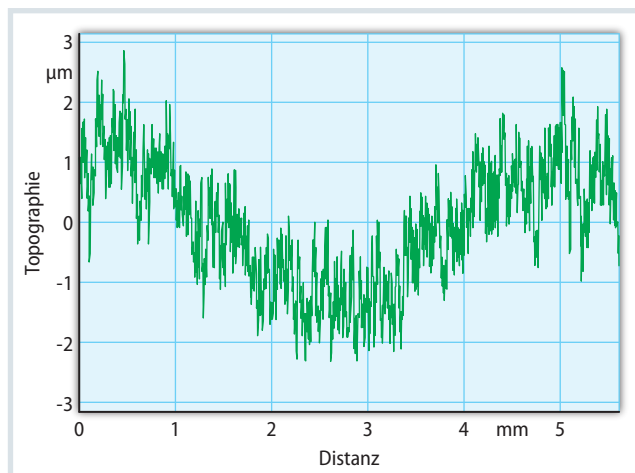


Bild 1. Höhenprofil einer unbehandelten PE-Probe mit folgenden Rauheitswerten: $R_a=0,41 \mu\text{m}$, $R_z = 2,6 \mu\text{m}$, $R_{max} = 4,8 \mu\text{m}$ Quelle: TH Lübeck; Grafik: © Hanser

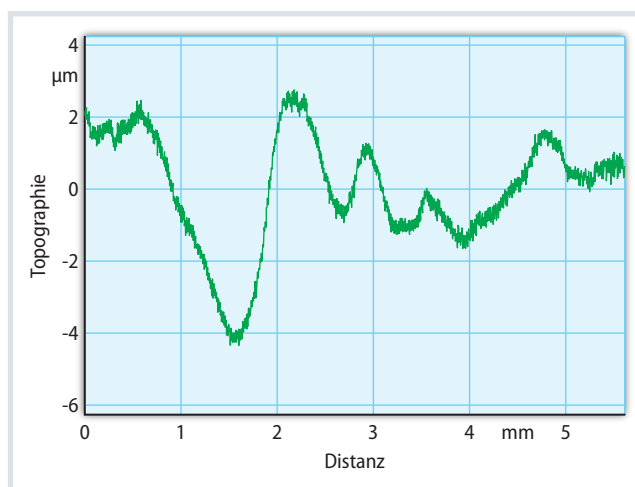


Bild 2. Höhenprofil einer mit dem Plasma-Beam behandelten PE-Probe mit folgenden Rauheitswerten: $R_a=0,29 \mu\text{m}$, $R_z = 1,6 \mu\text{m}$, $R_{max} = 6,3 \mu\text{m}$ Quelle: TH Lübeck; Grafik: © Hanser

behandlung beobachteten auch Nettesheim und Reichlmaier [11]. Eine Abnahme dieser kleineren Rauheiten erklärt auch den glasigen spiegelnden Schein der Oberflächen, der im Titelbild zu erkennen ist. Beim KinPen gab es keine Rauheitsänderungen.

Als Klebstoff wurde ein lösungsmittelfreier Zweikomponenten-Klebstoff auf Epoxydharzbasis (Uhu Plus Endfest 300, Hersteller Uhu GmbH & Co. KG) verwendet [6]. Im ausgehärteten Zustand wurde die Oberflächenenergie mit 45 mJ/m^2 (disperser Anteil 33 mJ/m^2 und polarer Anteil 12 mJ/m^2) bestimmt. Die Kontaktwinkel betragen für Wasser 65 Grad und für Diiodmethan 52 Grad. Laut Datenblatt erreicht der Klebstoff eine Festigkeit von 12 MPa (bei Raumtemperatur auf AlCu-Mg1-Prüfkörpern aufgetragen und auch bei Raumtemperatur ausgehärtet) [6]. Zusätzlich wurde ein Einkomponenten-Klebstoff auf Cyanacrylatbasis (Pattex Sekundenkleber Plastix Flüssig, Hersteller: Henkel AG & Co. KGaA) der mit einem Haftvermittler (Primer) angeboten wird,

verwendet [7]. Im ausgehärteten Zustand wurde die Oberflächenenergie mit 33 mJ/m^2 (disperser Anteil 33 mJ/m^2 und polarer Anteil 0 mJ/m^2) bestimmt. Die Kontaktwinkel betragen für Wasser 101 Grad und für Diiodmethan 52 Grad.

