

FORSCHUNGSBERICHT

Verhinderung der Additivmigration in Polymerklebungen durch Atmosphärendruck-Plasmabeschichtungen

PlasmaProtect

David Herbig, Sergey Stepanov, Michael Heilig, Annika Stalling, Eduard Kraus,
Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

Danksagung

Das Vorhaben 22500 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Kurzfassung

Im Rahmen des Forschungsprojekts PlasmaProtect wurde die Herausforderung der Additivmigration in Polymerklebverbindungen untersucht, die zu Spannungsrissen und Adhäsionsverlusten führen kann. Konkret wurden im Projekt zwei industriell bekannte Schadensfälle näher betrachtet: die Klebstoff- sowie die Kunststoffinduzierte Schädigung des Klebverbunds. Ziel des Projekts war es, durch den Einsatz von Atmosphärendruck-Plasmabeschichtungen wirksame Barrierschutzschichten zu generieren, durch welche die Additivmigration verhindert und somit die Langzeitstabilität von Klebverbindungen verbessert wird.

Im Verlauf des Projekts wurde ein Testverfahren zur Beurteilung der Spannungsrissempfindlichkeit von Kunststoffen gegenüber Klebstoffen und Primern entwickelt sowie kritische Verbundkombinationen gescreent. Anschließend wurden verschiedene Beschichtungssysteme abgeschieden, charakterisiert und getestet, wobei sich insbesondere SiO₂-basierte Schichten als besonders effektiv gegenüber der Klebstoff-induzierten Schädigung erwiesen. Diese verbesserten sowohl die Spannungsrissbeständigkeit als auch die Haftfestigkeit signifikant. Barrierebeschichtungen auf Basis von amorphem Kohlenstoff hingegen zeigten eine gute Performance im Fall der Kunststoff-induzierten Schädigung.

Für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) bieten die Ergebnisse einen klaren Mehrwert: Die beschichteten Klebverbindungen zeichnen sich durch eine erhöhte Lebensdauer und Zuverlässigkeit aus, wodurch Ausfallzeiten minimiert und Wartungskosten gesenkt werden können. Damit eröffnen sich neue Einsatzmöglichkeiten für Kunststoffe in anspruchsvollen klebtechnischen Anwendungen sowie attraktive Marktpotenziale für KMU.

Abstract

The PlasmaProtect research project addressed the issue of additive migration in polymer adhesive bonds, a phenomenon that can lead to stress cracking and adhesion loss. The project focused specifically on two industrially known types of damage: adhesive-induced and plastic-induced degradation of the bonded joint. The aim was to explore effective barrier coatings using atmospheric pressure plasma to prevent additive migration and thereby improve the long-term stability of adhesive bonds.

Throughout the project, a test procedure was developed to assess the stress cracking sensitivity of plastics to adhesives and primers and critical composite combinations were screened. Various coating systems were then deposited, characterized, and tested. SiO_x-based coatings proved to be particularly effective against adhesive-induced damage, significantly enhancing both stress crack resistance and adhesive strength. In contrast, barrier coatings based on amorphous carbon demonstrated good performance in cases of plastic-induced damage.

The results offer clear benefits for small and medium-sized enterprises (SMEs): the coated adhesive bonds exhibit increased durability and reliability, helping to reduce downtime and maintenance costs. This opens up new possibilities for the use of plastics in demanding adhesive applications and creates attractive market potential for SMEs.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Projektsteckbrief.....	V
1 Einleitung.....	7
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben und Problemstellung	7
1.2 Zielsetzung.....	8
2 Stand der Technik.....	10
2.1 Additivmigration in Kunststoffklebungen	10
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	20
4 Durchgeführte Arbeiten	21
4.1 Verwendete Materialien.....	21
4.2 Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrissbildung	22
4.3 Oberflächenbeschichtung mittels Atmosphärendruckplasma.....	24
4.4 Analytik zur Schichtcharakterisierung.....	25
4.4.1 Reflektometrie	25
4.4.2 Ellipsometrie.....	26
4.4.3 Lichtmikroskopie.....	26
4.4.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX).....	26
4.4.5 FTIR-Spektroskopie	27
4.4.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	28
4.4.7 Kontaktwinkelmessungen.....	28
4.4.8 Octan-Tests.....	29
4.5 Charakterisierung der Klebverbunde	30
4.5.1 Stirnabzugstests mittels Centrifugal Adhesion Testing.....	30
4.5.2 Zugscherversuche	32
5 Diskussion der Ergebnisse	34
5.1 Identifikation kritischer Material-Medium-Kombinationen.....	34

5.1.1	Klebstoffinduzierte Schädigung.....	34
5.1.2	Kunststoffinduzierte Schädigung.....	44
5.2	Atmosphärendruck-Plasmabeschichtungen zur Reduzierung der migrationsbedingten Schädigungen in Klebverbunden.....	46
5.2.1	Schichtcharakterisierung.....	48
5.2.2	Barriereigenschaften und Adhäsionseigenschaften der ADP-Beschichtungen	52
6	Zusammenfassung.....	66
7	Abbildungsverzeichnis	68
8	Anhang	76
9	Literatur.....	87

Projektsteckbrief

Die in Kleb- und Kunststoffen enthaltenen Additive stellen häufig niedermolekulare Bestandteile dar, welche innerhalb der Materialien beweglich sind und daher während der Produktlebensdauer zwischen den Komponenten migrieren und zu Eigenschaftsveränderungen oder Schäden führen können. Eine Materialsubstitution oder nasschemische Beschichtungen der Füge­teile sind jedoch nicht immer umsetzbar bzw. können das Problem nicht vollständig unterdrücken.

Das Ziel des Vorhabens war daher die Erforschung von Schutzschichtsystemen zur Unterdrückung der Additivmigration zwischen Klebstoffen oder Primer und Kunststoff. Diese Beschichtungssysteme wurden mittels Atmosphärendruckplasmatechnik appliziert. Im Verlauf des Projektes konnte gezeigt werden, dass durch Atmosphärendruckplasma-Beschichtungen sowohl die Klebstoff- als auch die Kunststoff-induzierte Schädigung in Klebverbindungen reduziert werden konnte.

Durch die untersuchten Barrierschichten können somit die Lebensdauer und Zuverlässigkeit von Klebverbindungen in verschiedenen industriellen Anwendungen deutlich verbessert werden. Dies führt zu einer Reduktion von Ausfallzeiten und Wartungskosten, was insbesondere für kmU von großer Bedeutung ist, da sie oft über begrenzte Ressourcen verfügen. Darüber hinaus ermöglicht die verbesserte Beständigkeit der Klebverbindungen den Einsatz von Kunststoffen in neuen, anspruchsvollen Anwendungen, die bisher aufgrund von Migrationsproblemen nicht realisierbar waren.

AiF/IGF-Projekt 22500 N:

„Verhinderung der Additivmigration in Polymerklebungen durch Atmosphärendruck-Plasmabeschichtungen“

Dauer: 01.07.2022 - 31.12.2024

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

3M Deutschland GmbH	plasma technology GmbH
Behr-Hella Thermocontrol GmbH	Plasmatreat GmbH
Brose Fahrzeugteile GmbH & Co. KG	REHAU Automotive SE & Co. KG
Data Modul AG	Robert Bosch GmbH

DDP Specialty Products Germany GmbH & Co. KG	Rocholl GmbH
Delo Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA	SABA Dinxperlo BV
DST Dräxlmaier Systemtechnik GmbH	SABIC Innovative Plastics B.V.
Electrolux Rothenburg GmbH	Saint-Gobain Research Germany
Epoxy Technology Europe GmbH	Siemens Healthcare GmbH
Evonik Operations GmbH	Sika Automotive GmbH
Freudenberg Technology Innovation SE & Co. KG	SOFTAL Corona & Plasma GmbH
GLUETEC Industrieklebstoffe GmbH & Co. KG	WITTENSTEIN SE
H.B. Fuller Adhesives Deutschland GmbH	BSH Hausgeräte GmbH
IAB Ingenieurbüro Dr. Alfred Baalman	ST Systems GmbH
KRÜSS GmbH	Diener electronic GmbH + Co. KG
Lakowa Gesellschaft für Kunststoffbe- und verarbeitung GmbH	WKW-Erbslöh Automotive GmbH
Mercedes-Benz Group AG	Hella GmbH & Co. KGaA
Miele & Cie. KG	Sika Services AG
Panacol GmbH	Sika Deutschland GmbH

1 Einleitung

1.1 Anlass für Forschungsvorhaben und Problemstellung

Der Einsatz polymerer Werkstoffe nimmt in vielen Wirtschaftsbereichen aufgrund des vorteilhaften Leichtbaupotentials und innovativer Designmöglichkeiten eine immer wichtigere Rolle ein. So bestand bspw. ein Personenkraftwagen 2014 im Mittel bereits aus etwa 18 Gew.-% Kunststoff (mit einem Polymeranteil am Interieur von fast 100 %) und es wird für die Zukunft von einer weiteren Steigerung des Anteils ausgegangen [1–3]. Speziell Polycarbonate (PC) und Polycarbonatblends als gewichtssparender und besser formbarer Glasersatz sowie Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere (SMA) als Ersatz für Metalle spielen bei diesem Trend eine wichtige Rolle. Die aus diesen Materialien hergestellten Produkte reichen von Haushaltsgeräten (weißen Waren) bis hin zu „Verglasungen“ bei Schiffen oder Autos. Das Verbinden der Kunststoffe mit anderen Materialien erfolgt bei einer Vielzahl der Produkte durch Kleben.

Medienunterstützte Spannungsrisse (eng. Environmental Stress Cracking – ESC) sind der häufigste Schadenmechanismus, der zum Ausfall von Bauteilen führt. Nach Jansen sind 25 % aller Schäden an Kunststoffen auf diesen Mechanismus zurückzuführen [4]. Typischerweise führt der Kontakt mit Wasser, organischen Lösemitteln oder Sauerstoff bei gleichzeitigem Vorliegen einer mechanischen Belastung zur Schädigung. Erst kürzlich wurde deutlich, dass auch in Klebstoffen befindliche Additive zu Spannungsrisen im Polymer führen können (klebstoffinduziertes ESC) [5, 6]. Zum Verständnis des Themas der klebstoff-induzierten ESC und der Rolle der Oberflächenvorbehandlung ist nur eine Handvoll Veröffentlichungen zu finden [4–7]. Daher soll das Forschungsvorhaben u. a. dazu beitragen, die Wissensbasis auf diesem Gebiet zu erweitern und Lösungsmöglichkeiten zu erarbeiten.

Auch in umgekehrter Richtung können Additive aus dem Polymer durch Migration in den Klebstoff zu einer Schädigung des Klebverbunds führen (Adhäsionsstörung und Klebstoffplastifizierung).

Lösungen für beide Problematiken sind bislang nicht in zufriedenstellendem Umfang im Markt vorhanden, da die Mechanismen häufig nicht gut verstanden sind und alternative Lösungen verfahrens-, umwelt- und kostentechnische Defizite aufweisen (vgl. Abschnitt 2.2). Ein aktuelles Beispiel zeigt anschaulich, in welcher Größenordnung Schäden durch

die geschilderten Phänomene auftreten können. Daimler musste 2020 ca. 744.000 Fahrzeuge aus den Baujahren 2001 bis 2011 zurückrufen, da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass sich die Klebverbindung am Schiebedach der Fahrzeuge löst. Neben den Kosten für die Reparatur der Schiebedächer musste Mercedes-Benz USA eine Zivilstrafzahlung von 20 Mio. US-\$ leisten [8]. Ursache für das Schadensbild wird in der Migration aus dem verwendeten Klebstoff- bzw. Primersystem vermutet [9].

Ein Beispiel für die Schädigung des Klebstoffes durch Additivmigration aus dem Polymer zeigt die Untersuchung der Klebung von Polyvinylchlorid- (PVC-) beschichteten Dreiecksfenstern für PKW eines Mitglieds des projektbegleitenden Ausschusses (pbA) des geplanten Vorhabens. Die verwendeten Klebsysteme zeigten dabei vor beschleunigter Alterung eine gute Adhäsion und ein kohäsives Versagen der Klebstoffe. Nach Warmlagerung, bei welcher Migrationsvorgänge beschleunigt werden, wurde die Adhäsion jedoch stark herabgesetzt und die Verbindungen versagten adhäsiv. Dabei konnte eine Anreicherung von Weichmachern an der Grenzschicht von PVC nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde konnte eine innovative Anwendung mit entsprechendem Gewinnpotential und Kraftstoffeinsparung nicht umgesetzt werden.

