

Plasmaprimer

Funktionelle Schichten zur Haftverbesserung

Joachim Janssens, Johannes Messelhäuser, Jörg Eisenlohr

Farben sind ein herausragendes Merkmal im Produktdesign. Ihre Haftung auf dem Werkstück auch unter widrigsten Bedingungen über den gesamten Lebenszyklus ist daher eine wesentliche Spezifikation, erfüllt sie doch nicht nur den gewünschten optischen Eindruck sondern schützt auch wirksam vor Korrosion. Der Einsatz von leichten Materialien erfordert oft Klebeverbindungen. Dabei tritt meist das Problem auf, daß stark unterschiedliche Werkstoffe miteinander verklebt werden müssen und der Kleber auf beiden haften muss. Hier spielt vor allem der Aspekt der Sicherheit eine bedeutende Rolle.

Konventionell werden diese Probleme mit dem Auftrag von Haftvermittlern (Primern) auf nasschemischer Basis gelöst. Diese Primer sind sowohl ökologisch als auch wirtschaftlich nicht unproblematisch. In Tab. 1 sind einige Inhaltstoffe handelsüblicher Primer aufgeführt. Ihnen ist gemeinsam, daß sie toxisch, leicht entzündlich und wassergefährdend sind. Dies zwingt neben dem Aufwand für die Sicherheit am Arbeitsplatz während der Verarbeitung auch zu zusätzlichen kostenintensiven Techniken sowohl bei der Abluftreinigung als auch bei der Entsorgung.

Die Feinstreinigung und in Verbindung mit Kunststoffoberflächen reicht die Aktivierung im Plasma oft aus, um eine stabile Lackhaftung oder Klebeverbindungen zu erzielen [1,2]. Bei einer Oberflächenspannung im Bereich von 50 mN/m benetzen Kleber oder (wasserbasierte) Lacke die Oberfläche des Werkstücks und können verfließen. Dies ist eine notwendige Voraussetzung für eine gute Haftung aber leider oft keine hinreichende [2]. Dieses Problem kann in Grenzen überwunden werden, indem die Prozessgase, die bei der einfachen Aktivierung Luft oder Sauerstoff sind, durch andere Gase wie NH_3 , SO_2 , Freon etc. ersetzt oder kombiniert werden.

Die Beschichtung des Werkstückes



ABBILDUNG 1: Benetzung von gefülltem Polypropylen nach der Plasmaaktivierung. Der mittlere Teil war während der Aktivierung abgedeckt und wird daher nicht von Wasser benetzt.

erweitert die Möglichkeiten der Anpassung der Oberflächeneigenschaften an den Lack oder Kleber, denn die Reaktionsfreudigkeit des Materials des Werkstückes spielt nur noch eine untergeordnete Rolle, wenn zuvor eine Feinstreinigung erfolgt, was bei Plasmaprozessen ein inhärenter Prozessschritt ist (Abb. 1). Da nach der Feinstreinigung eine nackte Oberfläche ohne natürliche Adhäsionsschicht vorliegt, führt ihre Belegung mit hochreaktiven, im Plasma generierten Spezies zu einer gleichmäßigen und extrem gut haftenden Primerschicht, da unter diesen Umständen auch chemische Bindungen selbst im Falle von metallischen Oberflächen möglich sind. Die Schichten liegen Bereichen von einigen 100 nm und bilden die Oberfläche originalgetreu ab. Dies bedeutet, dass der Konstrukteur der

Werkstücke keine Aufmaße durch die Primerschicht berücksichtigen muß. Die Haftung des Lackes oder Klebers auf dem Primer hängt von einer Reihe von Parametern wie Rauheit, Porösität und die Grenzflächenpotentiale ab. Ob tatsächlich chemische Bindungen zwischen Primer und Lack/Kleber, wie sie in [1] diskutiert werden, zur Haftung beitragen oder gar alleine dafür verantwortlich sind, sei einmal dahingestellt. Sicher spielen aber van der Waals Wechselwirkungen eine Rolle. Durch den sehr geringen Stoffeinsatz ist die Beschichtung im (Niederdruck-)Plasma eine wirtschaftliche und umweltfreundliche Technik [3].

In diesem Beitrag stellen wir einen Plasmaprimer mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Precursor vor.