Änderungen der Oberflächenenergie und der Zugscherfestigkeit

Die Oberflächenenergien der Proben wurden vor und gleich nach der Plasma-behandlung bestimmt, die behandelten und unbehandelten Proben verklebt und dann mit der Zugprüfmaschine (Typ: Zwick/Roell Z200, Hersteller ZwickRoell GmbH & Co, KG) die Zugscherfestigkeiten bestimmt und die Mittelwerte gebildet. Der maximale Fehler bei den ermittelten Zugscherfestigkeiten ist kleiner 0,1 MPa.

Die Proben wurden vor dem Verkleben mit Alkohol gereinigt. Der jeweilige Klebstoff wurde immer bei Raumtemperatur aufgetragen und bei dieser Temperatur 24 Stunden ausgehärtet. In Bild 3 wird deutlich, dass die dispersen »

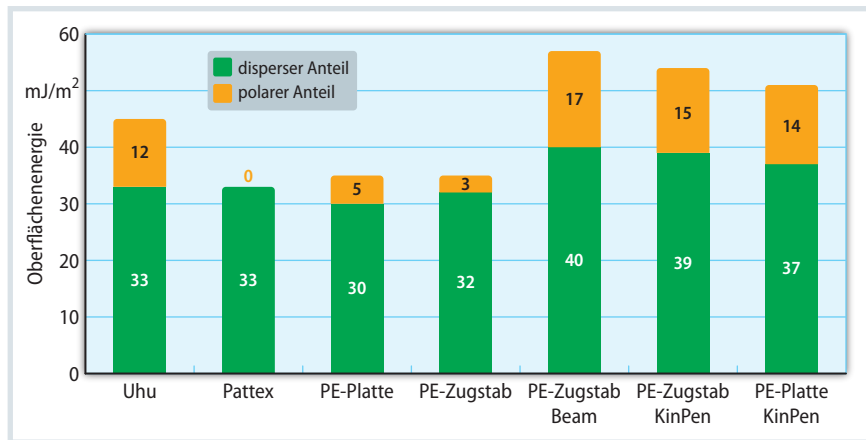


Bild 3. Oberflächenenergien der PE-Proben vor und nach der Plasmabehandlung sowie von ausgehärtetem Uhu und Pattex Quelle: TH Lübeck; Grafik: © Hanser

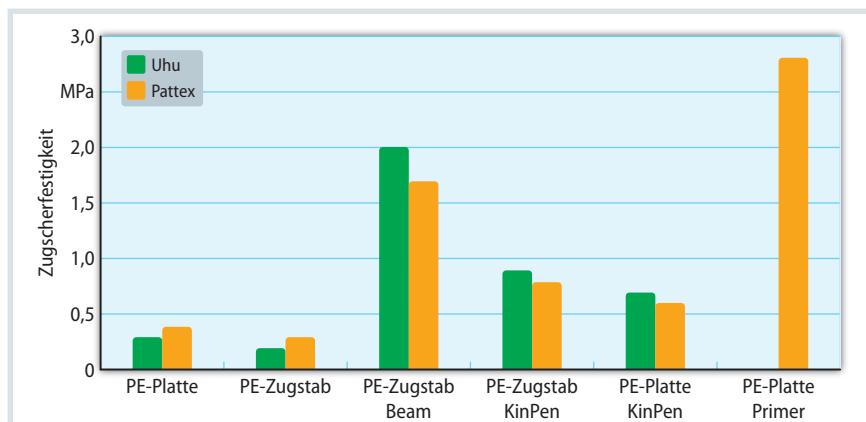


Bild 4. Zugscherfestigkeitswerte der verklebten PE-Proben vor und nach der Plasmabehandlung sowie die Verklebung von PE-Proben mit Pattex und Primeranwendung Quelle: TH Lübeck; Grafik: © Hanser