1.2 Zielsetzung

Ausgehend von der oben beschriebenen wissenschaftlich-technischen Problemstellung können die wesentlichen Ziele des Vorhabens wie folgt zusammengefasst werden:

- Aufbau eines grundlegenden Verständnisses der durch Additivmigration bedingten Schädigung von Klebverbindungen,
 - o verursacht durch den Klebstoff (klebstoffinduzierte ESC im Kunststoff oder Veränderung der Klebstoffeigenschaften) am Beispiel von Klebungen von amorphen Thermoplasten und
 - o verursacht durch den Kunststoff (Adhäsionsstörungen oder Kunststoffversprödung) am Beispiel von Klebungen von Weich-PVC.
- Schädigungen durch Additivmigration in Kunststoffklebungen sollen verhindert und die Langzeitstabilität der Klebverbindungen erhöht werden. Als Werkzeug dazu wird die ADP-Technik untersucht.

Daraus können praktische Hinweise und Auswahlhilfen zur Behebung von Spannungsrisssproblemen bei Kunststoffklebungen abgeleitet werden, die insbesondere bei kmUs in

verschiedenen Branchen ihre Anwendung finden. Aus dieser Zielsetzung ergeben sich für das Forschungsprojekt folgende Arbeitshypothesen:

- Es gelingt, durch Analyse des Migrationsverhaltens und synergetischer Nutzung von synthetischen Modellsubstanzen und kommerziellen Produkten aufzuklären, welche Bestandteile durch Additivmigration (Typ, Konzentration) unter welchen Bedingungen (Temperatur, Spannung) zu einer Schädigung einer Kunststoffklebung (durch ESC oder Additivanreicherung bzw. -verarmung) führen.
- Es gelingt, durch das Abscheiden unterschiedlicher Plasmapolymerschichten (Dicke, chemischer Zusammensetzung) eine haftvermittelnde Barriere zu erzeugen, welche die additivinduzierte Schädigung von Kunststoffklebungen verhindert.

2 Stand der Technik

2.1 Additivmigration in Kunststoffklebungen

In Kunst- und Klebstoffen wird zur Einstellung der Materialeigenschaften eine Vielzahl von Additiven eingesetzt. Diese umfassen z. B. Stabilisatoren, Gleitmittel, Weichmacher, Pigmente oder Schlagzähmodifikatoren [10]. Die Lebensdauer von Kunststoffen wird u. a. durch den Verbrauch von Additiven (bspw. Stabilisatoren) sowie deren Verlust durch Abgabe an die Umwelt (Migration) infolge von Alterungseinflüssen und Belastungskollektive beeinflusst. Die Migrationsrate ist eine Funktion der Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten. Eine Erhöhung des freien Volumens im Polymer führt zu einer Erhöhung der beiden Koeffizienten und die Vergrößerung des spezifischen Volumens des Additivs zu einer Vergrößerung der Aktivierungsenergie der Transportkoeffizienten [11]. Einzelne Additive unterscheiden sich daher stark in ihrer Beweglichkeit im Polymer. So sind nicht reaktive Weichmacher, im Gegensatz zu fest gebundenen reaktiven Weichmachern, im Polymer mehr oder weniger beweglich und somit migrationsfähige Bestandteile.

Derartige Migrationsvorgänge können, je nach Migrationsrichtung, das Langzeitverhalten auf verschiedene, auf rein physikalischen Mechanismen beruhende [12], Arten beeinträchtigen.

Im Kontext dieses Projektantrages werden bei der durch Additivmigration bedingten Schwächung von Klebverbindungen vier verschiedene Fälle unterschieden (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Auflistung der vier Fälle von Additivmigrations-bedingter Schwächung von Klebverbindungen.

Fall	Migrationsrichtung	Mechanismus 1	Mechanismus 2
A	Additivmigration vom Klebstoff in das polymere Füge teil „Klebstoff als Ursache“	Medieninduzierte Risse durch einmigrierende Additive + Spannung „Klebstoffinduziertes ESC“	Verlust der Klebstoffeigenschaften durch Additivverarmung
B	Additivmigration vom polymeren Füge teil in den Klebstoff „Fügepartner als Ursache“	Verlust der Füge teileigenschaften durch Additivverarmung im Klebstoff „Versprödung“	Schädigung von Klebstoff und/oder Grenzfläche durch Additive

Dabei können auch Kombinationen der beschriebenen Mechanismen auftreten. Die Mechanismen sind in Abbildung 1 illustriert. Im Folgenden wird der Kenntnisstand zu einzelnen Mechanismen dargestellt.

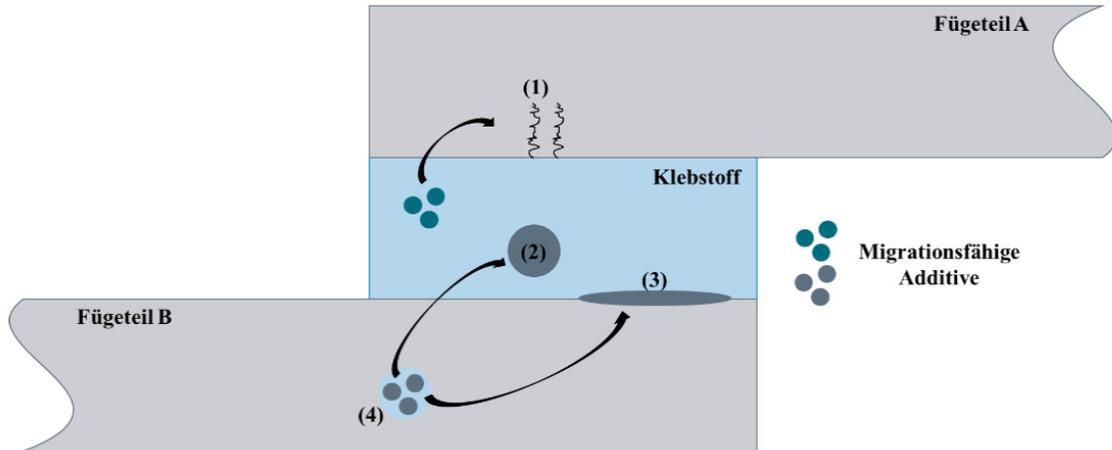


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Schädigungen von Klebverbindungen, welche durch Additivmigration aus oder in den Klebstoff verursacht werden können: Spannungsrisse (1), Plastifizierung bzw. Kohäsionsstörung (2), Adhäsionsstörung (3) und Versprödung (4).

2.1.1 Medienunterstützte Spannungsrisse

Spannungsrissbildung (auch Normalspannungsfließzonenbildung oder Crazing genannt) bezeichnet die spannungsinduzierte Bildung von gradflächig begrenzten Materialbereichen, sog. Crazes, in Kunststoffen, welche aus einer Vielzahl nanometergroßer, von Fibrillen überbrückten, Hohlräume bestehen. Crazes bilden eine Vorstufe zu Rissen, bei welchen die Rissflanken unverbunden sind. Verursachende Spannungen im Kunststoff können bspw. Abkühligen-, Montage- oder Betriebsspannungen sein. Die Spannungsrissbeständigkeit hängt dabei von Werkstoff, Umgebung, Beanspruchung und Geometrie eines Bauteils ab. So wird bspw. die Zeit bis zum Auftreten von Spannungsrissen für die meisten Thermoplaste durch Medienkontakt drastisch verkürzt, was als medienunterstützte Spannungsrissbildung (ESC) bezeichnet wird [13–15]. Bei Klebverbindungen kann dies u. a. durch eine Kombination von einmigrierenden Additiven als Medieneinfluss und thermischen Verspannungen durch unterschiedliche Wärmeausdehnung der Fügeteile verursacht werden. Wichtig für die Begriffsdefinition ist, dass von einer rein physikalischen Wirkung des Mediums ausgegangen werden muss, bei der die chemische Polymerstruktur unverändert bleibt. Unter einer rein physikalischen Wirkung versteht man in diesem Zusammenhang eine ausschließliche Beeinflussung der Nebervalenzkräfte durch

Sorptions und Diffusionsprozesse [16], d. h. die ablaufenden Prozesse werden durch physikalisch aktive Medien beschleunigt während der Versagensmechanismus unverändert ist. Die Spannungsrissbeständigkeit ist somit klar abzugrenzen von dem Phänomen der Spannungsrisskorrosion, bei dem sich die chemische Struktur des Werkstoffs (im Zeitverlauf) bspw. durch Hydrolyse, Oxidation etc. verändert [16, 17].

In der Literatur existieren, insbesondere für Initiierung und Wachstum von Spannungsrissen, eine Vielzahl an Theorien. Diese wurden zunächst für die Werkstoffklasse der amorphen Thermoplaste entwickelt – eine gute Übersicht findet sich bspw. in Michler et al. [18]. Auch bei teilkristallinen Thermoplasten wie Polyethylen werden craze-artige Deformationsstrukturen beobachtet. Aufgrund der Morphologie ist das Verhalten bei diesen temperaturabhängig. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g der amorphen Phase wird zumeist ein Verhalten analog zu den amorphen Thermoplasten angenommen [18, 19]. Oft wird in diesem Zusammenhang auch von scission crazing, d. h. Spannungsrissbildung durch Kettenbrüche, gesprochen [20]. Im Unterschied dazu wird bei den anwendungstypischen Temperaturen oberhalb von T_g häufig von disentanglement crazing, d. h. Spannungsrissbildung durch Abgleiten der Molekülketten und Entschlafungen, ausgegangen [19, 20]. Die Initiierung der Crazebildung erfolgt dabei i. d. R. durch Hohlraumbildung aufgrund einer lokalen Spannungskonzentration an Fehlstellen wie bspw. Inhomogenitäten im molekularen Netzwerk, Einschlüssen oder eingebrachten Kerben [20]. Im Anschluss daran entstehen durch die Verstreckung des zwischenliegenden Materials die sogenannten Fibrillen [18, 21]. Diese werden während des Wachstums der Crazes, das üblicherweise senkrecht zur Hauptspannungsrichtung erfolgt [20], weiter verstreckt, bis sie schließlich versagen und makroskopisch ein spröder Bruch auftritt [13]. Die Fibrillendicke ist in diesem Fall etwa um einen Faktor 10 größer als bei amorphen Thermoplasten [18]. Umgebende Medien können diesen Effekt verstärken, indem diese in entstandene Crazes eindiffundieren und durch lokale Herabsetzung der Grenzflächenenergien und Glasübergangstemperatur eine Entschlafung der Molekülketten begünstigen [22].

Das Spannungsrissverhalten hängt von einer Vielzahl an Einflussfaktoren ab, die sich grob in zwei Gruppen unterteilen lassen. Die **molekularen Einflussfaktoren** stehen in direktem Zusammenhang mit dem Aufbau und der Struktur der Molekülketten. Im engeren Sinn gehören dazu das Molekulargewicht und dessen Verteilung, der Anteil und die Länge von Seitenketten sowie die verwendeten Comonomere [13, 23]. Dabei reduziert

eine Erhöhung des Molekulargewichts ebenso wie längere Seitenketten, durch Verwendung von Comonomeren mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen, die Kristallinität und damit die Dichte. Dies geht einher mit einer stärkeren Verschlaufung der Makromoleküle, woraus eine verbesserte Spannungsrissbeständigkeit resultiert. Eine Erhöhung der Spannungsrissbeständigkeit kann bei konstantem Molekulargewicht durch eine breitere Molekulargewichtsverteilung erzielt werden [13, 23]. Oftmals werden daher auch die aus den vorgenannten Faktoren resultierenden Werkstoffcharakteristika Dichte, Kristallinität, Morphologie, Orientierungen sowie der Eigenspannungszustand dieser Gruppe zugeordnet [13, 16, 24, 25]. Davon abzugrenzen ist die Gruppe der **äußeren Einflussfaktoren**, d. h. Umgebungstemperatur und Medium sowie die Art und Geschwindigkeit einer mechanischen Beanspruchung. Gerade das Umgebungsmedium steht im Zusammenhang mit der Spannungsrissbeständigkeit von Kunststoffen immer wieder im Fokus. So haben die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mediums einen entscheidenden Einfluss darauf welche Wechselwirkungen zwischen Medium und Werkstoff bestehen [13]. Eine Bewertungszahl hierfür stellt der Löslichkeitsparameter unter Zuhilfenahme des Hydrogen Bonding Parameters dar. Je ähnlicher sich diese Parameter von Medium und Werkstoff sind, desto stärker treten Quellungs- und Lösungseffekte auf, die wiederum Einfluss auf das ESC-Verhalten haben [13]. Ebenfalls großen Einfluss hat die Temperatur, deren Erhöhung zu einer gesteigerten Beweglichkeit der Molekülketten führt. Die inneren Eigenschaften Morphologie, Orientierung und Eigenspannungen werden unmittelbar von der Proben- bzw. Bauteilgeometrie und der Verarbeitung beeinflusst, die deshalb bei der Einordnung der Einflussfaktoren einen Grenzfall darstellen.

Die Prüfung der Beständigkeit von Kunststoffen gegen ESC erfolgt häufig über Verfahren der Normenreihe DIN EN ISO 22088, wie dem Zeitstandzugversuch, dem Biegestreifenverfahren oder dem Stift- bzw. Kugeleindruckverfahren.