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Ersatz von lösemittelhaltigen Lacken oder Haftvermittlern sind zum Teil neuartige Fertigungsverfahren notwendig. Die plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung ermöglicht es, die Oberfläche von Bauteilen je nach Bedarf zu verändern, wobei das

Verfahren die Chance birgt, Verbesserungen in der Haftung, der Handhabung und der Umweltverträglichkeit zu schaffen. In diesem Beitrag wird ein dem entsprechendes Verfahren und die Aussicht von Weiterentwicklungen vorgestellt.



ABBILDUNG 2: Industrielle Plasmabeschichtungsanlage PlasmaActivate 1000. Die Warenkörbe werden in die Aufnahme des ausziehbaren Drehmechanismus geschoben.

Plasmaprimer

Auf dem Gebiet der plasmaunterstützten Gasphasenabscheidung erweist sich diese Verbindung seit geraumer Zeit als vielseitig einsetzbar. Das hier vorgestellte Beschichtungsverfahren zur Herstellung einer haftvermittelnden dünnen Beschichtung von den Autoren auch Plasmaprimer genannt findet im Niederdruck in einem Bereich von 10^{-1} mbar statt. Dadurch lässt sich der Precursorverbrauch deutlich einschränken und ein optimales Verbrauchs-/Anlagenkostenverhältnis [3] erzielen. Zudem findet der Prozess dadurch in einem von der Umwelt abgeschotteten Behältnis statt, so dass inhärent für sichere Arbeitsbedingungen gesorgt ist und keine kundenseitigen Sicherheitsvorkehrungen notwendig sind.

SUMMARY

Plasmaprimer – functional coatings for adhesion improvement

When replacing solvent based paint or adhesion promoter partly new production processes are necessary. Plasma enhanced chemical vapor deposition offers to change the surface characteristics of parts according to the necessities of the following application. At the same time improvements in adhesion, in handling and environmental compatibility can be achieved. In this article an according production method is described and perspectives of new developments are shown.

Um die maximal mögliche Ausbringung zu erzielen, ist der Prozess als Schüttgutbehandlung realisiert. Dadurch kann auf manuelles Einlegen der Einzelteile bzw. auf ein automatisches Sortiersystem und anschließendes Aufbringen eines nass-chemischen Primers, ob mittels Lackieranlage oder gar händisch, verzichtet werden. Die Teile werden einfach z. B. in den in der Fertigung bereits integrierten Waschkörben in die Niederdruckplasmaanlage geladen, deren Tür geschlossen und der Prozess mittels Knopfdruck automatisch gestartet. Abb. 2 zeigt die hier beschriebene Plasmaanlage [Abb.1]. Mit Erreichen des Basisdrucks wird nun der erste von drei Prozessschritten eingeleitet. Da für gewöhnlich in der industriellen Praxis nach einer nasschemischen Reinigung das Gros der verbliebenen Verunreinigungen auf einer Metalloberfläche eines Werkstücks aus Kohlenwasserstoffen bestehen (z. B. Öle) sorgen diese auch hier in unserem Beispiel für eine niedrige Oberflächenenergie von ca. mit einem dispersen

Anteil von fast 100%. Unter anderem verursachen diese feinsten nicht sichtbaren Verunreinigungen eine schlechte Haftung. Deshalb hat der erste Prozessschritt die Aufgabe eine Feinstreinigung durchzuführen. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Restschmutzes wird hier Sauerstoff als Prozessgas gewählt. Die reaktiven Spezies des gasförmigen Sauerstoffs in der Plasmaphase brechen auch mit Hilfe der im Plasma vorhandenen UV-Strahlung die molekularen Verbindungen der Verunreinigungen auf, führen diese in die Gasphase über und die Produkte dieser Abbauprozesse werden durch das Pumpensystem der Anlage abgepumpt. Nach einer kurzen Feinstreinigung weist die Oberflächenenergie ausreichende mit einem polaren Anteil von mittlerweile fast auf, womit die Bauteiloberfläche für den folgenden zweiten, den eigentlichen Plasmaprimerbeschichtungsvorgang, optimal vorbereitet ist.

Hierzu wird der Precursor, das im Handel erhältliche flüssige HMDSO, im

Inhaltsstoff	Kommentar/Gefahrensatz
n-Heptan	– leicht entflammbar/H225 – kann tödlich sein/H304 – sehr giftig für Wasserorganismen/H400 – langzeitige Wirkung/H410
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	– giftig beim Verschlucken/H301 – schwere Hautverletzungen, Augenschäden/H314 – langfristig schädlich für Wasserorganismen/H412
Ethylacetat	– leicht entflammbar/H225 – verursacht schwere Augenreizung/H319 – kann Schläfrigkeit, Benommenheit verursachen/H336
Trichlorcyanursäure	– Brand verstärkend/H272 – verursacht schwere Augenreizung/H319 – kann Atemwege reizen/H335 – sehr giftig für Wasserorganismen/H400 – langzeitige Wirkung/H410
Methylisobutylketon	– entflammbar/H225 – gesundheitsschädlich beim Einatmen/H332 – verursacht schwere Augenreizung/H319 – kann Atemwege reizen/H335
Xylol (Isomeregemisch)	– entzündbar/H226 – gesundheitsschädlich Hautkontakt oder Einatmen/H312 + H332 – verursacht Hautreizungen/H315 – verursacht schwere Augenreizung/H319 – kann Atemwege reizen/H335 – kann bei längerer oder wiederholter Exposition Organe schädigen/H373 – kann tödlich sein/H304
Phenol	– giftig beim Verschlucken und Inhalieren/H301+H331 – schwere Hautverletzungen, Augenschäden/H314 – Keimzellenmutagenität/H341 – kann bei längerer oder wiederholter Exposition Organe schädigen/H373

TABELLE 1: Einige Inhaltsstoffe in Primern und ihre Eigenschaften (entnommen aus Sicherheitsdatenblättern).

Vakuum verdampft, mit dem zweiten Prozessgas Sauerstoff vermischt und dieses Gasgemisch in den Behandlungsraum eingeleitet. Nach Wiederherstellung eines Plasmaregimes sind zwei Vorgänge auf molekularer Ebene entscheidend. Zum einen die Fragmentierung der HMDSO Moleküle im gasförmigen Plasma und zum anderen die Kondensation und Polymerisation der HMDSO-Fragmente auf der Metalloberfläche und der sich bildenden dünnen Plasmaprimererschicht. Durch die geeignete Wahl weniger Prozessparameter wie Prozessgasmischungsverhältnis, des Prozessdrucks sowie der in die Plasmaphase eingekoppelten Leistung läßt sich nun eine Beschichtung auf der Bauteiloberfläche erzeugen, die unter anderem von hydrophob bis hydrophil, von glatt bis rau und auf die gewünschte chemische Zusammensetzung einstellbar ist. Im Falle eines silikonhaltigen Zweikomponentenklebesystems wird die Plasmaprimerbeschichtung auf ein Polymer eingestellt das überwiegend glasartige also SiO_x Bestandteile aufweist. Dies bewirkt eine physikalisch und chemisch kompatible Oberfläche für das Klebesystem. Physikalisch gesehen sorgt die Rauheit der polymeren glasartigen Dünnschicht für Verankerungs- und Klammerungsstellen. Auf die chemische Kompatibilität im Sinne möglicher chemischer Bindungen soll hier aufgrund fehlender theoretischer und praktischer Argumente, die für eine chemische Bindung sprechen, nicht weiter eingegangen werden. Derzeitige empirische Untersuchungen können sich ergebende chemische Bindungen weder ausschließen noch bestätigen. Betrachtet man die Zusammensetzung der Fügepartner ist eine Übereinstimmung der Bestandteile jedoch förderlich. Dies kann allerdings auch Gründe haben die nicht mit chemischen Bindungen verknüpfbar sind. Die nun gemessene Oberflächenenergie ist nun ca. mit einem polaren Anteil von . Diese hat sich also im Vergleich zum Reinigungsschritt kaum verändert wohingegen die Haftung des Klebesystems gemessen am Flächenanteil von Kohäsionsbruchstellen auf der Bauteiloberfläche schon um fast verbessert wurde.

Im dritten Behandlungsschritt wird die Oberfläche wiederum einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Da bei der

Beschichtung im 2. Schritt ein gewisser Anteil an Kohlenwasserstoffen ins Polymer eingebunden wird und diese die Benetzbarkeit vermindern, soll dieser Anteil noch verringert werden. Durch die reaktiven Spezies des Sauerstoffplasmas werden auch mit Hilfe der UV-Strahlung des Plasmas die entsprechenden Verbindungen aufgebrochen und zu flüchtigen Verbindungen umgesetzt. Bei diesem Prozess wird zu einem gewissen Teil Sauerstoff an den entstehenden Fehlstellen ans Polymer gebunden. Die dabei entstehenden Verbindungen sind ebenfalls polar was wiederum für eine bessere Benetzbarkeit sorgt. Dies wird durch eine Oberflächenenergie von mit einem polaren Anteil von ca. bestätigt.