Oberflächenenergieanteile von PE und beiden Klebstoffen sich nur geringfügig unterscheiden. Nach der Plasmabehandlung erhöht sich der polare Oberflächenenergieanteil der PE-Proben und erreicht Werte in der Größenordnung des Klebstoffs Uhu. Interessant ist auch, dass sich beim PE kurz nach der Plasmabehandlung nicht nur der polare sondern auch der disperse Anteil erhöht. Die größten Änderungen erfolgen bei der Plasmabehandlung mit dem PlasmaBeam.

In **Bild 4** wird anhand der Zugscherfestigkeitswerte deutlich, dass die unbehandelten PE-Proben besser mit Pattex als mit Uhu verklebbar sind. Eine Erklärung wäre, dass hierbei die Oberflächenenergien dicht beieinander liegen und vor allem die Unterschiede im polaren Oberflächenenergieanteil gering sind. Uhu ist wesentlich polarer als PE und klebt schlechter. Die Platte scheint sich etwas besser verkleben zu lassen als der Zugprüfstab. Diese Unterschiede befinden sich im Fehlerbereich und sind eher kri-

tisch zu betrachten. Eine Plasmabehandlung verbessert die Klebbarkeit von PE mit beiden Klebstoffen. Die besten Werte werden bei Uhu und den Zugprüfstäben und der Plasmabehandlung mit dem PlasmaBeam erreicht. Die allerbesten Werte erreicht man allerdings bei der PE-Verklebung mit Pattex und der Primervorbehandlung. Beim Primerauftrag trübte sich die Oberfläche bei allen Proben allerdings leicht ein.

Erkenntnisse: Was die Klebbarkeit verbessert

Eine Plasmabehandlung kann eine Oberflächenrauheit, ein Oberflächenaufschmelzen und eine Oberflächenfunktionalisierung bewirken. Alle drei haben einen mehr oder weniger starken Einfluss auf die Klebbarkeit. Hinzu kommt, dass durch eine Atmosphärenplasmabehandlung auch eine Oberflächenreinigung erfolgt, was zu besseren Klebverbindungen führt. In dieser Arbeit wird deutlich, dass

bei geringem Energieeintrag (KinPen) kein Aufräuen und Aufschmelzen auftritt. Dennoch wird die Oberflächenenergie erhöht und die Klebbarkeit beim Polyethylen verbessert. Das ist plausibel mit dem Einbau von Sauerstoff in die Oberfläche und die dadurch entstehenden funktionellen Gruppen zu erklären [8], die den polaren Anteil der Gesamtoberflächenenergie erhöhen. Erfolgt zusätzlich ein höherer Energieeintrag wie beim PlasmaBeam, resultiert daraus ein Aufschmelzen der Oberfläche, die dann amorpher wird und die Klebbarkeit wird verbessert [11]. Das Atmosphärenplasma bewirkt dabei ein schnelles Aufheizen und Abkühlen [10] der teilkristallinen Polymere und führt zu einem thermisch induzierten Phasenübergang von kristallin zu amorph im Oberflächenbereich von einigen Mikrometern Tiefe [11]. Diese nun gestörte, mehr amorphe und lockere Oberflächenstruktur gestattet ein besseres Eindiffundieren des Klebstoffs, der damit eine stabile Verbindung von Klebstoff und Polymer bildet [11]. Wenn die Rauheit zusätzlich erhöht wird, führt das zu einer weiteren Verbesserung der Klebbarkeit. Dabei lieferten größere und glattere Peaks die besten Ergebnisse.

