

Karl-Friedrich Berger,
Sandra Kiefer (Hrsg.)

JAHRBUCH 2022

Dichten. Kleben. Polymer.

Bild 1: Die Anforderungen an die Klebverbindungen einer Schloszdichtung von Kühllastern sind besonders hoch

(Bild: Pentas Moulding B.V.)



Kälte sicher hinter Schloss und Riegel

Dank Niederdruckplasma Polyethylen und thermoplastische Elastomere zuverlässig und dicht verkleben

AUTOMOTIVE – Elastomere Dichtungen mit thermoplastischen Materialien zu verkleben, ist generell anspruchsvoll. Ohne entsprechende Vorbehandlung lassen sich beide Klebpartner nur schlecht mit Klebstoffen benetzen und bieten kaum Verankerungsstellen für eine sichere Haftung. Ein speziell auf die Verbindung von TPE mit PE ausgelegter Niederdruckplasma-Prozess schafft beste Voraussetzungen, um die hohen Anforderungen an die Haftfestigkeit und Dichtheit einer verklebten Kühltransporter-Schloszdichtung zu erfüllen.

Mit dem Einzug synthetischer Polymere in die Technik sind auch die Herausforderungen an die moderne Verbindungstechnik gestiegen. Sind Kunststoffe im Spiel, so ist es häufig schwer, Komponenten und Materialien zuverlässig miteinander zu verkleben. Von Grund auf eher unpolar und mit einer geringen Oberflächenenergie ausgestattet, lassen sie sich nur unzureichend mit flüssigen Klebern benetzen und bieten den Klebstoffen wenig Ansatzpunkte, sich mit den Oberflächen dauerhaft zu



Von Julius Naß, B. Sc., Leiter Forschung & Entwicklung, plasma technology GmbH | www.plasmatechnology.de



Uwe Friedrich ², Senior Executive Sales, Pentas Moulding B.V. | www.pentas.nl

verankern. Hinzu kommen Verunreinigungen aus den Fertigungsprozessen, die einer Verklebung im Wege stehen. Es gilt also, die Benetzbarkeit von Polymerbauteilen zu erhöhen und funktionelle Molekülgruppen als spätere Verankerungsmöglichkeiten für die Klebstoffe zu schaffen. Anwender greifen dafür nicht selten zu Lösemitteln, um Oberflächen von niederenergetischen Rückständen zu befreien. Auch Plasma-, Flamm- oder Corona-Oberflächenbehandlungen sind zwischenzeitlich bekannte Methoden, um die Oberflächenenergie von Kunststoffen generell zu erhöhen. Steigt jedoch der Anspruch an die Klebstelle, wie im Fall einer TPE-PE-Schlossdichtung für Kühllastwagen, so stellt speziell die Niederdruckplasmatechnik ihr Können unter Beweis (**Bild 2**). Sie lässt sich exakt an Werkstoffe und dreidimensionale Geometrien anpassen und erlaubt damit auch bei komplizierten Bauteilen eine zuverlässige Oberflächenoptimierung. Denn in der Kältetechnik kann jeder Ausreißer zu einem Kälteverlust führen und birgt damit das Risiko einer unterbrochenen Kühlkette.

Theoretische Grundlagen

Benetzbarkeit und freie Oberflächenenergie sind essenziell

Eine notwendige, jedoch nicht alleinige Bedingung für eine fest haftende Verklebung ist die ausreichende Benetzbarkeit der Komponenten. Jedes System strebt einen Zustand möglichst geringer freier Energie an. Bei gegebenem Volumen verkleinern Flüssigkeiten daher ihre Kontaktflächen nach außen und ziehen sich entsprechend ihrer Oberflächenspannung zu möglichst kompakten Tropfen zusammen. Festkörper hingegen können ihre Oberflächen nicht minimieren. Sie reduzieren ihre freie Energie, indem sie mit verfügbaren Flüssigkeiten eine Grenzfläche bilden, diese also regelrecht anziehen. Festkörper mit höherer Oberflächenenergie lassen sich daher besser mit Flüssigkeiten benetzen als solche mit geringer freier Energie. Polyolefine, die größte Gruppe der Polymere, zu denen auch Polyethylen und manche TPE gehören, bieten hier besonders wenig Reserven. Klebstoffe bilden auf den energiearmen Kunststoffen keine homogene Schicht. Doch nicht allein die Benetzbarkeit ist Maß für eine hohe Oberflächenenergie. Auch die Zusammensetzung und Herkunft der intermolekularen Kräfte an den Kontaktflächen spielen dabei eine wichtige Rolle.

Die Stärke von Van-der-Waals- und Wasserstoffbrücken

Für die Oberflächenenergie eines Materials sind Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, also zwischenmolekulare Kräfte, verantwortlich. Diese Van-der-Waals-Kräfte sind physikalischer Natur und i.d.R. sehr viel schwächer als chemische Bindungen. Sie entstehen durch unterschiedliche Effekte und bilden sich daher verschieden stark aus. Differenziert wird zwischen Dipol-Dipol-Kräften, Debye-Wechselwirkungen und London-Kräften. Nach dem Modell von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble



Bild 2: Nach der Plasmabehandlung lässt sich die TPE-Dichtlippe zuverlässig mit dem PE-Gehäuse der Schlossdichtung verkleben

(Bild: Pentas Moulding B.V.)

setzen sich die freie Oberflächenenergie eines Festkörpers und die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit im Wesentlichen aus den London-Kräften, dem dispersen Anteil, und den Dipol-Dipol-Kräften, dem polaren Anteil, zusammen.

Disperse Wechselwirkungen beruhen auf temporären Schwankungen der Elektronendichte innerhalb eines Moleküls. Auf Seiten hoher Elektronendichte entstehen vorübergehend negative, bei geringer Elektronendichte positive Ladungen. Diese sporadisch auftretenden Pole sorgen für einen kurzfristigen, stetig wechselnden Zusammenhalt der Moleküle. Durch den ständigen Wechsel sind diese Kräfte eher schwach ausgeprägt und wenig beständig. Dipol-Dipol-Kräfte dagegen, also der polare Anteil der Oberflächenenergie, beruhen auf permanenten elektrischen Dipolmomenten von Molekülen und sind

vergleichsweise stabil. Eine Sonderform dieser Dipol-Dipol-Kräfte sind Wasserstoffbrücken. Sie leben von stark elektronegativen Atomen und bilden sich hauptsächlich bei Verbindungen von Wasserstoff mit Fluor-, Sauerstoff- oder Stickstoffatomen aus.

Das Kräfteverhältnis der Oberflächenenergie

Sind sowohl beim Substrat als auch beim Klebstoff die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie ähnlich verteilt und letztere ausreichend vertreten, so benetzt der Kleber die Oberflächen gleichmäßig und erreicht darüber hinaus seine größtmögliche Haftfestigkeit durch zwischenmolekulare Kräfte. Und genau hier setzt eine ausgefeilte Vorbehandlung mit Niederdruckplasma an. Denn im Gegensatz zu Metallen reicht es bei Polymeren nicht aus, die Oberflächen nur zu reinigen. Vielmehr ist es entscheidend, die Oberflächenenergie, insbesondere deren polaren Anteile, zu erhöhen.

Hohe Anforderungen an eine Klebverbindung

Mit eben dieser Herausforderung sah sich ein niederländischer Hersteller maßgeschneiderter Kunststoffprodukte konfrontiert. Für ein kundenspezifisches Produkt, die Schlossdichtung eines Kühllastwagens, wurde nach einer Verbesserung des Klebprozesses gesucht. Die Schlossdichtung besteht aus einem Polyethylen-Basisteil, das mit einer Dichtlippe aus thermoplastischem Elastomer verklebt wird. Die Anforderungen an die Dichtigkeit, und damit an die Klebverbindung zwischen PE und TPE, sind aufgrund des Einsatzbereiches sehr hoch. Die Verbindungsstelle wird im täglichen Einsatz mechanisch stark belastet und jede Leckage führt unweigerlich zu einem Kälteverlust. Bleibt dieser unentdeckt, so können Kühlketten unterbrochen werden und Lebensmittel oder andere empfindliche Produkte verderben.

Zuverlässigkeit im Mittelpunkt

Bisher durchliefen die Bauteile vor dem Verkleben einen manuellen Reinigungsprozess. Unterstützt durch Lösemittel säuberten Mitarbeiter die beiden Komponenten mit mechanischen Hilfsmitteln. Fertig verklebt und mit positivem Ergebnis geprüft waren die Schlossdichtungen frei für den Feldeinsatz. Im täglichen Gebrauch zeigten sich jedoch Ausreißer. Als Ursache der defekten Klebeflächen im Feld wurden zunächst nur Schwankungen beim manuellen Reinigen vermutet. Bei genaueren Untersuchungen der Oberflächen stellte man gemeinsam mit einem deutschen Partner aus der Niederdruckplasmatechnik fest, dass nicht allein Abweichungen im Reinigungsprozess verantwortlich waren. Trotz verbessertem Benetzungsverhalten fehlten weiterhin polare Anteile der Oberflächenenergie beider Komponenten und damit Bindungspartner für den Klebstoff. Ein speziell auf die Verbindung von TPE mit PE ausgelegter Niederdruckplasma-Prozess schafft nun Abhilfe.

Mit Niederdruckplasma erfolgreich vorbehandeln

Beide Komponenten der Schlossdichtung werden jetzt im Niederdruckplasma vorbehandelt. Das Plasma befreit in einem ersten Schritt die Oberflächen der Polymerteile von niederenergetischen Rückständen aus dem Fertigungsprozess, die als Trennschicht wirken. Dies können Formtrennmittel, Verarbeitungsmittel oder andere organische Verunreinigungen sein. Das im Vakuum erzeugte Plasma zählt zu den nichtthermischen Plasmen und erlaubt es daher, auch temperaturempfindliche Materialien und insbesondere Kunststoffe zu behandeln. Die durch das anstehende Vakuum sehr hohe Spaltgängigkeit von Niederdruckplasma ist dabei von großem Vorteil. Es dringt auch in kleinste Hohlräume ein und erreicht selbst bei Bauteilen mit komplizierter, dreidimensionaler Geometrie sämtliche Oberflächen. In einer zweiten Stufe des Behandlungsprozesses werden die Polymerbauteile dann aktiviert. Das Plasma

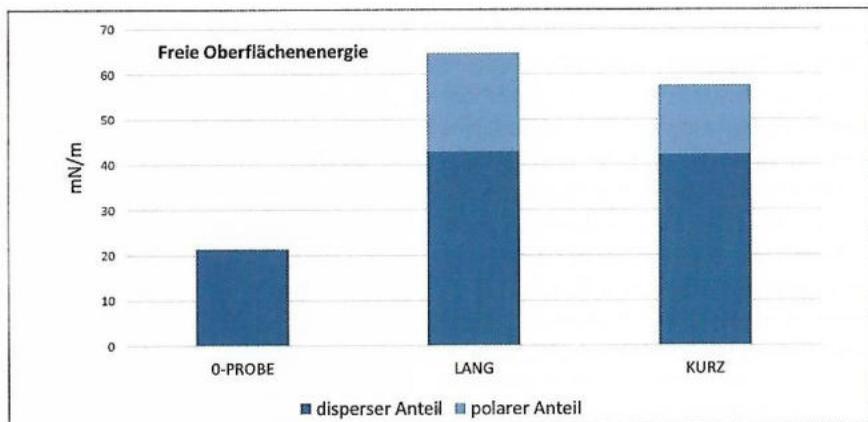


Bild 3: Nach der Plasmaaktivierung steigt der polare Anteil der Oberflächenenergie von Polyolefinen (Bild: Pentas Moulding B.V)

modifiziert dazu die obersten Moleküllagen der Kunststoffe. Dabei werden funktionelle Gruppen an den Oberflächen der Polymere erzeugt, die zu einer Erhöhung der Grenzflächenenergie und des polaren Anteils führen. Diese stehen nun den Klebstoffen als Bindungspartner zur Verfügung. Die dritte Stufe der Plasmabehandlung hatte man sich für den Fall vorbehalten, dass Reinigen und Aktivieren alleine nicht ausreichen. In diesem Fall wäre es möglich, einen umweltfreundlichen Plasmaprimer auf die Bauteile aufzutragen, der als Haftvermittler für den später aufzutragenen Kleber dient. Doch die Haftfestigkeit der Klebestelle an der Schlossdichtung war bereits nach den ersten beiden Stufen ausgezeichnet.

Geprüft und sicher verklebt

Als Basis für die Festlegung der Prozessparameter einer erfolgreichen Plasmavorbereitung der Schlossdichtung lagen Plasma-Erfahrungswerte zugrunde. Davon ausgehend waren schnell erste, positive Ergebnisse verfügbar. Die Klebstellen wurden während der Entwicklungsphase auf verschiedene Arten geprüft. Mit Zugversuchen simulierte man das Öffnen und Schließen der Kühlkastertüren und ermittelte damit die mechanische Belastbarkeit der Klebverbindung. Eine zusätzliche visuelle Kontrolle zeigte, wie gleichmäßig der Kleber an den Bauteilen haftete. Schlussendlich dienten Kontaktwinkelmessungen mit unterschiedlichen Referenzflüssigkeiten dazu, die Oberflächenenergie, ihre dispersen und polaren Anteile und die Benetzbarkeit der Bauteile zu ermitteln. Die Aufteilung der Oberflächenspannungen von Referenzflüssigkeiten in dispers und polar ist bekannt und erlaubt daher Rückschlüsse auf die getesteten Festkörper.

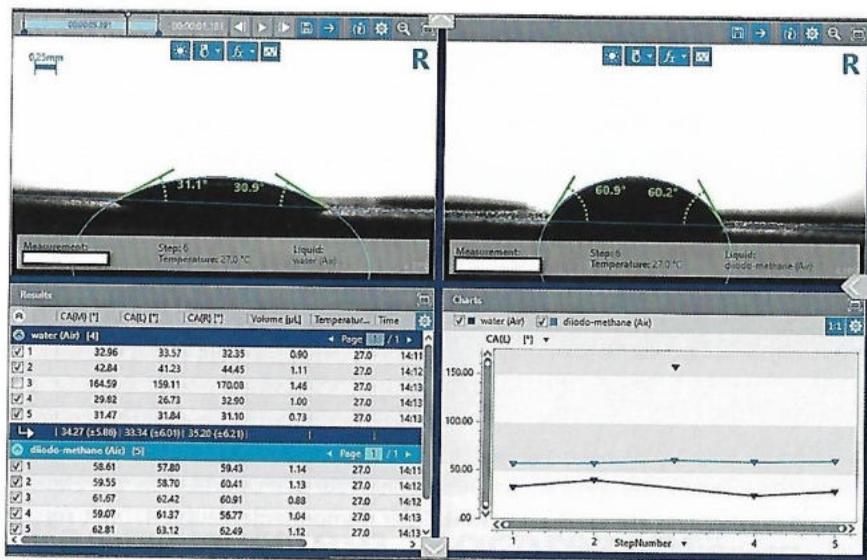


Bild 4: Der Kontaktwinkel ist ein Maß für die Benetzbarkeit eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit (Bild: Plasma Technology GmbH)

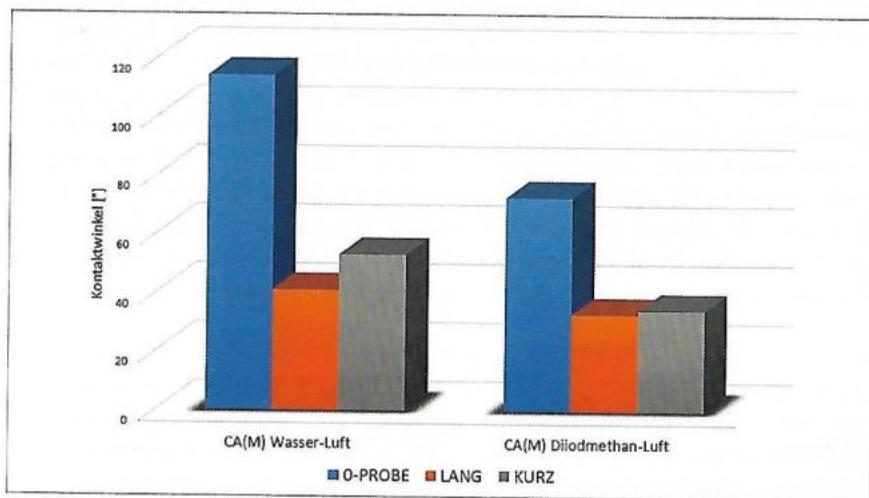


Bild 5: Die Messung der Kontaktwinkel von bekannten Flüssigkeiten auf den Polymeroberflächen gibt Aufschluss über die Benetzbarkeit und die polaren Anteile der Oberflächenenergie (Bild: Pentas Moulding B.V.)



Bild 6: Blick in die Plasmaanlagen: Die Plasmavorbereitung der Komponenten gewährleistet zuverlässige Klebhaftung

(Bild: Plasma Technology GmbH)

Kontaktwinkel und Oberflächenenergie zeigen den Erfolg

So konnte mit der Plasmaaktivierung die freie Oberflächenenergie der Bauteile verdreifacht und der polare Anteil von ehemals null auf ein Drittel der freien Energie erhöht werden (**Bild 3**). Die vor der Plasmabehandlung nicht benetzbaren Oberflächen bildeten ursprünglich mit Wasser einen Kontaktwinkel von 115° und mit Diiodmethan einen Winkel von knapp 73° (**Bilder 4 und 5**). Generell gelten Festkörper bei einem Kontaktwinkel

zwischen 0° und 90° als benetzbar, über 90° als nicht benetzbar. Je größer also der Winkel, desto schlechter spreiten die Flüssigkeiten auf den Oberflächen. Die Plasmabehandlung verbesserte die Kontaktwinkel der Komponenten auf $< 41^\circ$ mit Wasser und $< 53^\circ$ mit Diiodmethan.

In idealer Taktzeit verkleben

Nach ersten Erfolgen mit den plasmabehandelten Bauteilen wurden in einem nächsten Entwicklungsschritt die Prozessparameter und Durchlaufzeiten in Angriff genommen. Es galt, die Taktzeiten im Niederdruckplasma zu verkürzen, um sie an bestehende Fertigungsprozesse anzupassen und trotzdem eine zuverlässige Haftfestigkeit der verklebten Komponenten zu gewährleisten. Der Kleber wird automatisiert auf das Basisteil aufgetragen. Dieser Arbeitsschritt gibt demnach im Gesamtprozess die optimale Taktzeit vor. Die Behandlungsdauer im Plasma konnte dank der großen Erfahrungen in nur wenigen Schritten verkürzt und die Parameter entsprechend überarbeitet. Wo vorher die Roboter auf manuell gereinigte Basisteile warten mussten, läuft nun die Plasmavorbereitung Hand in Hand mit dem Klebprozess.

Fazit

Das Projekt der Kühllastwagen-Schlossdichtung (**Bild 6**) zeigt anschaulich, dass sich auch kritische Polymerbauteile nach einer Oberflächenmodifikation im Niederdruckplasma sicher und fest verkleben lassen. Der umweltschonende Prozess reinigt und aktiviert Kunststoffoberflächen und sorgt nicht nur für eine bessere Benetzbarkeit der Bauteile, sondern schafft darüber hinaus auch Verankerungspunkte für die Klebstoffe. Die derart vorbereiteten Klebstellen haften fest und sind mechanisch hoch belastbar. Selbst Kälte bleibt so sicher hinter Schloss und Riegel.