Nach den beschriebenen Prozessschritten können die Bauteile direkt verklebt werden. Während bei naßchemischen Primersystemen eine Kontrolle des Klebeergebnisses aufgrund der Aushärtezeit erst nach einem Tag durchgeführt werden kann, kann mit dem hier vorgestellten „trockenen“ Primersystem das Klebeergebnis schon nach wenigen Stunden überprüft werden. Selbstverständlich wird hierbei ein Kohäsionsbruch erzielt wie in **Abb. 3** exemplarisch veranschaulicht (**Abb. 2**). Zudem ist die Ausschußrate im Vergleich zu handelsüblichen Primerprodukten verringert.

Der hohen Nachfrage bzgl. Primersystemen zur Direktapplikation von Elastomeren wird von den Autoren Rechnung getragen und das vorgestellte Beschichtungssystem wird derzeit für diese Zwecke weiterentwickelt. **Abb. 4** veranschaulicht (**Abb. 3**) die bisherigen Ergebnisse im Allgemeinen. Vielversprechende Ergebnisse die beim Zugversuch zu Elastomerbruch und nicht zu Adhäsionsbruch führen,

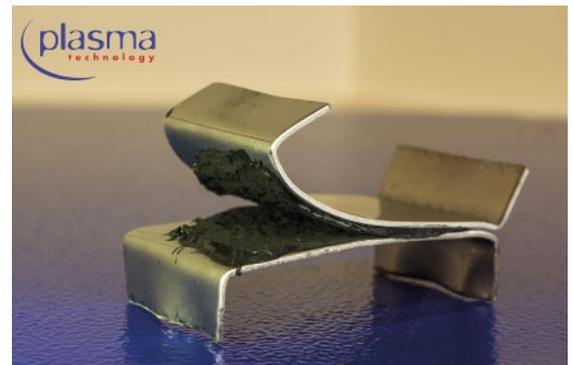


ABBILDUNG 3: Kohäsionsbruch einer Verklebung mit Plasmaprimer beschichteter Metallteile.

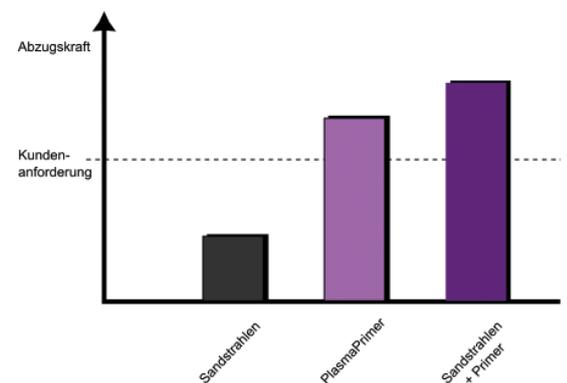


ABBILDUNG 4: Vergleich der Abzugskraft bei verschiedenen Oberflächenmodifikationen.

so z. B. bei der Applikation von EPDM auf Metall oder Silikon auf Metall, würdigen die bisherigen Anstrengungen. Weitere Plasmaprimer-systeme sind Gegenstand unserer derzeitigen Entwicklungen und sorgen z. B. für Haftung von Lacksystemen auf Metalloberflächen.

- [1] U. Spöhr: ViP 27 (2015) 2, 16
- [2] J. Messelhäuser: Oberflächen Polysurfaces 53 (2012) 3, 6-12
- [3] C. Oehr: ViP 22 (2010) 1, 6-13

AUTOREN

Dipl.-Phys. Joachim Janssens studierte Physik in Tübingen und ist seit 2012 Mitarbeiter bei der plasma technology GmbH im Bereich Prozessentwicklung und Vertrieb.



Dr. Johannes Messelhäuser promovierte im Bereich Chemie und ist seit 2015 Mitarbeiter der plasma technology GmbH im Bereich Prozessentwicklung und Vertrieb.

Dipl.-Ing. Jörg Eisenlohr studierte Mikroelektronik in Esslingen und ist Gründer und Geschäftsführer der plasma technology GmbH.

Dipl.-Phys. Joachim Janssens, plasma technology GmbH, Marie-Curie-Straße 8, D-71083 Herrenberg-Gültstein, www.plasmatechnology.de