Der Klebstoff Uhu ist polar, sodass eine Plasmabehandlung der unpolaren Polyethylenoberflächen mit dem KinPen zu einer Funktionalisierung und somit zu einer Erhöhung des polaren Oberflächenenergieanteils führt und eine Verbesserung der Klebbarkeit bewirkt. Wenn, wie beim PlasmaBeam, ein Aufschmelzen im Oberflächenbereich hinzukommt, dann ist mit einer Klebverbesserung zu rechnen. Es kann auch geschlussfolgert werden, dass für eine gute Verklebung mit einem polaren Klebstoff wie Uhu ein hoher polarer Oberflächenenergieanteil der Klebpartner von Vorteil ist. So lieferte die PlasmaBeam-Behandlung die höchsten polaren Oberflächenenergiewerte und auch die besten Zugscherfestigkeitswerte.

Bei Polyethylen und Pattex, beide sind unpolar, stimmen die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie fast überein, so dass eine Verklebung mit Primerunterstützung oder mit einer Amorphisierung (PlasmaBeam) der Oberfläche am besten ist. Eine Plasmabehandlung, die lediglich eine Funktionalisierung (KinPen) und vorwiegend eine Erhöhung des polaren Anteils der Gesamtober-

flächenenergie bewirkt, führt trotzdem zu einer verbesserten Verklebung. Es ist generell ratsam, vor dem finalen Verkleben der Bauteile Oberflächenenergien zu bestimmen und ggf. Zugscherversuche an Proben durchzuführen, denn im Extremfall könnte eine unabgestimmte Probe-Klebstoffpaarung mit einer Plasmabehandlung eine Verschlechterung der Verklebung bewirken. Wenn man durch die Behandlung der Klebe-Grenzfläche keine Eigenschaftsänderung wie z.B. eine optische Eintrübung möchte, dann bietet sich die Funktionalisierung der Grenzflächen an, was bereits zu einer Verbesserung der Verklebung führt. Kommen ein Amorphisieren, Aufrauen und Anlösen durch Primer der Grenzflächen dazu, kann eine noch bessere Verklebung erwartet werden, jedoch ist davon auszugehen, dass Eigenschaftsveränderungen in der Grenzfläche auftreten.

Die Messung der Oberflächenenergien ist eine gute Methode zur ersten Einschätzung der Klebbarkeit. Entscheidend ist aber, dass die bestimmte Gesamtoberflächenenergie in den dispersen und

polaren Anteil unterschieden werden kann. Stimmen der disperse und polare Anteil von Polymer und Klebstoff überein, dann kann von einer guten Verklebung ausgegangen werden. Es zeigte sich aber auch, dass ein erzeugter etwas höherer polarer und disperser Anteil bei den zu verklebenden Proben im Vergleich zum Klebstoff noch bessere Zugscherfestigkeitswerte lieferte. Es wäre vorstellbar, dass durch dieses Überangebot bei den Proben alle polaren und dispersen Klebstoffanteile einen Bindungspartner auf der Probe finden.

Fazit

Die Oberflächenenergiebestimmung kann als eine hinreichende Prüfung angesehen werden, die aber nicht zwangsläufig zu den daraus gefolgerten besseren Verklebungen führen muss. Die Bestimmung ist aber für die Klebtechnik ein sehr guter Indikator. Diese Arbeit unterstützt das Modell einer Oberflächenamorphisierung durch eine Plasmabehandlung mittels erhöhtem Ener-

gieeintrag und Oberflächenaufschmelzung [11], macht aber deutlich, dass die Funktionalisierung [9], das Erzeugen von zusätzlichen Ladungsschwerpunkten im Grenzbereich, für eine gute Verklebung entscheidend ist. Die Grenzfläche, die in der Regel nur einige Atomlagen ausmacht, ist für eine optimale Haftung und Verklebung maßgeblich. ■

Die Autoren

Prof. Dr. Arne Bender ist Professor an der TH Lübeck im Fachbereich Maschinenbau.

Dipl.-Ing. Sabine Fricke ist wissenschaftliche Mitarbeiterin an der TH Lübeck

Lars Dethlefsen, B.Sc., war bis 2018 Maschinenbaustudent an der TH Lübeck.

Service

Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv