

Manfred Rasche

### **Einsatzmöglichkeiten der Niederdruckplasmatechnologie zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften von Kunststoffteilen für den Kfz-Bau**

Die Bearbeitung von Oberflächen im Niederdruckplasma (Ndp) ist in der Leiterplattentechnologie ein seit Jahren weit verbreitetes Verfahren (1). Diese Technologie kann somit als erprobt bezeichnet werden.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Ndp-Technologie ist die Modifizierung von Kunststoffoberflächen. Diese können so verändert werden, daß bei schlecht klebgeeigneten Oberflächen eine Verbesserung der Adhäsionseigenschaften eintritt.

Der Verbesserung der Adhäsionseigenschaften von Kunststoffen durch eine Ndp-Vorbehandlung dürfte in der Zukunft eine steigende Bedeutung zukommen, da unbehandelt viele Kunststoffe wie die preiswerten Kunststoffe Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) nur mit unbefriedigenden Ergebnissen geklebt werden können. So sind die erwähnten Werkstoffe nur schwer zu kaschieren und eignen sich somit nicht zum sichtbaren Einsatz im Fahrzeuginnenraum, beispielsweise als Türverkleidungen, Konsolen etc.

Auch das als antiadhäsiv bekannte Polytetrafluorethylen (PTFE) kann durch eine Ndp-Behandlung oberflächlich so verändert werden, daß hochfeste Klebverbindungen möglich sind.

Ähnlich wie die Klebbarkeit läßt sich auch die Lackierbarkeit dieser Kunststoffe durch eine Ndp-Behandlung verbessern. Von einem japanischen Automobilhersteller werden großtechnisch Stoßfänger aus PP zum Lackieren vorbehandelt (2).

### **Niederdruckplasmabehandlung**

Die Niederdruckplasmatechnologie wird häufig auch als Plasmatechnologie bezeichnet. Dies ist zwar richtig, da mit einem Plasma gearbeitet wird, es sollte jedoch lieber genauer von einer Niederdruckplasma (Ndp)-Technologie gesprochen werden. Zwischen einem bei Normalatmosphäre erzeugtem Plasma und dem Niederdruckplasma bestehen erhebliche Unterschiede.

Ein Plasma ist ein elektrisch leitendes Gas bestehend aus:

- positiven Ladungsträgern (positiven Ionen),
- negativen Ladungsträgern (freien Elektronen),
- elektrisch neutralen Atomen,
- elektrisch neutralen Molekülen,
- und Photonen

die in ständiger Wechselwirkung untereinander stehen:

- Anregung
- Ionisation
- Dissoziation
- Rekombination
- Frei-Frei-Übergänge
- Strahlungsemission: intensive elektromagnetische Strahlung (vom infraroten über den sichtbaren, bis zum ultravioletten Bereich).

Die Plasmateilchen reagieren nicht nur untereinander sondern auch mit den Oberflächen, die im Plasma exponiert sind. Dabei kommt es zu folgenden Wirkungsmechanismen:

- Reinigung der Oberflächen
- Entfernen der für eine Klebverbindung ungeeigneten "weak-boundary-layer" von der Oberfläche,
- Degradation der Polymerketten,
- Werkstoffabtrag von der Oberfläche,
- höherer Vernetzungsgrad in den äußeren Bereichen des Kunststoffteiles,
- Bildung von Radikalen an der Oberfläche,
- Oxidation der Oberfläche,
- Änderung der Taktizität der Polymerkette
- und zur Bildung von Elektreten.

Die Summe dieser Vorgänge führt zu den verbesserten Adhäsionseigenschaften der Oberflächen.

#### **Aufbau einer Niederdruckplasmaanlage**

In Abb. 1 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 einzuleiten. Das Vakuum in der Kammer wird im allgemeinen mit einer Drehschieberpumpe mit konstantem Fördervolumen erzeugt. Eine elektrische Schaltung erzeugt einen hochfrequenten Wechselstrom, der Hochfrequenzelektroden zugeleitet wird. Zwischen den Elektroden entsteht ein Wechselfeld. Die Anordnung der Elektroden kann je nach NdP-Anlage unterschiedlich sein. Bei der gezeigten Anlage sind sie als Halbschalen außen um die Kammer herum angeordnet. Bei automatischem Betrieb schaltet eine Uhr am Ende der vorgewählten Behandlungszeit die Hochfrequenz ab, das Plasma erlischt.

#### **Ablauf einer Niederdruckplasmabehandlung**

Die zu behandelnden Teile werden in die Plasmakammer eingebracht. Größere Teile lagert man zweckmäßigerweise in entsprechenden Vorrichtungen, um zu vermeiden, daß die Teile aneinander anliegen und somit in den Berührungsbereichen nicht oder nur ungenügend behandelt werden. Kleinere Teile lassen sich auch als Schüttgut einbringen. Die Teile werden in diesem Fall in eine Trommel eingegeben. Die Trommel dreht sich während der Behandlung. Dies führt dazu, daß die Teile von allen Seiten für das Plasma zugänglich sind. Die gleichzeitig erfolgende Umwälzung der Teile in der Plasmakammer gleicht Ungleichmäßig-

keiten des Plasmas aus und führt somit zu einer gleichmäßigen Behandlung aller Teile.

Die Plasmakammer wird nach dem Einbringen der Teile verschlossen und evakuiert. Wenn der minimale Druck erreicht ist, erfolgt bei weiterhin laufender Vakuumpumpe die Einleitung des Prozeßgases. Es wird ein derart hoher Gaszufluß eingestellt, daß der gewünschte Arbeitsdruck erreicht wird. Das abgepumpte Gas enthält Reaktionsprodukte von der Oberfläche. Es wird über einen Filter der Atmosphäre zugeleitet. Es fallen nur geringe Abgasmengen an. Bei einem Kammervolumen von ca. 8 Litern werden pro Stunde etwa 10 bis 20 Liter Plasmagas benötigt. Die Zusammensetzung des abgeführten Gases bedarf noch näherer Untersuchungen. Toxische Stoffe dürften in größerem Umfang jedoch nicht auftreten, da das Gas hauptsächlich aus Reaktionsprodukten zwischen dem Plasmagas (Sauerstoff, Argon) und den Kunststoffen (Kohlenstoff, Wasserstoff) besteht. Das Verfahren ist somit umweltfreundlicher als andere Vorbehandlungen.

Beim Einschalten der Hochfrequenz entsteht durch Stoßionisation des Plasmagases das Plasma. Nach dem Ende der vorgegebenen Behandlungszeit wird die Hochfrequenz wieder abgeschaltet. Jetzt können die behandelten Teile entnommen werden.

#### Einflußfaktoren auf das Ergebnis einer Ndp-Behandlung

Ausgehend vom zu behandelnden Werkstoff und vom Aufbau einer Ndp-Anlage ergeben sich folgende Einflußparameter auf die erreichbare Klebfestigkeit:

- zu behandelnde Oberfläche
  - Werkstoff
  - Additive
  - Werkstoffzustand (Abkühlung)
  - diffusible Bestandteile
- Behandlungszeit
- Gasart
- Gasdurchsatz
- Plasmaleistung
- Erregerfrequenz
- Druck in der Plasmakammer
- Liegezeiteinfluß

Zusätzlich zu diesen Parametern ist eine Beeinflussung der Vorbehandlung durch die Beladung der Kammer möglich. Bei falscher Beladung können abgeschattete Bereiche entstehen, in denen sich das Plasma nicht voll ausbilden kann. Durch eine entsprechende Anordnung der Gasein- und Austrittöffnungen lassen sich die abgeschatteten Bereiche vermindern (2). Weiterhin ist zu beachten, daß es gegebenenfalls in den Randbereichen der Kammer zu einer schlechteren Behandlung kommen kann.

Selbstverständlich beeinflußt auch die Probengeometrie und die Prüftechnik die erreichbare Haftfestigkeit.

Einige der aufgeführten Faktoren werden im Folgenden näher betrachtet.

### **Werkstoffabtrag**

Dem Werkstoffabtrag von der Oberfläche kann bei der Vorbehandlung von Kunststoffteilen eine besondere Bedeutung zukommen, da Kunststoffteile vielfach einen inhomogenen Aufbau aufweisen. Für spritzgegossene Polyoxymethylenanteile konnte gezeigt werden, daß gerade in den äußeren Bereichen der Teile, in denen Klebflächenbehandlungen wirksam werden, Inhomogenitäten vorhanden sind, die sich auf die Klebfestigkeit auswirken dürften (3).

Die Ndp-Behandlung kann zu einem Werkstoffabtrag von der Oberfläche führen. Beim Behandeln von POM im Sauerstoffplasma nahm der Abtrag linear mit der Behandlungszeit zu. Nach 30 Minuten Ndp-Behandlung, der für die maximale Klebfestigkeit notwendigen Behandlungsdauer, sind 7 µm abgetragen. Bei anderen Werkstoffen, wie z.B. PE konnte jedoch kein Abtrag festgestellt werden.

### **Einfluß der Behandlungsdauer**

In Abb. 2 ist die Klebfestigkeit von PP-Stahl-Klebverbindungen mit Epoxidharz nach einer Behandlung des PP im Sauerstoffplasma dargestellt. Die Klebfestigkeit erreicht bereits nach 6 Sekunden Behandlungsdauer, der kürzesten an der verwendeten Anlage einstellbaren Behandlungszeit, ihr Maximum. Durch längere Behandlungen bis zu 30 Minuten kann die Festigkeit nicht mehr gesteigert werden. Es ist allerdings noch eine Änderung im Bruchverhalten der Proben festzustellen. Während die Verklebungen an behandelten PP-Teilen mit kürzerer Behandlungszeit bei der Prüfung adhäsiv oder in der Oberfläche des PP-Teiles versagten, kam es nach einer längeren Behandlung zum Abbrechen der PP-Teile am Überlappungsende.

Damit ist die maximal mögliche Klebfestigkeit erreicht. Die Ndp-Behandlung ist somit anderen Vorbehandlungen, wie dem Beizen in Chromschwefelsäure, ebenbürtig.

Die Oberfläche der PP-Teile wird bei kurzzeitiger Ndp-Behandlung in ihrer Topographie nicht verändert. Dies konnte durch Oberflächenuntersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) festgestellt werden (3). Hieraus ergibt sich, daß bei PP zur Erzielung guter Klebfestigkeiten im Zugscherversuch keine Aufräuhung der Oberfläche notwendig ist.

Längere Behandlungen führen zu einer Strukturierung der Oberfläche. Gleichzeitig wird die Oberfläche abgetragen. Nach einer Behandlungsdauer von 30 Minuten sind, wie anhand von REM-Aufnahmen abgeschätzt wurde, etwa 20 µm von der Oberfläche abgetragen.

### **Einfluß der Gasart**

Bei der Ndp-Behandlung kommen sowohl inerte Gase wie Argon und Helium als auch aktive Gase wie Sauerstoff, Stickstoff und Tetrafluormethan (CF<sub>4</sub>) zum Einsatz. CF<sub>4</sub> wird als Ätzgas eingesetzt, wenn bei der Herstellung von Leiterplatten Ätzprozesse im Niederdruckplasma durchgeführt werden. Dieses Gas ist sehr teuer, so daß es bevorzugt als Gemisch mit Sauerstoff eingesetzt wird.

Abb. 3 zeigt für PE die Wirkung unterschiedlicher Gase. Es wird die Klebfestigkeit von PE-Stahl-Klebverbindungen in Abhängigkeit von der Behandlungszeit des PE in verschiedenen Plasmagasen gezeigt. Bei einer Behandlungszeit von 6 Sekunden ist der Festigkeitsanstieg bei allen Gasen in etwa gleich. Längere Behandlungen führen zu unterschiedlichen Ergebnissen: während bei der Verwendung von Stickstoffplasma die Festigkeit nur noch wenig gesteigert werden kann, nimmt bei allen anderen Gasen die Klebfestigkeit stärker zu. Die besten Ergebnisse werden mit Sauerstoff bzw. mit einem Sauerstoff-CF-Gemisch (50 : 50) erzielt. Der dargestellte Zusammenhang zwischen der Behandlungszeit und der Klebfestigkeit läßt den Schluß zu, daß bei der Ndp-Behandlung unterschiedliche Mechanismen wirksam werden.

### **Spaltgängigkeit**

Unter der Spaltgängigkeit eines Vorbehandlungsverfahrens wird die Wirksamkeit der Vorbehandlung in Spalten verstanden.

Bei Formteilen ist die Behandlung in Vertiefungen, an Hinterschnedungen und in Spalten wichtig. So sind beim Tiefziehkaschieren von Formteilen in Vertiefungen hohe Haftkräfte notwendig. An diesen Stellen sind in der Kaschierfolie maximale Rückstellkräfte vorhanden. Die Werkstückoberfläche muß hier folglich besonders gut vorbehandelt werden.

Die Notwendigkeit einer Behandlung von Oberflächen in Spalten, Vertiefungen und an Hinterschnedungen grenzt die Einsatzmöglichkeit vieler Vorbehandlungsverfahren ein. So kann an diesen Stellen eine Coronavorbehandlung nur schwer durchgeführt werden, weil eine Elektrode in der Spalte bzw. an die Hinterschnedung herangeführt werden muß. Auch beim Beflammen und Beizen können Probleme auftreten.

In Spalten befinden sich die am schwierigsten zu behandelnden Oberflächen. Es wurde daher die Wirkung der Ndp-Technologie an Spalten getestet. In Abb. 4 ist der Einfluß der Spalthöhe zwischen zwei PE bzw. PS-Teilen bei der Ndp-Behandlung mit Sauerstoff auf die Klebfestigkeit dargestellt. Die im Spalt einander zugekehrten Flächen sind nach der Behandlung mit Epoxidharz auf geschmirlgelten Stahl geklebt worden. Es zeigt sich, daß weder die Klebfestigkeit noch das Bruchverhalten durch die Spalthöhe verändert wird. Die Wirkung der Ndp-Behandlung ist in Spalten genauso gut wie an einer frei zugänglichen Fläche. Die Ndp-Behandlung ist in dieser Hinsicht den anderen Vorbehandlungsverfahren überlegen.

### **Liegezeit**

Als Liegezeit wird die Zeit zwischen dem Ende einer Oberflächenvorbehandlung und dem Klebstoff- bzw. Primerauftrag auf diese Fläche definiert. Während der Liegezeit kann sich eine vorbehandelte Oberfläche verändern, was wiederum die Klebfestigkeit beeinflusst. Der Liegezeit kann folglich ein Einfluß auf die Klebfestigkeit zugeordnet werden. Produktionsbedingte Liegezeiten treten häufig auf. So sollten Teile, die am Freitag vorbehandelt werden, am Montag möglichst ohne Festigkeitsver-

lust klebbar sein. Dieses Beispiel zeigt, daß der Liegezeit-einfluß für die Praktikabilität eines Vorbehandlungsverfahrens von großer Bedeutung ist. Bei einem stark festigkeitsvermindernden Liegezeiteinfluß muß unmittelbar nach einer Vorbehandlung geklebt oder ein schützender Primerauftrag vorgenommen werden muß.

Der Einfluß der Liegezeit auf die Klebfestigkeit ist vom vorbehandelten Werkstoff und der Art der Vorbehandlung abhängig. Systematische Untersuchungen liegen bisher noch nicht vor. Abb. 5 zeigt den Einfluß der Liegezeit auf die Klebfestigkeit von im Sauerstoffplasma vorbehandelten Kunststoffen. Bei POM war der Vorbehandlungseffekt nach 48 Stunden Liegezeit etwa zur Hälfte wieder abgeklungen. Längere Liegezeiten verändern auch das Bruchverhalten. Während nach kürzeren Liegezeiten bei der Prüfung ein Materialbruch im Kunststoff auftritt, führen längere Liegezeiten zu Adhäsionsbrüchen. Nach einer Ndp-Behandlung von PE und PS tritt hingegen bei Liegezeiten bis zu 200 bzw. 120 Stunden keine Veränderung der Klebfestigkeit und des Bruchverhaltens ein.

#### **Kosten**

Die Chargendauer setzt sich aus der Hauptzeit und den Nebenzeiten zusammen.

#### **Chargendauer**

- Hauptzeit
- Behandlungsdauer
- Nebenzeit
- Beladen der Plasmakammer
- Schließen der Plasmakammer
- Evakuieren der Plasmakammer
- Belüften der Plasmakammer
- Öffnen der Plasmakammer
- Entladen der Plasmakammer

Die Behandlungsdauer eines Teiles im Niederplasma ist die Hauptzeit des Verfahrens. Die Einflußfaktoren auf die Hauptzeit sind im Abschnitt "Einflußfaktoren auf das Ergebnis einer Ndp-Behandlung" beschrieben worden.

Die Nebenzeit setzt sich aus der für das Be- und Entladen, Öffnen und Verschließen sowie für das Be- und Entlüften der Plasmakammer benötigten Zeit zusammen. Durch entsprechende Hilfsanordnungen wie Chargenwagen etc. lassen sich die Beschickungszeiten vermindern. Die Zeit für das Evakuieren der Plasmakammer kann durch die Wahl einer großen Vakuumpumpe, sowie durch andere Maßnahmen der Vakuumtechnik verkürzt werden. Beim Einsatz von Schleusen ist auch kontinuierliches Vorbehandeln möglich.

Im Folgenden wird eine grobe Überschlagskalkulation für den Einsatz einer Ndp-Anlage gezeigt (nach plasma-elektronik (4)). Bei einer Anwendung dieser Vorbehandlung sind die Daten den entsprechenden Bedingungen anzupassen.

## Überschlagskalkulation der Kosten einer Ndp-Vorbehandlung

Anschaffungskosten der Ndp-Anlage	
- Kammer 1250 x 700 x 700	
100 m <sup>3</sup> /Stunde Vacuum-Pumpe	
autom. Türöffner	DM 250.000.--
- 2 Chargenwagen mit Führungs-	
bahnen und Software	<u>DM 60.000.--</u>
	DM 310.000.--
	=====
Abschreibung (6 J. ND)	DM 51.700.--
Verzinsung	<u>DM 10.000.--</u>
	=====
Kosten p.a.	DM 62.500.--
	=====

Aus diesen Jahreskosten ergibt sich für den Ein- bzw. Zweischichtbetrieb ein Stundensatz von:

	2-Schichtbetrieb	1-Schichtbetrieb
Stundensatz	DM 19.50	DM 39.--
Raumkosten ca. 12 m <sup>2</sup>	- .85	1.70
Betriebskosten	3.--	3.--
Wartungskosten	2.60	2.60
Lohnkosten für Beschicken	<u>27.75</u>	<u>27.75</u>
(Bedienung von 2 Maschinen)		
Maschinenstundensatz	DM 53.70	DM 74.05
	=====	=====

Damit ergeben sich für Türinnenteile bzw. Scheinwerfer folgende Behandlungskosten:

### 1-Schichtbetrieb

<b>Maschinenstundensatz</b>	DM 74.--	
Prozeßdauer pro Charge	5 Min.	10 Min.
Kosten pro Charge	DM 6,20	DM 12,30
<u>Charge:</u>		
10 Pkw-Innenverkleidungen		
Stückkosten	DM 0,62	DM 1,23
120 Scheinwerfer		
Stückkosten	DM 0,05	DM 0,10

### 2-Schichtbetrieb

<b>Maschinenstundensatz</b>	DM 54.--	
Prozeßdauer pro Charge	5 Min.	10 Min.
Kosten pro Charge	DM 4.50	DM 9.--
<u>Charge:</u>		
10 Pkw-Innenverkleidungen		
Stückkosten	DM 0,45	DM 0,90
120 Scheinwerfer		
Stückkosten	DM 0,04	DM 0,08

Abschließend soll an einem Beispiel die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gezeigt werden:

Randbedingungen: Zweischichtbetrieb, behandeltes Teil: Türinnenverkleidung, Gewicht 1 kg.

#### Materialkosten bei Großmengenbezug

ABS		DM 6.--
PC/ABS-Blend		DM 7.--
PBTP		DM 10.--
PP ungefüllt	DM 2,50	
Ndp-Vorbehandlung		
(5 Min.)	DM 0,45	
	DM 2,95	DM 3.00

Preisdifferenz gegenüber ABS = DM 3.--

Bei der Verwendung von preiswerterem gefüllten PP erhöhen sich die Einsparungen. Eine weiter optimierte Verfahrenstechnik führt zu einer Senkung der Chargendauer, wodurch ebenfalls die Kosten gesenkt werden. Somit kann mit einer Kostenreduzierung im Vergleich zu ABS von über 50 % gerechnet werden.

Bei einer Einsparung von DM 3.-- pro Türinnenverkleidung hat sich die Anlage innerhalb von einem halben Jahr amortisiert. (DM 300.000.-- = 100.000 Verkleidungen = 10.000 Chargen = 1660 Stunden = 104 Tage à 16 Stunden)

Die aufgeführte Anlage erlaubt einen Durchsatz von 120 Verkleidungen pro Stunde bzw. 960 Teilen pro Schicht. Eine mögliche Verkürzung der Chargendauer führt zu einem höheren Durchsatz. Hier muß dann jedoch mit höheren Anlagenkosten gerechnet werden.

#### Vor- und Nachteile

Im folgenden sind die Vor- und Nachteile einer Ndp-Behandlung aufgezeigt:

##### Vorteile

- hohe Klebfestigkeitssteigerung
- gute Wirksamkeit in Spalten und an Hinterschneidungen (Formteile)
- für viele Werkstoffe geeignet
- geringer Aufwand beim Wechsel des zu behandelnden Werkstoffes
- leichte Bedienbarkeit der Anlage
- nur kurze Rüstzeit erforderlich
- sauberes Verfahren
- Umweltfreundlichkeit
- hohe Arbeitssicherheit
- geringe Betriebskosten
- hohe Verfahrenssicherheit
- gute Überwachbarkeit des Prozesses



### Nachteile

- größerer maschineller Aufwand notwendig
- hohe Investitionskosten
- diskontinuierliches Verfahren
- zum Teil längere Behandlungszeiten
- Gefahr von Abschattungseffekten in der Plasmakammer

### Plasmapolymerisation

Das bisher Gesagte gilt für die Verwendung von nicht polymerisierbaren Gasen. Werden hingegen polymerisierbare Gase in die Plasmakammer eingeleitet, so polymerisieren diese und bilden auf den Oberflächen der im Plasma befindlichen Teile eine Schicht. Diese Schicht kann bessere Klebeigenschaften als das Grundmaterial aufweisen. Diese Technologie ist noch relativ neu.

### Literatur

- (1) Dorn, L.; Rasche, M.; Bell, G.  
"Kleben von Kunststoffen nach Vorbehandlung im Niederdruckplasma"  
Kunststoffe 73 (1983) Nr. 3, S. 139 - 142
- (2) Takahashi, et al  
"Plasma Treatment for Painting of Polypropylen Bumpers" International Congress and Exposition, Detroit, Mich. (1985)
- (3) Rasche, M.  
"Qualitätsbestimmende Einflußgrößen bei Kunststoff-Metall-Klebverbindungen"  
Schweißtechnische Forschungsberichte Band 5, Düsseldorf (1986)
- (4) Mitteilung der "plasmaelektronik gmbh"  
Filderstadt

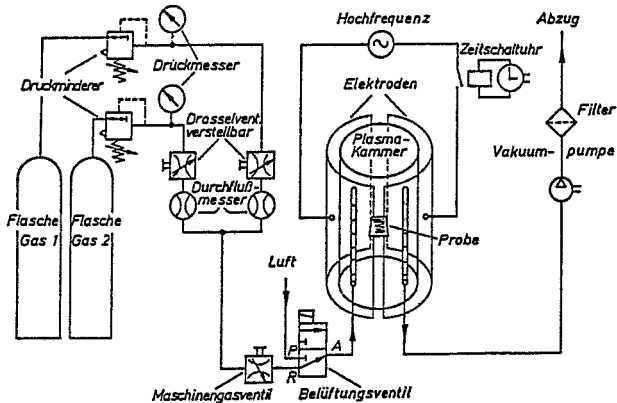


ABB. 1 AUFBAU EINER NIEDERDRUCKPLASMAANLAGE

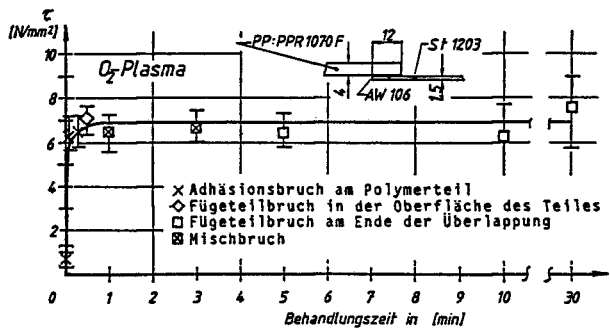


ABB. 2 EINFLUSS DER BEHANDLUNGSZEIT VON PP IM SAUERSTOFFPLASMA AUF DIE KLEBFESTIGKEIT

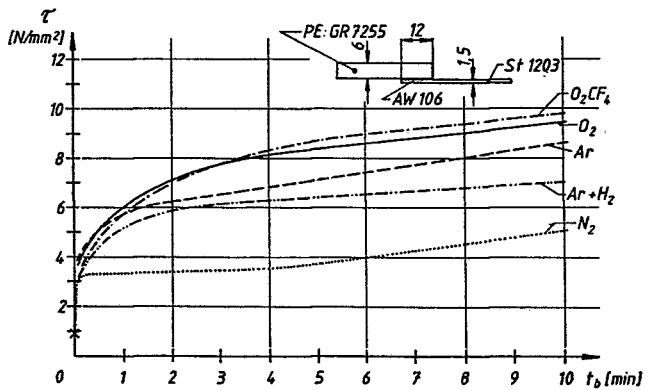


ABB. 3 KLEBFESTIGKEIT VON PE-STAHL-KLEBVERBINDUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DEN VERWENDETEN PLASMA-GASEN UND DER BEHANDLUNGSDAUER

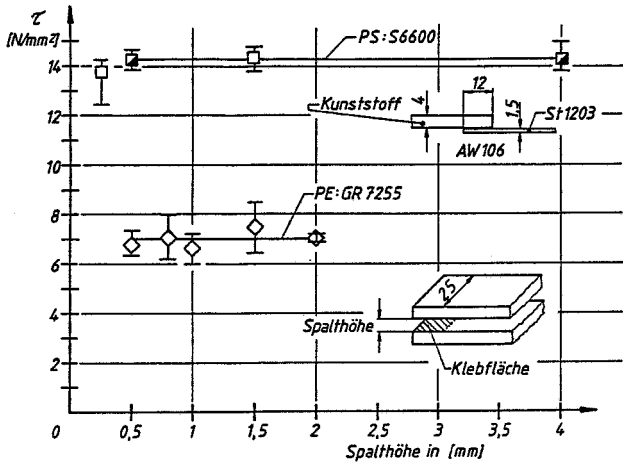


ABB. 4 EINFLUSS DER SPALTHÖHE BEI EINER Nd<sub>p</sub>-VORBEHANDLUNG AUF DIE KLEBFESTIGKEIT

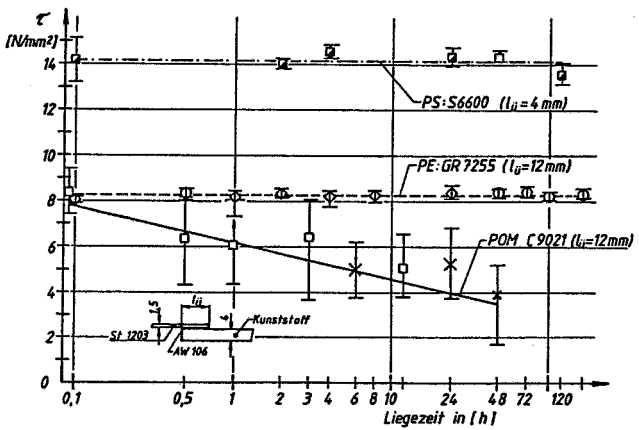


ABB. 5 EINFLUSS DER LIEGEZEIT AUF DIE KLEBFESTIGKEIT