Es gibt zahlreiche Beispiele für klebstoffinduziertes ESC. So wird von der Rissbildung in Schutzhelmen durch aufgebrachte Aufkleber [7] oder von klebstoffverursachten Schäden an PKW-Scheiben (beide aus PC) und Tragstrukturen (aus SMA) [4, 6] berichtet. Bei den genannten Beispielen handelt es sich um Kunststoffe mit besonders hoher Anfälligkeit für Spannungsrisse. In Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen können jedoch, wie eingangs beschrieben, die meisten Kunststoffe zur Ausbildung von Spannungsrissen neigen [13], sodass die Problemstellung eine entsprechend große Tragweite besitzt.

Trotz dieser Tragweite besteht kein grundlegendes Verständnis zum Thema der klebstoffinduzierten ESC und der Rolle der Oberflächenvorbehandlung. Offen ist u. a., ob die Dauer, während der Klebstoff oder Primer sich im flüssigen Zustand auf der Bauteiloberfläche befindet, eine wesentliche Rolle für ESC spielt [4–7]. In der Zeit zwischen Auftrag und Aushärtung bzw. Ablüftung ist die Diffusion gegenüber dem ausgehärteten Festkörper deutlich schneller und kann daher trotz der kurzen Zeit eine bedeutende Rolle spielen. Auch der bekannte Einfluss des kurzzeitigen Kontakts mit Trennmitteln beim Spritzgussprozess in dessen Folge ESC auftritt deutet darauf hin, dass die Zeitdauer des Kontakts mit dem flüssigen Klebstoff eine Rolle spielen kann. Frei verfügbare Informationen zu dieser Thematik konnten allerdings nicht recherchiert werden.

Cognard wirft zusätzlich die Frage auf, ob die Oberflächenvorbehandlung einen Einfluss auf ESC hat. Er wirft die Hypothese auf, dass durch die Bildung von mehr Ankerpunkten für den Klebstoff oder der Änderung der Quervernetzung der Polymeroberfläche in Folge der Vorbehandlung die ESC verstärkt wird [5]. Auch diese Frage bleibt im Wesentlichen unbeantwortet. Da viele Kunststoffe niederenergetische Oberflächen besitzen und Oberflächenvorbehandlungen somit oftmals notwendig sind, hat diese Hypothese eine sehr hohe Relevanz.

Die Ausführungen machen deutlich, dass der Einfluss klebtechnischer Prozesse auf ESC ein Gebiet mit vielen Unbekannten für die Unternehmen und entsprechend ein Gebiet mit hohem Forschungsbedarf ist.

2.1.2 Additivmigration aus Kunststoffen

So wie die migrationsbedingte Abnahme der Weichmacherkonzentration im Kunststoff zu einer Versprödung (bspw. von Kabelisolierungen durch Kontakt mit ungeeigneten Haftklebmassen) führt, kann parallel die migrationsbedingte Aufnahme in den Klebstoff eine Weichmacherwirkung auf den Klebstoff haben [26]. Darüber hinaus führt eine Anreicherung einiger Additive (bspw. Weichmacher) auch im Betrieb häufig zu Adhäsionsstörungen durch die Ausbildung von Weak Boundary Layers [27]. Einige Beispiele liefern aktuelle Fragestellungen der im pbA vertretenen Firmen. So sind die bei weichgemachtem PVC (PVC-P) enthaltenen Weichmacher und Gleitmittel häufig migrationsfähig und können die Klebbarkeit direkt (bspw. durch Lagerungseinflüsse) oder nachträglich (bspw. durch Anreicherung von Additiven in der Adhäsionszone) beeinträchtigen [26]. Dies wird häufig bei Kaschierfolien für Fensterprofile beobachtet. Dringen die Additive in den Klebstoff ein, kann dessen Kohäsion herabgesetzt werden. Dies ist bspw.

bei Klebebändern für das Kabelmanagement oder Klebebändern mit PVC-P-Linern relevant.

Zusammenfassend führt die Migration von Additiven zwischen Kleb- und Kunststoffen (bei inkompatiblen Rezepturen) zu Problemen durch Rissbildung, Adhäsionsminderung und Änderung der Materialeigenschaften. Diese fallen insbesondere häufig nicht initial, sondern erst bei der Betrachtung des Langzeitverhaltens auf und beeinträchtigen die Qualität der Klebverbindungen erheblich. Daher müssen in der Praxis Lösungen erarbeitet werden, um diese Probleme zu vermeiden.

2.2 Lösungsansätze zur Vermeidung migrationsbedingter Probleme

2.2.1 Anpassung der Polymerchemie oder -formulierung

Eine der Lösungsmöglichkeiten zur Vermeidung migrationsbedingter Probleme beruht auf einer gezielten Anpassung der Rezepturen der eingesetzten Primer, Kleb- und Kunststoffe. So kann der Zusatz von bestimmten Stoffen, die das Eindringen von aggressiven Medien in Kleb- bzw. Kunststoff verlangsamen, zu einer beträchtlichen Verbesserung der Beständigkeit/Langzeitstabilität von Klebverbunden führen. Dies gilt z. B. für Stearate in PVC [28]. Alternativ kann der Gehalt der kritischen, migrierenden Additive bzw. Füllstoffe in der Formulierung verringert werden, um die damit verbundenen Schädigungsmechanismen in der Grenzfläche zu reduzieren und die Beständigkeit der Polymermaterialien dadurch zu erhöhen. Jedoch sind die meisten Additive aufgrund ihrer tragenden Funktion in der Formulierung der Systeme unerlässlich. Dieser Ansatz ist daher nicht kurzfristig umsetzbar, erfordert aufwändige Produktentwicklungs- und -qualifizierungsarbeiten, schränkt die Auswahl an Polymersystemen ein und verursacht hohe Kosten und Unsicherheiten.

2.2.2 Nasschemische Vorbehandlungsprozesse

Eine weitere Möglichkeit zur Problembehebung ist die nasschemische Beschichtung (Lackierung) der Klebflächen. Diese führt jedoch zu Haftungsproblemen und ist zeit- und kostenintensiv [4]. Alternativ kann eine Applikation mehrerer Primerschichten die Rissentstehung deutlich verringern. Dieser Lösungsansatz wurde am Beispiel von PC und PC-Blends untersucht und von der Daimler AG zum Patent angemeldet [4, 29]. Dickere Primerschichten können jedoch aufgrund der begrenzten Kohäsion des Primers die Klebverbindung schwächen. Produktionstechnisch führt der doppelte Auftrag darüber hinaus zu Herausforderungen bei der Qualitätssicherung und zu verlängerten Taktzeiten, da jede aufgetragene Primerschicht zeitlich ablüften muss. Dabei können die als Barrierschicht

eingesetzten Primer ggf. auch Bestandteile wie Lösungsmittel oder Additive enthalten, die in den Grenzbereich migrieren und ebenfalls zur Rissbildung im Kunststoff führen können. Ferner werden nasschemische Primersysteme aufgrund ihrer GefahrstoffEinstufung auch bereits arbeits- und umweltschutztechnisch kritisch gesehen und in Firmen substituiert. In diesem Zusammenhang stellt die ständige Verschärfung der Gesetzeslage (bspw. REACH) die Zukunftstauglichkeit primerbasierter Lösungen in Frage.

Zur Behinderung der Migration aus dem Polymer wurden bisher hauptsächlich Verfahren für PVC entwickelt. Zu unterscheiden sind dabei (teilweise patentierte) Verfahren, welche die Netzwerkbildung im gesamten Polymer beeinflussen bzw. die Oberfläche modifizieren. Als Beispiel kann die Zugabe von Trimethylolpropantriacrylat (TMPTMA) und eine anschließende UV-Vernetzung oder die Zumischung von Allylestern genannt werden. Nachteil derartiger Verfahren ist eine Zunahme der Sprödigkeit des PVC, wodurch die Verarbeitbarkeit stark beeinträchtigt wird [30, 31]. Des Weiteren kann die Aufbringung von Schutzschichten auf Basis eines Epoxy-Acrylats mit nachfolgender UV-Härtung genannt werden [30]. Zudem werden Schichten auf PVC-Basis aufgebracht, bei denen das Cl-Atom z. B. durch eine Thiocarbamat-Gruppe substituiert wird. Die Beschichtung wird dann in flüssiger Form auf das additivbeladene PVC mit den üblichen Beschichtungsverfahren (Walze, Sprühverfahren) aufgebracht [30]. Nachteile der genannten Verfahren sind jedoch der hohe Zeitbedarf und die hohen Temperaturen für die Aushärtung bzw. Vernetzung des applizierten Schichtsystems.

2.2.3 Trockene Niederdruck-Plasmaverfahren

Bei Sheet Moulding Compounds (SMC) begünstigt die Beschädigung der Presshaut (bspw. durch Schleifprozesse) die Ausgasung und Migration niedermolekularer Bestandteile. Durch eine Beschichtung von SMC im Niederdruckplasma mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Precursor kann ein Austreten von Styren ab 200 nm Schichtdicke verhindert werden. Alternativ konnte die Emission von Styren aus SMC durch Gasphasenfluorierung unter Sauerstoffabschluss ebenfalls verringert werden. Mit beiden Beschichtungsverfahren konnte die Klebfestigkeit mit einem Epoxidharz insbesondere nach Alterungsversuchen signifikant im Vergleich zum Ausgangszustand gesteigert werden [32].

Durch Niederdruckplasmabehandlung von PVC-P konnte die Migration von Weichmachern (Di-2-Ethylhexyladipat) in Öle bei gleichzeitiger Erhöhung der Oberflächenpolarität ebenfalls verringert werden. Dies wurde durch die höhere Vernetzung der Oberfläche und die Integration von sauerstoffhaltigen Gruppen nach der Behandlung begründet.

Wurde zusätzlich der Weichmacher durch ein ethylenbasiertes elastomeres Terpolymer ersetzt, konnte die Migration vollständig verhindert werden [33].

Auch die Applikation von funktionellen, plasmapolymere Barriereschichten kann die Beständigkeit bzw. Langzeitstabilität von Polymeren verbessern. So konnte die Spannungsrisbildung von Kunststoffen unter kritischen Medieneinflüssen durch das plasma-basierte Aufbringen von Schutzschichten deutlich reduziert werden, sodass die Zeit bis zum Versagen der Polymerprüfkörper in den zerstörenden mechanischen Prüfungen entsprechend erhöht werden konnte [34]. Eine weitere Veröffentlichung zeigt, dass sich in einem Niederdruckplasmaprozess applizierte, ca. 100 nm dicke plasmapolymere SiO_x-Beschichtung etwa 71 % der Migration des Weichmachers Diethylhexylphtalat (DEHP) in PVC verhindern lässt [35]. Auch das Eindringen von wesentlich kleineren Bestandteilen als Additive/Füllstoffe in Kunststoffe kann durch plasmapolymere Beschichtungssysteme erfolgreich gehemmt werden. So wurden gute Barriereigenschaften von alternierend aufgebauten, im Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren abgeschiedenen SiO_x/SiO_xCy-Schichten gegenüber der Sauerstoffpermeation in die lebensmittelindustrielle relevanten Folien erforscht [36].

Durch die genannten Beispiele wird der im vorliegenden Vorhaben angestrebte Lösungsansatz (plasmapolymere Barrierebeschichtung von Kunststoffoberflächen) gestützt. Jedoch wurden andere Additive neben DEHP sowie deren Einfluss auf die Adhäsionsbildung und -Langzeitstabilität von Klebstoffen in Fei et al. nicht betrachtet [35]. Außerdem stellen ein hoher Platzbedarf, hohe Anschaffungs- und Wartungskosten der Anlagen sowie relativ niedrige Beschichtungsraten wesentliche Nachteile der Niederdruckplasmatechnik dar.

2.2.4 Trockene Atmosphärendruck-Plasmaverfahren

ADP-Prozesse werden zurzeit hauptsächlich zur Vorbehandlung von Oberflächen in der Produktion eingesetzt und haben dort große Verbreitung gefunden [37]. Ein typisches Anwendungsbeispiel ist die Reinigung und Aktivierung von Polymerbauteilen vor dem Kleben im Automobilbereich [38], indem die Benetzung der Klebfläche mit dem Klebstoff sowie die Adhäsionsbildung des Klebstoffes durch das Plasma gesteigert werden.

Auch zur Verhinderung von Additivmigration zeigten die AD-Plasmaverfahren ihr Potenzial. Der Schwerpunkt lag hierbei auf der Verbesserung der physiologischen Unbedenklichkeit. So wurde z. B. die UV-Strahlung einer Atmosphärendruck-Barrierentladung genutzt, um Weichmachermoleküle in der Grenzfläche von Weich-PVC-Folien zu

fragmentieren und die Fragmente mit den benachbarten Molekülen zu verbinden [39]. Das so entstandene Netzwerk bildete eine Schutzbarriere, welche die Migration von gesundheitsbedenklichen, phthalathaltigen Weichmachern aus dem Weich-PVC-Bulk um bis zu 95 % reduzierte. Dies macht den erprobten technischen Ansatz insbesondere für medizinische Produkte wie z. B. Blutbeutel sehr attraktiv. Jedoch wurden potentielle Einsatzmöglichkeiten dieses Prozesses für klebtechnische Anwendungen in Fischer et al. nicht untersucht [39]. Außerdem können die Prozessgaskosten (Argon) sowie die Geometrie der DBD-Entladung (ein enger Spalt zwischen zwei Elektroden) die Anwendungsbereiche des eingesetzten Entladungstyps entsprechend einschränken.

Seit kurzer Zeit können auch mit Plasmajet-Quellen funktionale Beschichtungen durch Plasmapolymerisation bei Atmosphärendruck abgeschieden werden [40–43]. Bei der Plasmapolymerisation wird ein Monomer (Precursor) in einem Plasma fragmentiert (vgl. Abbildung 2). Dazu wird der Precursor als Gas oder Flüssigkeit am Düsenausgang mit dem Plasma vermischt. Ein Teil dieser Fragmente scheidet sich anschließend unter gegenseitiger Vernetzung auf einem Substrat ab. Durch eine gezielte Variation der maßgebenden Prozessparameter wie Gasfluss, Art und Menge des eingespeisten Precursors, Plasmaanregungsbedingungen etc. in einem breiten Parameterfenster können dabei plasmapolymere Schichten unterschiedlicher Funktionalität abgeschieden werden [44].

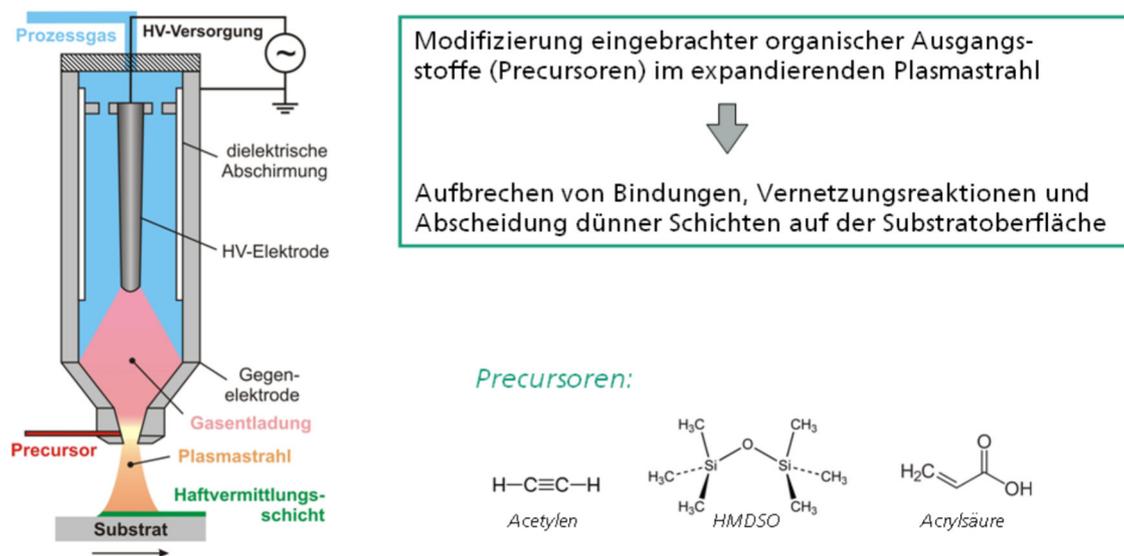


Abbildung 2: Schichtabscheidung durch Plasmapolymerisation bei Atmosphärendruck mit einem Plasmajet.

Als industrielles Beispiel für diese Technologie kann der Einsatz beim Korrosionsschutz auf Aluminium eines Motorpumpengehäuses genannt werden. Die Abscheidung haftvermittelnder Schichten auf Kunststoffen ist dagegen nicht Stand der Technik. Ursache dafür

ist die Schwierigkeit eine aus-reichende Adhäsion zu erzielen und fehlende Kenntnisse an die Anforderungen an eine haftvermittelnde Schicht und deren geeignete Abscheidung mittels Plasmadüsen. So konzentrieren sich die aktuellen Publikationen bislang nahezu ausschließlich auf metallische Substrate [41–43].

Verwandt mit der Plasmapolymerisation unter Atmosphärendruckbedingungen ist die Abscheidung von amorphen, glasartigen Haftvermittlerschichten durch Flammpyrolyseprozesse, z. B. dem Pyrosil®-Verfahren [45]. Allerdings weisen die so aufgetragenen Schichten prozessbedingt keine Möglichkeiten zur Variation der chemischen Funktionalität auf, sondern müssen nachträglich mit zusätzlichen nasschemischen Haftvermittlern ausgestattet werden. Darüber hinaus kommt es zu einer thermischen Belastung des Substrates. Beim sogenannten Aldyne-Prozess wird mithilfe einer „Corona-Entladung“ eine haftverbessernde Siliziumoxid-Schicht aus einem Silan/Stickstoff-Gemisch abgeschieden [46]. Dieser Prozess ist jedoch aufgrund der Charakteristika der Corona-Entladung auf sehr dünne Substrate beschränkt (< 3 mm).

Die im Rahmen des vorliegenden Vorhabens zu erforschenden Plasmabeschichtungsprozesse mit Hilfe von ADP-Jets sind von den genannten Einschränkungen befreit. Im Gegensatz zu Niederdruck-plasmaanlagen sind ADP-Quellen deutlich kompakter, kostengünstiger und ermöglichen eine lokale, inline-fähige Durchführung der Oberflächenvorbehandlung. Dabei sind die Belastung von behandelten Kunststoffen mit UV-Strahlung sowie die typischen Ätzraten deutlich geringer, sodass eine Versprödung bzw. Schwächung der Polymergrenzfläche sowie eine unerwünschte Freilegung von Additiven bei derartigen Verfahren vermieden werden können [47, 48]. Wie die Beschreibung des Stands der Technik zeigt, benötigt es vorwettbewerbliche Forschung, um die ADP-Technik sicher zur Anwendung zu bringen. Die im Projekt angestrebten Forschungsergebnisse haben ein großes Anwendungspotenzial und sind von einem hohen Interesse für viele Industriebranchen.

3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Der Lösungsweg des Forschungsprojekts umfasst den Aufbau eines grundlegenden Verständnisses für die schädigenden Effekte der Additivmigration in Kunststoffklebungen. Dabei werden unterschiedliche Klebstoff- und Polymerkombinationen untersucht, um zu analysieren, welche Materialkombinationen kritisch sind und zu Adhäsionsstörungen führen. Zur Vermeidung solcher Schädigungen werden polymere Barrierebeschichtungen mittels atmosphärendruckbasierten Plasmaverfahren entwickelt und aufgebracht. Durch Variation der Schichtdicke und chemischen Zusammensetzung wird gezielt eine haftvermittelnde Schutzschicht erzeugt, welche die Migration kritischer Additive unterbindet. Die Barrierewirkung dieser Schichten wird durch klebtechnische Prüfungen sowie beschleunigte Alterungs- und Migrationsversuche bewertet. Analytische Untersuchungen an den Bruchflächen ermöglichen die Korrelation zwischen Additivmigration, Schädigung und Schichtwirkung. Das so gewonnene Wissen dient der Entwicklung langzeitstabiler Kunststoffklebungen, die durch Plasmabeschichtungen gegen additivbedingte Versagensmechanismen geschützt werden. Das methodische Gesamtkonzept des Projekts, die Aufteilung der Forschungseinrichtungen sowie die Arbeitspakete (AP) sind in Abbildung 3 dargestellt.

Beschreibung der Arbeitspakete (AP)	1. Projektjahr												2. Projektjahr											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
AP1 Auswahl und Beschaffung von Versuchsmaterialien	■	■	■	■																				
AP2 Prüfkörperherstellung und Materialgrundcharakterisierung		■	■	■	■	■	■																	
AP3 Atmosphärendruck-Plasmabeschichtungsprozesse					■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■					
AP4 Klebtechnische Prüfungen								■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AP5 Beschleunigte Migrations- und Alterungsversuche																	■	■	■	■	■	■	■	■
AP6 Analytik zur Charakterisierung der Versagensursachen geklebter Verbindungen								■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
AP7 Analyse und Transfer der Projektergebnisse	■												■									■	■	■
PbA-Sitzungen	1											2												3

Abbildung 3: Methodisches Gesamtkonzept in Form eines GANTT-Plans.

4 Durchgeführte Arbeiten

4.1 Verwendete Materialien

Nach Rücksprache mit dem pbA wurden die in Tabelle 2 aufgelisteten Klebstoffe und Materialien ausgewählt. Ursprünglich war geplant, einen eigenformulierten Klebstoff mit bekanntem Additivpaket im Rahmen des Projekts zu untersuchen, jedoch wurde auf Wunsch des pbAs aufgrund fehlender Industrierelevanz darauf verzichtet und ausschließlich kommerziell erhältlich Klebstoffe und Primer betrachtet. Außerdem wurde bei Fall A (Klebstoffinduzierte Schädigung), nicht wie im Antrag vorgesehen, ausschließlich PC als Kunststoff getestet, sondern deutlich mehr Kunststoffe untersucht, um kritische Kunststoff-Medium-Kombinationen zielgerichtet ermitteln zu können. Neben PC wurden demnach weitere amorphe Kunststoffe wie PC/ABS und PMMA ausgewählt, bei denen einzelne Mitglieder des pbAs bereits Erfahrungen hinsichtlich Spannungsrisssproblematik gesammelt hatten. Zusätzlich wurde als Referenz ein teilkristalliner Kunststoff (PP) untersucht.

Tabelle 2: Verwendete Materialien und Klebstoffe getrennt nach den beiden Fällen: a) Klebstoff-, b) Kunststoffinduzierte Schädigung.

Fall A: Klebstoffinduzierte Schädigung Ausgewählte Materialien	Fall B: Kunststoffinduzierte Schädigung Ausgewählte Materialien
Polymere	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Makrolon® 2605 (PC-SG), Covestro AG ▪ PC (PC-LA), Lakowa Kunststoffbe- und verarbeitung GmbH ▪ Bayblend® T85 XF (PC/ABS-SG), Covestro AG ▪ PC/ABS (PC/ABS-LA), Lakowa Kunststoffbe- und verarbeitung GmbH ▪ IH830 PMMA (PMMA-SG), LG Chem Ltd ▪ SorVyl G 2171 / 9005 11/01 (PVCP-WKW), Polymer-Chemie GmbH ▪ RAU-EMP6313-1280 (PP-RE), REHAU Industries SE & Co. KG 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ SorVyl G 2171 / 9005 11/01 (PVCP-WKW), Polymer-Chemie GmbH
Klebstoffe	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ WELDYX® PROFESSIONAL 5 black (2K MMA), GlueTec Industrieklebstoffe GmbH & Co. KG ▪ Sabatack® 750 (1K MS), SABA Dinxperlo BV ▪ DELO-DUOPOX® AD840 (2K Epoxy), DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KGaA ▪ Sikaflex®-645 (1K PU), Sika Deutschland GmbH ▪ SikaForce®-436 L25 (2K PU), Sika Services AG ▪ BETAPRIME™ 5404 (Primer), Dow Europe GmbH 	

Auf der Seite der Klebstoffe wurde ebenfalls eine breite Palette an Systemen unterschiedlicher chemischer Basis gewählt. Neben typischen Klebstoffsystemen wie 2K MMA, 2K/1K PU, 2K Epoxy, 1K MS wurde auch ein Primer hinsichtlich Klebstoffinduzierter Schädigung untersucht.

Für Fall B (Kunststoffinduzierte Schädigung) wurde von einem Mitglied des pbAs ein weichmacherhaltiges PVC-P zur Verfügung gestellt. Im Rahmen von Fall B wurden darüber hinaus weiterführende Untersuchungen an recycelten Fensterprofilen durchgeführt, mit dem Ziel, potenzielle kunststoffinduzierte Schädigungsmechanismen bei kaschierten Profilen nachzuweisen (vgl. vaW-Leistungen). Die entsprechenden Ergebnisse können jedoch nicht im Abschlussbericht dargestellt werden. Nach Abschluss der Versuchsreihen wurde festgestellt, dass die zur Verfügung gestellten Fensterprofile nicht dem standardisierten Produktionsprozess entsprachen. Infolgedessen konnten keine reproduzierbaren und belastbaren Ergebnisse erzielt werden.

4.2 Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung

Die Spannungsrissempfindlichkeit (Fall A: Klebstoffinduzierte Schädigung) relevanter Werkstoffe gegenüber ausgewählten Klebstoffen, Klebstoffkomponenten bzw. Primer wurde am SKZ im unbehandelten Ausgangszustand im Biegestreifenverfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 22088-3 ermittelt. Im Unterschied zur Norm kamen aufgrund von Materialmangel 1BA- anstelle von 1A-Zugstäben zum Einsatz. Diese wurden zunächst aus den einzelnen Kunststoffen (vgl. Abschnitt 4.1) gefräst bzw. gestanzt und anschließend in Biegeschablonen mit variierenden Biegeradius r , d.h. unterschiedlicher Randfaserdehnung ε_x (0 %, 0,5 %, 1,0 %) eingespannt. Der Zusammenhang der beiden Größen ist in Gleichung 1 dargestellt. d steht für die Probendicke, die je nach Material zwischen 3 mm und 5 mm variierte:

$$\varepsilon_x = \frac{100 * d}{2r + d} [\%] \quad 1$$

Unmittelbar nach dem Aufbringen der externen Spannung wurden die betreffenden, ESC-aktiven Medien (Klebstoffe, Klebstoffkomponenten, Primer) möglichst dünn¹ mit einem

¹ Abweichend zur Norm DIN EN ISO 22088-3, in der der Auftrag einer 2 mm bis 4 mm dicken Pastenschicht beschrieben wird, wurden die Klebstoffe und Primer nur dünn aufgetragen. Ziel war es, den Einfluss der Klebschicht beim Zugversuch möglichst gering zu halten. Pasten können vor dem Zugversuch entfernt werden, bei ausgehärteten Klebstoffen ist dies nicht möglich.

Pinsel auf den verjüngten Bereich des Zugstabs aufgetragen und nach 48 h wieder ausspannt (vgl. Abbildung 4). Im Anschluss erfolgte eine optische Sichtprüfung der Werkstoffe nach Spannungsrissen. Falls die Proben nicht schon in der Einspannung brachen, wurden sie nach DIN EN ISO 527-2 im Zugversuch geprüft. Pro Material-Medium-Kombination wurden die in Tabelle 3 gezeigten Zustände in Dreifachbestimmung geprüft.

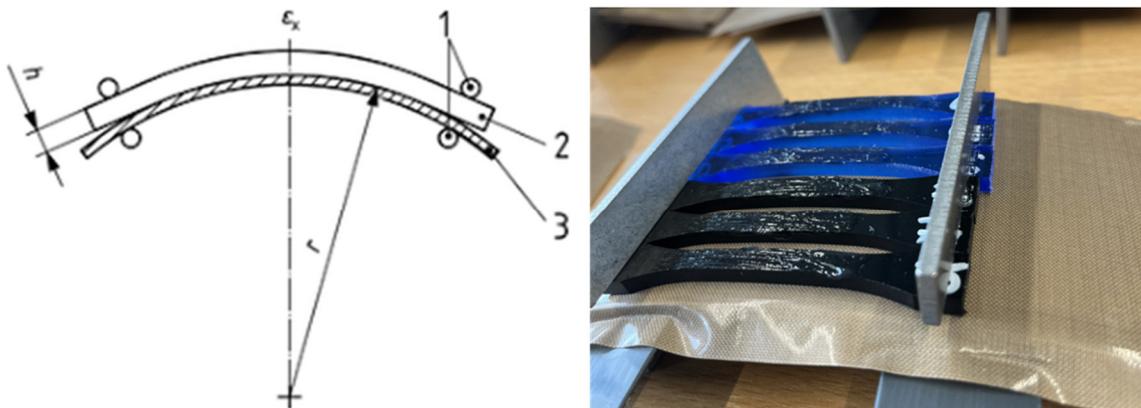


Abbildung 4: links: Schematische Zeichnung der Biegestreifenprüfung nach DIN EN ISO 22088-3 mit Einspannung (1), Probe (2), Biegeschablone (3). ϵ_x ist dabei die aufgebraute Randfaserdehnung, r der Biegeradius und h die Probendicke. Rechts: Eingespannte Zugproben im Biegestreifenversuch mit aufgestrichenem Klebstoff im verjüngten Bereich der Schulterstäbe.

Um die Spannungsrissempfindlichkeit ausgewählter Klebstoff-Medium-Kombinationen zu verringern, wurde im Rahmen des Forschungsprojektes Barrierebeschichtungen entwickelt und mittels Atmosphärendruckplasma appliziert. Um die Wirksamkeit der Beschichtungen hinsichtlich Klebstoffinduzierter Schädigung (Fall A) bewerten zu können, wurden am SKZ ebenfalls Versuche nach dem Biegestreifenverfahren mit beschichteten und mit Medium beaufschlagten Kunststoffen durchgeführt. Außerdem wurde untersucht, inwiefern eine reine Plasmaaktivierung bzw. Beschichtung bereits Einfluss auf die Spannungsrissbeständigkeit von Kunststoffen gegen das Medium Luft bietet.

Tabelle 3: Per Biegestreifenverfahren geprüfte Zustände bei jeder getesteten Klebstoff-Medium-Kombination.

#	Medium	Randfaserdehnung in %
1	-	0
2	-	1,0
3	ja	0
4	ja	0,5
5	ja	1,0

4.3 Oberflächenbeschichtung mittels Atmosphärendruckplasma

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden zur Durchführung der Beschichtungsprozesse nach Rücksprache mit dem pbA eine kommerziell erhältliche Atmosphärendruck-Plasmaquelle (OpenAir[®], Plasmatrete GmbH, Steinhagen) am Fraunhofer IFAM eingesetzt (vgl. Abbildung 5). Hierbei wurde eine gepulste, bogenähnliche Plasmaentladung zwischen der gespeisten Innenelektrode und dem geerdeten Gehäuse der Plasmaquelle erzeugt, während Hexamethyldisiloxan (HMDSO) ins Druckluft-Plasma bzw. Acetylen (C_2H_2) ins Stickstoff-Plasma als schichtbildender Precursor eingespeist wurde. So konnten siliziumorganische Beschichtungen (SiO_x) bzw. amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten (a-C:H) im Rahmen des Projektes realisiert werden.

Um eine möglichst gleichmäßige, flächige Beschichtung der Polymersubstrate zu erzielen, wurden die Proben in einem mäanderförmigen Muster, wie in Abbildung 5 (rechts) dargestellt, mit der Plasmaquelle behandelt. Durch die Variation der wesentlichen Prozessparameter, einschließlich der Art und Menge des Precursors, des Abstands zwischen dem Plasmadüsenaustritt und der Substratoberfläche (d), der Vorschubgeschwindigkeit (v), des Abstands zwischen den einzelnen Verfahrenspuren (B) sowie der Anzahl der Prozesszyklen (Wiederholungen Z), konnten sowohl die Dicke als auch der Vernetzungsgrad (Cross-Linking) der resultierenden Beschichtung sowie die thermische Belastung des Polymersubstrates systematisch und gezielt angepasst werden. Die Einstellungen des Plasmagenerators (Frequenz und Spannung) sowie der Prozessgasfluss wurden bei allen Versuchen konstant gehalten.

Um die Schichtadhäsion zu verbessern, wurden die zu beschichtende Substrate durch einen vorhergehenden Reinigungs- und Aktivierungsprozess mit derselben Atmosphärendruck-Plasmaquelle (jedoch ohne Einspeisung des Precursors) vorbehandelt.

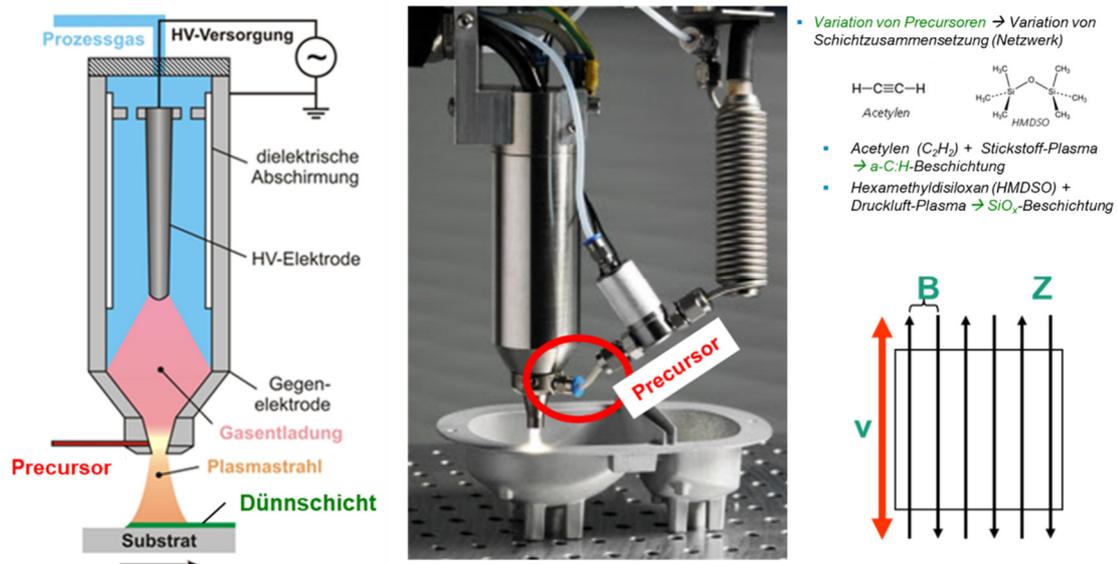


Abbildung 5: Für Durchführung der Beschichtungsprozesse eingesetzte Atmosphärendruck-Plasmaquelle (OpenAir®, Plasmatreteat GmbH, Steinhagen). Rechts: Mäanderförmiger Muster mit variierbaren Prozessparametern für flächige Beschichtung von flachen Polymersubstraten.

4.4 Analytik zur Schichtcharakterisierung

Für eine umfassende, systematische Analyse der im Projekt applizierten Beschichtungen und Bewertung ihrer Qualität, Eigenschaften und Funktionalität (Barrierewirkung) wurden im Wesentlichen folgende oberflächenanalytische Verfahren herangezogen.

4.4.1 Reflektometrie

Die Bestimmung der Schichtdicke der applizierten Beschichtungen erfolgte mittels spektroskopischer Reflektometrie. Hierbei wurde ein Dünnschicht-Messsystem (Reflektometer) Filmetrics F20 eingesetzt, mit dem die Intensität des von der Probenoberfläche reflektierten Lichts im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 1050 nm erfasst wurde. Anschließend wurden die gewonnenen Interferenzmuster unter der Annahme eines festen Brechungsindex von ca. 1,46 für SiO_x - bzw. 1,60 für a-C:H-Beschichtungen analysiert, wodurch die Schichtdicke als Fitparameter ermittelt werden konnte.

Da das Verfahren hochreflektierende Oberflächen voraussetzt, war eine direkte Analyse der beschichteten Polymersubstrate nicht möglich. Daher wurden begleitende Si-Wafer-Proben hergestellt, die gleichzeitig mit den Polymerproben beschichtet und für die Schichtdickenmessungen mittels Reflektometrie verwendet wurden. Es erfolgte eine fünffache Bestimmung, indem die Schichtdickenmessungen an fünf unterschiedlichen

Stellen der untersuchten beschichteten Probe durchgeführt und die erhaltenen Messwerte anschließend gemittelt wurden.

4.4.2 Ellipsometrie

Ergänzend zu den Messungen mittels Reflektometrie wurde die Dicke der erzielten Beschichtungen auch durch Ellipsometrie bestimmt. Hierbei wurde die beschichtete Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, und der reflektierte Lichtstrahl wurde detektiert. Anhand der Veränderungen der Polarisierung der Lichtstrahlung nach der Reflexion konnten die Schichtdicke sowie der Brechungsindex der Schicht als Fitparameter im implementierten Modell bestimmt werden.

Die Messungen am Fraunhofer IFAM erfolgten mit einem VASE[®] Ellipsometer VB-400 in Kombination mit einem High Speed Monochromator System HS-190 (J.A. Woollam Co. Inc., USA). Da das Verfahren, ähnlich wie die Reflektometrie, hochreflektierende Oberflächen voraussetzt, wurden begleitend Si-Wafer-Proben hergestellt. Diese Proben wurden gleichzeitig mit den Polymerproben beschichtet und für die Schichtdickenmessungen mittels Ellipsometrie verwendet.

4.4.3 Lichtmikroskopie

Zur optischen Bewertung der Proben und insbesondere zur Charakterisierung der in den durchgeführten Biegestreifenprüfungen sowie Klebprüfungen erzeugten Bruchbilder wurde die Lichtmikroskopie eingesetzt. Dabei war es möglich, digitale Aufnahmen der Proben mit verschiedenen Vergrößerungen (bis zu 2.500-fach) und spezifischen, reproduzierbaren Lichtverhältnissen zu erfassen.

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen am Fraunhofer IFAM wurde ein digitales Lichtmikroskop Keyence VHX-7000 verwendet. Die Lichtmikroskopie am SKZ erfolgte mit Hilfe eines Stereo-Lichtmikroskops Leica M165 C.

4.4.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX)

Für eine höhere Vergrößerung bei gleichzeitig guter Schärfentiefe wurde für die optische Prüfung der Probenoberfläche zusätzlich das Rasterelektronenmikroskop (REM) eingesetzt. Das Prinzip beruht auf dem Reflexionsverfahren, wobei die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mittels eines Elektronenstrahls gerastert wird und die von jedem Punkt zurückgestreuten Elektronen detektiert werden. Dabei lässt sich ein Gesamtbild des

Oberflächenzustandes erzeugen [49]. Zur Detektion der Elektronen stehen der InLens- und der SE2-Detektor zur Verfügung. Das aus dem InLens-Signal erzeugte Bild zeigt starke Materialkontraste, während das SE2-Bild bessere topografische Informationen liefert.

Die durch den Elektronenstrahl angeregten Atome in der Probe emittieren Röntgenstrahlen, deren Energie spezifisch für die jeweiligen Elemente ist. Die Intensität dieser Röntgenstrahlen wurde in Abhängigkeit von ihrer Energie gemessen und quantitativ analysiert. Auf diese Weise konnte die relative Menge der detektierten chemischen Elemente in Atom% oder Massen% bestimmt werden (EDX-Messungen).

Die REM/EDX-Untersuchungen erfolgten am Phenom XL G2 Desktop SEM der Firma ThermoFisher Scientific Inc. Je nach angestrebter lateraler Auflösung und Aufnahmemodus (BSE bzw. SE) wurde eine Beschleunigungsspannung zwischen 5 und 10 kV eingestellt. Um störende Aufladungseffekte an den Polymerproben zu minimieren und somit scharfe Bildaufnahmen zu ermöglichen, wurden die zu untersuchenden Substrate zuvor mit einer dünnen (ca. 20 nm) Kohlenstoffsticht besputtert.

4.4.5 FTIR-Spektroskopie

Zur Identifizierung und Analyse funktioneller Gruppen sowie chemischer Verbindungen in den Beschichtungen wurde die ATR-FTIR-Methode (Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrarotspektroskopie) angewendet. Dabei wird die beschichtete Probe in direkten Kontakt mit einem ATR-Kristall gebracht, in den Infrarotstrahlung mit Wellenzahlen von ca. 4.000 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} eingekoppelt wird. Aufgrund des hohen Brechungsindex des ATR-Kristalls tritt an der Grenzfläche zwischen dem Kristall und der Probe eine Totalreflexion des Infrarotstrahls auf. Moleküle in der Probe absorbieren spezifische Wellenlängen des Infrarotlichts, was zu einer Änderung der Intensität des reflektierten Lichts führt. Diese Änderungen werden mit einem Detektor erfasst und in ein Absorptionsspektrum umgewandelt.

Das resultierende Spektrum zeigt charakteristische Peaks, die den spezifischen chemischen Bindungen und funktionellen Gruppen der Probe entsprechen. Diese Peaks können zur Identifizierung und Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Probe herangezogen werden. Somit kann in Abhängigkeit von den Prozessparametern analysiert werden, inwiefern sich die funktionellen Gruppen des zur Beschichtung eingesetzten Precursors im Netzwerk des resultierenden Beschichtungssystems wiederfinden.

Zur Durchführung der FTIR-Messungen am Fraunhofer IFAM wurde ein FTIR-Spektrometer Vertex 70 der Firma Bruker eingesetzt.

4.4.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, Engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy) beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem durch Röntgenstrahlung Photoelektronen aus einer Festkörperoberfläche ausgelöst werden. Die Bestimmung der kinetischen Energie dieser Elektronen erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Beschaffenheit der untersuchten Probenoberfläche. Die Informationstiefe von XPS wird durch die begrenzte Austrittstiefe der emittierten Elektronen bestimmt und beträgt ca. 10 nm. Somit erlaubt die Methode eine quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches sowie der Bindungszustände der detektierten Elemente. Dabei werden alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium erfasst. Die Quantifizierung erfolgt auf Basis dokumentierter relativer Sensitivitätsfaktoren der Elemente unter Berücksichtigung der spezifischen Analysatortransmissionsfunktion, basierend auf der Annahme einer homogenen Verteilung der Elemente innerhalb der XPS-Informationstiefe.

Die XPS-Untersuchungen am Fraunhofer IFAM erfolgten mit einem Thermo K-Alpha K1102-System mit vorgeschalteter Argon-Glovebox für die Handhabung luftempfindlicher Proben. Die Nachweisempfindlichkeit der durchgeführten Messungen ist elementspezifisch und lag bei ca. 0.1 at%. Zur Kompensation von Aufladungseffekten an den untersuchten Proben wurde die den C-C/C-H-Spezies zuzuordnende C1s-Hauptphotoemissionslinie bei der Auswertung auf 285 eV festgelegt, dadurch verschieben sich die Lagen der weiteren Photolinien entsprechend.

Es erfolgte eine zweifache Bestimmung, indem die Messspektren an zwei unterschiedlichen Stellen der untersuchten Probenoberfläche aufgenommen und entsprechend ausgewertet wurden.

4.4.7 Kontaktwinkelmessungen

Der Kontaktwinkel ist ein Maß für die Benetzbarkeit einer Probenoberfläche mittels einer Flüssigkeit. Er bildet sich aus zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Umriss der Kontaktfläche des Feststoffes. Beträgt der Kontaktwinkel 0° , liegt eine vollständige Benetzung vor. Ein Kontaktwinkel zwischen 0° und 90° zeigt eine gute Benetzbarkeit, während Werte oberhalb 90° auf eine schlechte Benetzbarkeit hinweisen. Gemäß der Young-

Gleichung besteht ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel, der Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung und der freien Oberflächenenergie. Dieser bildet die Grundlage für alle Modelle zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie (OFE) mittels Kontaktwinkelmessungen [50, 51]. Hierzu zählt die im Projekt angewendete Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK), bei der die ermittelte freie Oberflächenenergie in ihren polaren und dispersiven Anteil aufgespalten werden konnte [52].

Am Fraunhofer IFAM wurden die Kontaktwinkelmessungen mit dem Drop Shape Analyzer DSA100 der Firma Krüss GmbH durchgeführt. Es erfolgten dynamische Kontaktwinkelmessungen mit Hilfe von drei folgenden, unterschiedlich polaren Testflüssigkeiten: Wasser, Ethylenglykol und Diiodmethan.

4.4.8 Octan-Tests

Zur Analyse der Additiv-Migrationsvorgänge aus polymeren Füge­teilen und somit zur Charakterisierung der angestrebten Barrierewirkung der Plasmapolymerschichtungen im Fall B („Kunststoff-induzierte Schädigung“) wurde ein sogenannter Octan-Test durchgeführt. Dabei wurden die unbeschichteten und beschichteten Polymer­substrate (PVCP-Proben) über ein Rollrandglas in Kontakt mit einer Säule unpolarer (Octan) und polarer (D-Wasser) Flüssigkeit gebracht, wie in Abbildung 6 (links) dargestellt, und für einen Zeitraum von 1 Tag bei Raumtemperatur gelagert. Die Menge der Testflüssigkeit im Rollrandglas betrug etwa 4 g, während sich eine konstante Wechselwirkungsfläche aufgrund des Durchmessers des Rollrandglases von ca. 18 mm ergab.

Nach der Auslagerung wurde eine Probe der Testflüssigkeit in eine Quarz-Küvette überführt und mit Hilfe eines UV-VIS-Spektrometers (Specord 210 Plus) analysiert. Hierbei wurde ein Absorptionsspektrum im Spektralbereich von 250 nm bis 400 nm über die Absorptionslänge von 10 mm (Breite der Quarz-Küvette) aufgenommen und mit dem Spektrum von reinem Octan bzw. D-Wasser verglichen. Es stellte sich heraus, dass die während der Auslagerung in Octan extrahierten Additive charakteristische Absorptionspeaks bei etwa 275 nm und 282 nm aufwiesen (vgl. Abbildung 6, rechts).

Um die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes bzw. des linearen Zusammenhangs zwischen der gemessenen Absorption und der Konzentration des absorbierenden Mediums zu gewährleisten, mussten die nach der Auslagerung in Octan entnommenen Proben aufgrund der hohen Konzentration der extrahierten Additive noch zusätzlich stark verdünnt werden (50 µl Extrakt + 1950 µl Octan). Aufgrund der deutlich niedrigeren Löslichkeit

der Additive in D-Wasser konnte hingegen auf die Verdünnung der Extrakt-Proben nach der Auslagerung in D-Wasser verzichtet werden. Dabei lag die Intensität des Absorptionsspeaks bei 282 nm unterhalb der Nachweisgrenze, sodass nur die Absorption bei 275 nm detektiert und analysiert werden konnte (vgl. Abbildung 6, rechts).

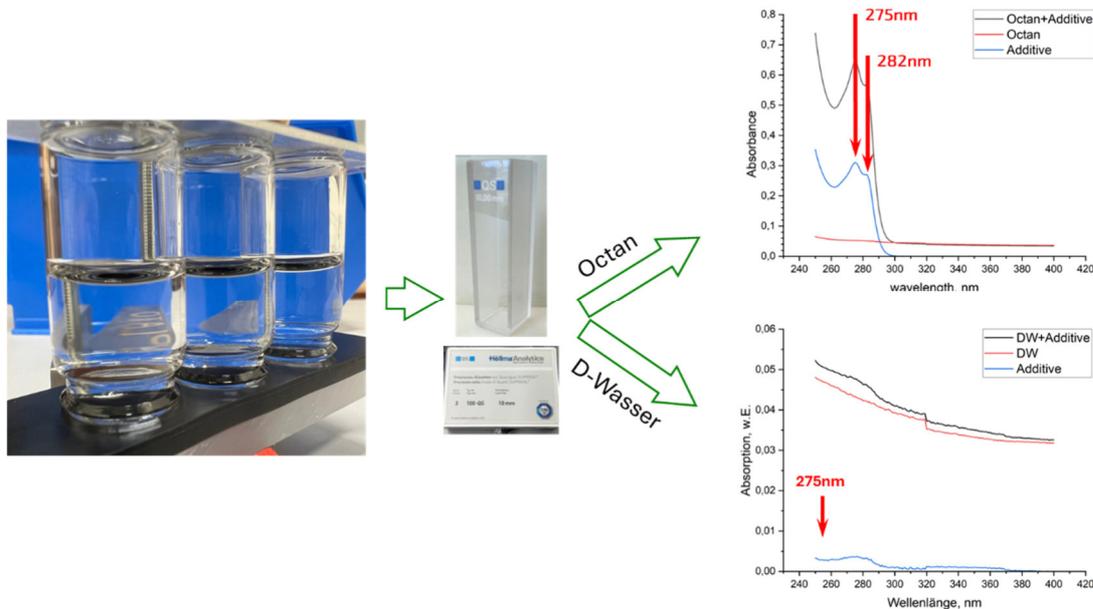


Abbildung 6: Testaufbau (links) und UV-VIS-Absorptionsspektren nach Auslagerung der Proben in Octan bzw. D-Wasser (rechts) zu Charakterisierung der Additiv-Migrationsvorgänge aus polymeren Füge­teilen.

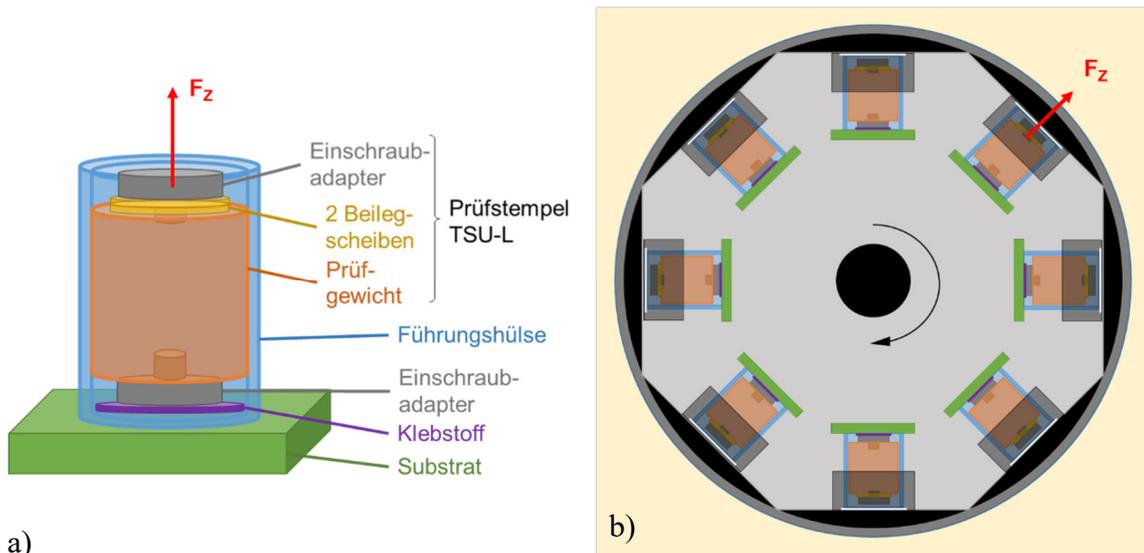
Die aufgenommenen Absorptionsspektren ermöglichten eine semiquantitative Analyse der herausmigrierten Menge der Additive, wobei die angestrebte Barrierewirkung der Beschichtungen durch den Vergleich der Testergebnisse an beschichteten und unbeschichteten Proben charakterisiert wurde. Es erfolgte eine dreifache Bestimmung, indem der Test an drei verschiedenen Messstellen des Polymersubstrates durchgeführt und die Ergebnisse anschließend gemittelt wurden.

4.5 Charakterisierung der Klebverbunde

4.5.1 Stirnabzugstests mittels Centrifugal Adhesion Testing

Für die Messung der Stirnabzugsfestigkeit kam die Centrifugal Adhesion Testing (CAT)-Technologie zum Einsatz, mit der bis zu acht Klebproben auf einmal geprüft werden können [53]. Für die CAT-Prüfkörper-Herstellung wurden angeschliffene und mit Isopropanol gereinigte V2A-Edelstahl-Stempel der Fläche von 78,54 mm² mit Kunststoffsubstraten der Dimension 25 x 25 mm gefügt. Nach der Aushärtung des Klebstoffs wurde auf den Einschraubadapter ein Prüfstempel des Typs TSU-L, der aus einem kupfernen

Prüfgewicht mit zwei durch einen weiteren Einschraubadapter befestigten Beilegscheiben besteht, geschraubt (vgl. Abbildung 7).



a)

b)

Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines CATT-Prüfkörpers a) und der Prüfkammer des Adhesion Analyzers b).

Eine Führungshülse, die auf dem Substrat aufliegt, stellt sicher, dass die durch Rotation der Probenkammer entstehende Zentrifugalkraft senkrecht als Zugkraft F_z auf die Klebeverbindung wirkt. Mit steigender Rotordrehzahl erhöht sich die Belastung auf die Verbindungsstelle bis zum Versagen des Klebsystems. Aus der Bruchdrehzahl, dem Abstand des Prüfkörpers von der Rotationsachse und der Masse des Prüfstempels von 37,04 g kann die Bruchkraft berechnet werden. Die CAT-Prüfung wurden am Adhesion Analyser Lumifrac 200 der Fa. Lum GmbH, Berlin mit der dazugehörigen Software SEPView® durchgeführt. Für jeden Oberflächenzustand wurden sechs Proben präpariert, wobei auf den Klebstoff aufgebrauchte Glaskugeln mit einem Durchmesser von 180 bis 200 μm und Andrücken der Teststempel reproduzierbare Klebschichtdicken gewährleisteten. Die Prüfung wurde nach einer Aushärtezeit von mindestens 7 Tagen bei Raumtemperatur mit einer linearen Krafterhöhung von 5,0 N/s durchgeführt. Es wurden immer nur zwei Proben gleichzeitig geprüft, um ein durch den Bruch induziertes gleichzeitiges Versagen der restlichen Probekörper vorzubeugen. Anschließend erfolgte eine Bruchbildbewertung (vgl. Abbildung 9) durch Aufnahme der Bruchbilder bei 20-facher Vergrößerung am Digitalmikroskop VHX-600 mit dem Zoomobjektiv VH-Z20R der Fa. Keyence GmbH, Osaka (Japan).

4.5.2 Zugscherversuche

Neben den Stirnabzugstests mittels Centrifugal Adhesion Testing wurden für ausgewählte Materialkombinationen Klebverbunde mit Zugschergeometrie nach DIN EN 1465 hergestellt und getestet. Abbildung 8 illustriert die Prüfgeometrie dieser Versuche. Die Dicke der Klebstoffschicht wurde unter Verwendung von Glasperlen mit einem Durchmesser von 200–2.500 µm eingestellt. Nach vollständiger Aushärtung des Klebstoffs (7 Tage bei Raumtemperatur) wurden die Proben an der Universalprüfmaschine Zwick/Roell Z020 der Firma ZwickRoell GmbH & Co. KG bei einer Prüfgeschwindigkeit von 300 mm/min zerstörend getestet. Neben der Bestimmung der Klebfestigkeit wurde auch das resultierende Bruchbild bewertet (vgl. Abschnitt 4.5.3).

Da in den ersten Vorversuchen die polymeren Prüfkörper (Dicke zwischen 3 mm und 5 mm) versagten (Fügeteilbruch), wurden diese in allen nachfolgenden Klebversuchen durch korundgestrahlte Aluminiumbleche (Al99,5, 1,5 mm dick) verstärkt, vgl. Abbildung 8.

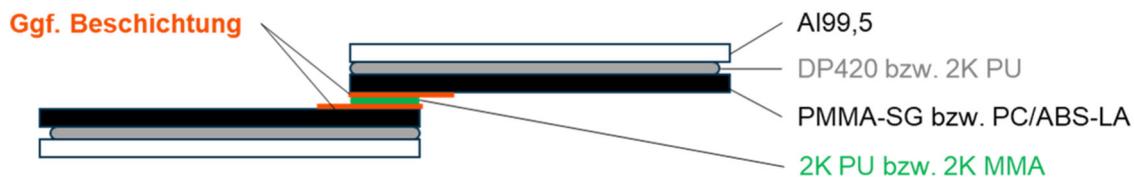


Abbildung 8: Prüfgeometrie der Zugscherversuche nach DIN EN 1465.

4.5.3 Bruchbildbewertung

Für geklebte Kunststoffsysteme relevante Bruchbilder sind in Abbildung 9 zusammenfasst und basieren auf der DIN EN ISO 10365:1995-08 [54] und DVS -Richtlinie 3302:2018-09 [55] des deutschen Verbandes für Schweißen und verwandte Verfahren e.V..

Im Wesentlichen wird zwischen dem Versagen des Systems in den Fügeteilen, im Klebstoff oder an der Grenzfläche unterschieden. Das Ziel von Oberflächenbehandlungen oder -beschichtungen liegt u. a. darin, Adhäsionsbrüche in der Grenzfläche hin zu kohäsiven Brüchen im Substrat oder Klebstoff zu optimieren und somit die Haftfestigkeit des gesamten Klebsystems zu steigern.

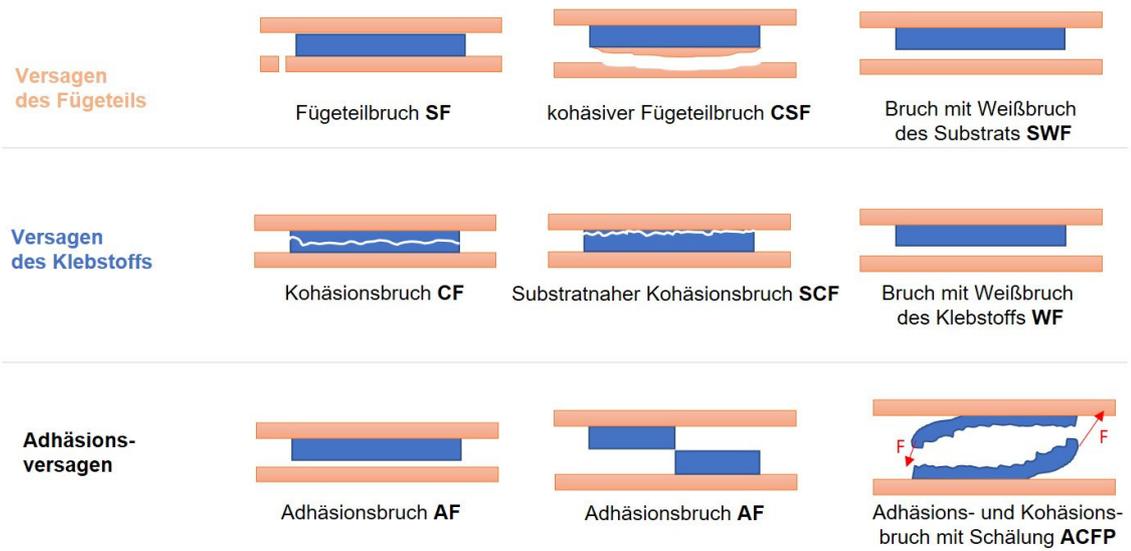


Abbildung 9: Schematische Bruchbildbewertung von Klebsystemen mit Kunststoffsubstraten.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Identifikation kritischer Material-Medium-Kombinationen

Ziel der Untersuchungen in Abschnitt 5.1 war es kritische Material-Medium-Kombinationen hinsichtlich Klebstoff- sowie Kunststoffinduzierter Schädigung zu ermitteln. Als Medium dienten dabei diverse Klebstoffe, Klebstoffeinzelkomponenten sowie ein Primer. In Abschnitt 5.1.1 wird zunächst auf die Klebstoffinduzierte Schädigung der ESC-aktiven Medien eingegangen während in Abschnitt 5.1.2 die Kunststoffinduzierte Schädigung am Beispiel des Werkstoffs PVCP-WKW diskutiert wird.

5.1.1 Klebstoffinduzierte Schädigung

Um kritische Kombinationen zwischen den einzelnen Kunststoffen und Medien (Klebstoffe, Einzelkomponenten, Primer) ableiten zu können, wurde zunächst ein Screening der sieben ausgewählten Kunststoffe mit den fünf Klebstoffen sowie einem Primer durchgeführt. Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben wurden Versuche nach dem Biegestreifenverfahren und im Anschluss Zugprüfungen durchgeführt.

Am Beispiel des Kunststoffs PMMA-SG sind die Ergebnisse der Zugversuche, d. h. Zugfestigkeit (vgl. Abbildung 10) und Bruchdehnung (vgl. Abbildung 11) dargestellt.

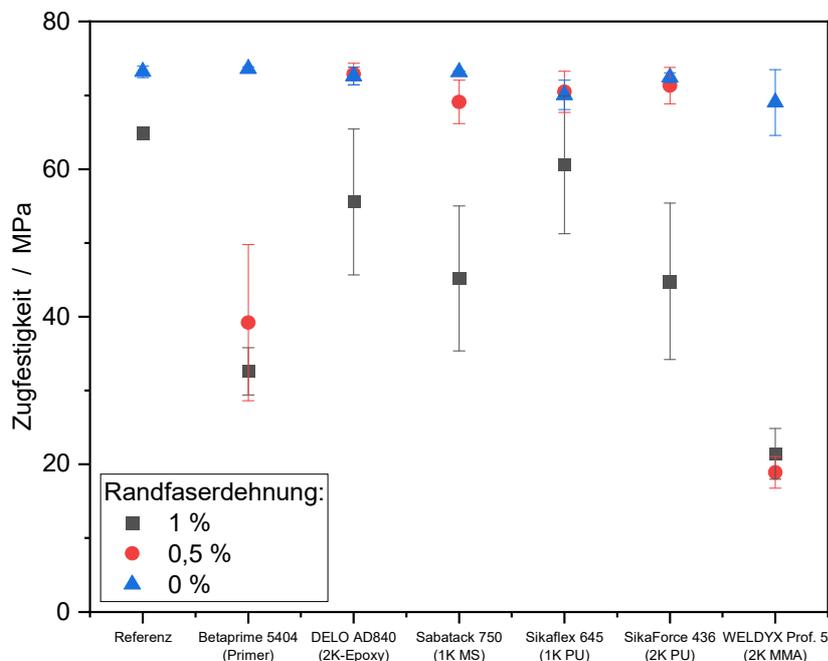


Abbildung 10: Zugfestigkeit von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Medieneinfluss ohne mechanische Belastung auf die Zugfestigkeit bei 0 % Randfaserdehnung (blaue Datenpunkte) vernachlässigbar ist. Hingegen zeigt sich bei 0,5 % bzw. 1,0 % ein deutlicher Einfluss der ESC-aktiven Medien. Alle Klebstoffe und Primer führen zu einer signifikanten Reduktion der Zugfestigkeit. Vor allem der verwendete Primer sowie der 2K MMA-Klebstoff zeigen den größten Festigkeitsabfall von ca. 65 MPa auf ca. 30 MPa (Primer) bzw. 20 MPa (2K MMA). Analoge Ergebnisse zeigen die aufgezeichneten Bruchdehnungen. Besonders bei einer Randfaserdehnung von 1 % werden die Unterschiede der einzelnen Klebstoffe bzw. Primer im Vergleich mit der Referenz ohne Medium deutlich.

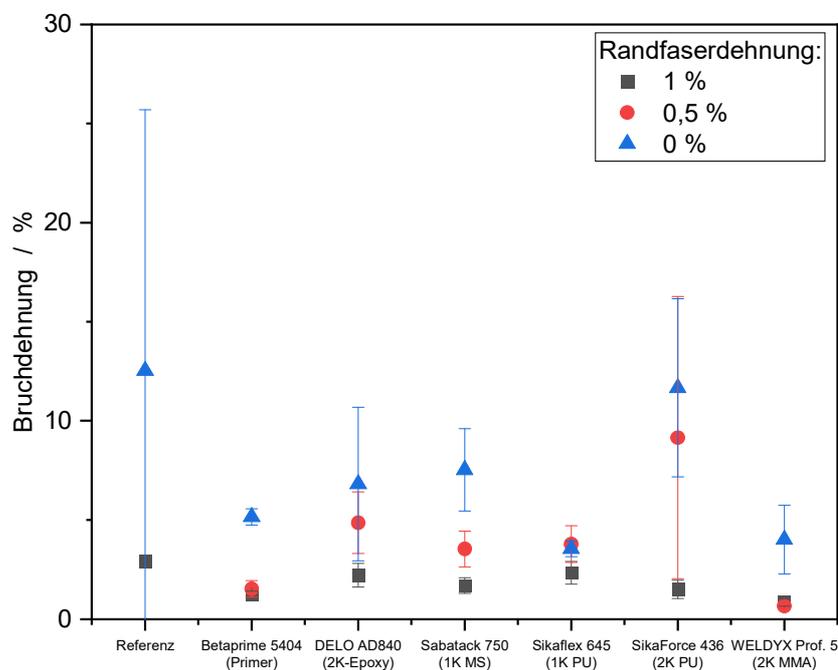


Abbildung 11: Bruchdehnung von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

Die mikroskopischen Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 12, zeigen, dass bei beiden Klebstoffsystemen weder der reine Klebstoff (0 % Randfaserdehnung) noch eine allein aufgebrauchte Randfaserdehnung von 1,0 % Spannungsrisse im Kunststoff induziert. Spannungsrisse treten erst auf, wenn sowohl eine äußere Spannung als auch ein Medium aufgebracht wird (2K MMA). Beim 2K PU Klebstoff hingegen sind jedoch trotz der Abnahme der Zugfestigkeit in den mikroskopischen Aufnahmen keine Spannungsrisse zu erkennen. Daraus kann gefolgert werden, dass ESC-Schädigung nicht zwangsläufig mit sichtbarer Rissbildung verbunden ist.

Für die sechs weiteren untersuchten Kunststoffe sind die ausführlichen Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften im Anhang (vgl. Abbildung 39 bis Abbildung 50 im Anhang) dargestellt.

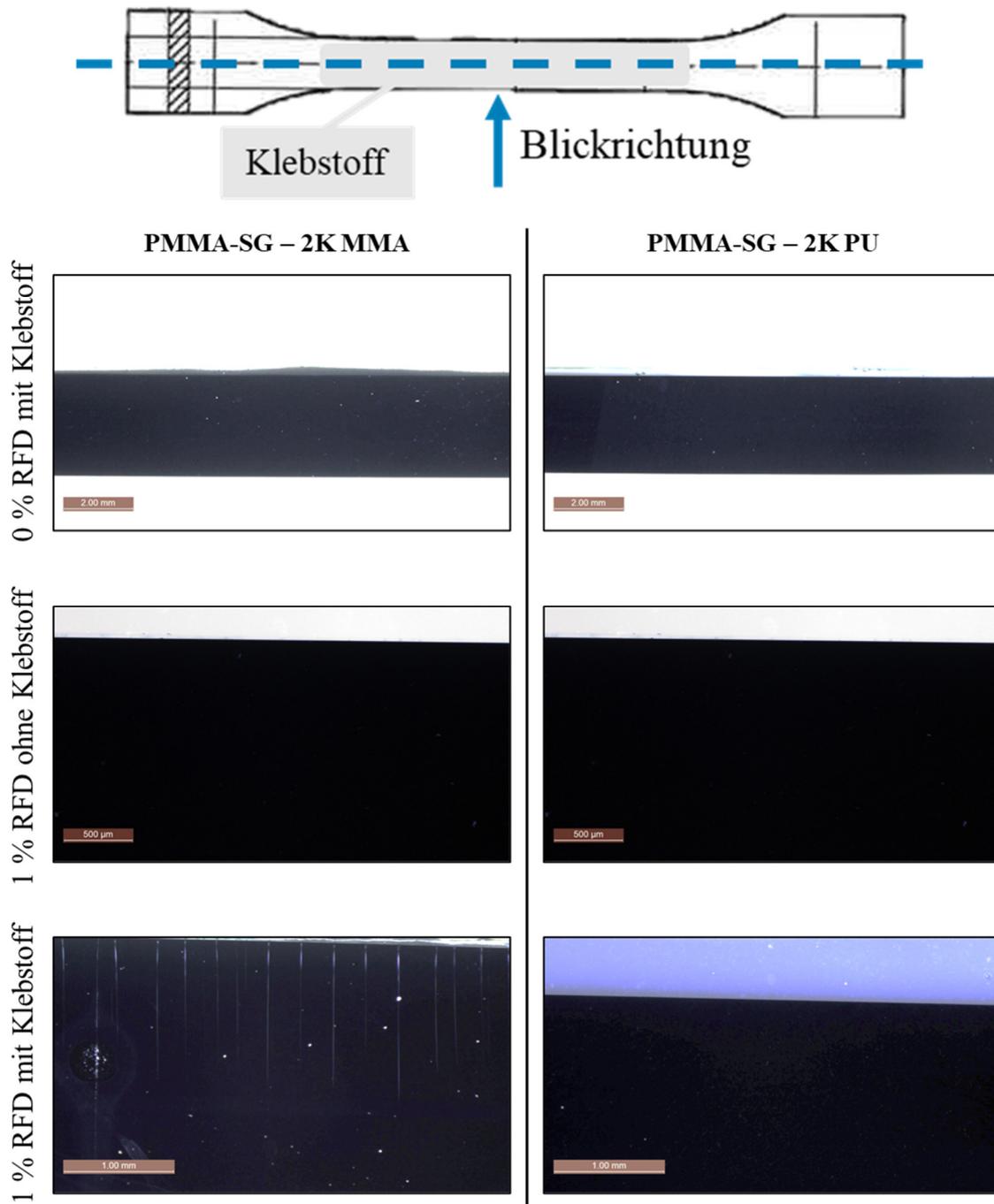


Abbildung 12: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PMMA-SG im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K MMA (links) sowie 2K PU (rechts) bei verschiedenen Randfaserdehnungen (RFD).

Abbildung 13 fasst die ermittelten Ergebnisse der einzelnen Material-Medium-Kombinationen in Bezug auf ESC-Schädigung hinsichtlich Zugfestigkeit und Bruchdehnung zusammen. Folgendes Farbschema beschreibt dabei die tendenzielle Änderung der mechanischen Eigenschaften zu Referenz, d. h. ohne Medium:

Zugfestigkeit						
	Primer	2K Epoxy	1K MS	1K PU	2K PU	2K MMA
PC/ABS-LA					+	+
PC/ABS-SG						
PC-LA						*
PC-SG						
PMMA-SG					O	*
PP-RE						
PVCP-WKW						

Bruchdehnung						
	Primer	2K Epoxy	1K MS	1K PU	2K PU	2K MMA
PC/ABS-LA					+	+
PC/ABS-SG						
PC-LA						*
PC-SG						
PMMA-SG					O	*
PP-RE						
PVCP-WKW						

Abbildung 13: Zusammenfassung des Screenings verschiedener Kunststoffe und Klebstoffe/Primer hinsichtlich ESC-Schädigung. Die farbliche Markierung beschreibt die tendenzielle Änderung der mechanischen Eigenschaften zu Referenz, d. h. ohne Medium: keine signifikante (grün); geringe (gelb); starke (rot) Änderung. Mittels Mikroskopie wurden Spannungsrisse nachgewiesen (*), nicht nachgewiesen (O) bzw. lokale Dehnungserscheinungen nachgewiesen (+). Mit den umrandeten Material-Klebstoff-Kombinationen wurden weitere Untersuchungen hinsichtlich Klebstoffinduzierter (blau) und Kunststoffinduzierter (orange) Schädigung vorgenommen.

- **Grün: Keine signifikante Änderung der mechanischen Eigenschaften**
- **Gelb: geringe Änderung der mechanischen Eigenschaften**
- **Rot: starke Änderung der mechanischen Eigenschaften**

Die Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen verschiedenen Kunststofftypen-Klebstoff-/Primer-Kombinationen zeigen ein differenziertes Bild hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften sowie potenzieller Schädigungsmechanismen.

Der Kunststoff PMMA-SG erwies sich in Verbindung mit allen getesteten Klebstoffen und Primern als kritisch, sowohl in Bezug auf die Zugfestigkeit als auch auf die Bruchdehnung. Dies deutet auf eine hohe Anfälligkeit dieses Materials für klebstoffinduzierte ESC hin. Mikroskopische Aufnahmen (vgl. Abbildung 51 und Abbildung 52 im Anhang) bestätigen die Materialschädigung durch Spannungsrisse in Kombination mit dem 2K MMA, während beim 2K PU keine Spannungsrisse detektiert wurden. Dies verdeutlicht, dass ESC-Schädigung nicht automatisch mit sichtbarer Rissbildung verbunden ist.

Das 2K MMA ist ebenfalls durchgehend mit allen untersuchten Kunststofftypen als kritisch einzustufen. Eine Ausnahme bildet hierbei PP. Aufgrund seiner teilkristallinen Struktur zeigt PP erwartungsgemäß eine geringe Neigung zu ESC-Schädigungen. Es wurde festgestellt, dass PP in Kombination mit den untersuchten Klebstoffen und Primern unkritisch agiert.

Im Fall von PC-LA zeigte sich ein differenziertes Verhalten: Während die Zugfestigkeit meist unkritisch bleibt, wurde die Bruchdehnung in mehreren Fällen als kritisch bewertet. Diese Ergebnisse unterstreichen, dass bei der Überprüfung der ESC-Schädigung nicht nur die Zugfestigkeit als alleiniges Prüfkriterium herangezogen werden sollte, sondern auch immer die Bruchdehnung berücksichtigt werden muss. Außerdem zeigt sich am Beispiel PC gut, dass sich je nach Hersteller und Materialtyp unterschiedliche Werkstoffe hinter dem Oberbegriff „Polycarbonat“ verbergen können. Im Vergleich zu PC-LA ist PC-SG hinsichtlich ESC-Schädigung deutlich unkritischer. Daher ist es unerlässlich, einzelne Materialien individuell hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Klebstoffen und Primern zu bewerten.

Für die weitere Betrachtung der klebstoffinduzierten Schädigung wurden nach Rücksprache mit dem pbA die blau markierten Material-Klebstoff-Kombinationen ausgewählt, da diese Kombinationen als industrierelevant bewertet wurden. Diese lauten:

- PC/ABS-LA | 2K PU

- PC/ABS-LA | 2K MMA
- PMMA-SG | 2K PU
- PMMA-SG | 2K MMA

Beim Werkstoff PC/ABS-LA in Kombination mit den Klebstoffen 2K PU, 2K MMA fällt auf, dass zwar keine Spannungsrisse mikroskopisch nachgewiesen werden konnten, jedoch lokale Dehnungszonen sichtbar sind, die als Vorstufen einer Rissbildung interpretiert werden können (vgl. Abbildung 51 im Anhang).

Für Kunststoffinduzierte Schädigung wurden die orange markierten Material-Klebstoff-Kombinationen:

- PVCP-WKW | 2K Epoxy
- PVCP-WKW | 1K MS
- PVCP-WKW | 2K PU

Hierbei wurde bewusst darauf geachtet, nur solche Kombinationen auszuwählen, die hinsichtlich ESC-Schädigung als unkritisch identifiziert wurden. Ziel dieser Auswahl ist es, eine Überlagerung der Schädigungsmechanismen zu vermeiden und den Fokus gezielt auf die kunststoffinduzierte Schädigung zu legen. In diesem Kontext soll insbesondere die Migration von Additiven oder Weichmachern aus dem Kunststoff in die Grenzfläche bzw. in den Klebstoff untersucht werden.

Ergänzend zu den zuvor beschriebenen Material-Klebstoff-Kombinationen wurden im Rahmen der durch den pbA ausgewählten Kombinationen (blau markiert in Abbildung 13) auch einzelne Klebstoffkomponenten hinsichtlich ihres Einflusses auf die ESC-Schädigung geprüft. Exemplarisch werden im Folgenden die Ergebnisse für den Kunststoff PMMA-SG in Kombination mit dem Klebstoffsystem 2K MMA dargestellt. Eine zusammenfassende Übersicht der mechanischen Eigenschaften aller untersuchten Kombinationen ist in Abbildung 17 zu finden.

Die Ergebnisse der Zugversuche an PMMA-SG nach Durchführung des Biegestreifenverfahrens unter Einwirkung der einzelnen Klebstoffkomponenten des 2K MMA sind in Abbildung 14 (Zugfestigkeit) und Abbildung 15 (Bruchdehnung) dargestellt. Im Vergleich zum vollständig ausreagierten 2K MMA-System zeigte sich bei den Einzelkomponenten eine ausgeprägtere ESC-Schädigung.

Insbesondere die MMA-Komponente führte bereits bei keiner (0 %) bzw. geringer Randfaserdehnung (0,5 %) zu einem signifikanten Abfall der Zugfestigkeit auf etwa 45 MPa

(0 %) bzw. ca. 10 MPa (0,5 %). Die Aktivator-Komponente hingegen zeigte bei Randfaserdehnungen von 0 % und 0,5 % ein unkritisches Verhalten, allerdings kam es bei einer Randfaserdehnung von 1,0 % zum Bruch von zwei Probekörpern bereits in der Einspannung.

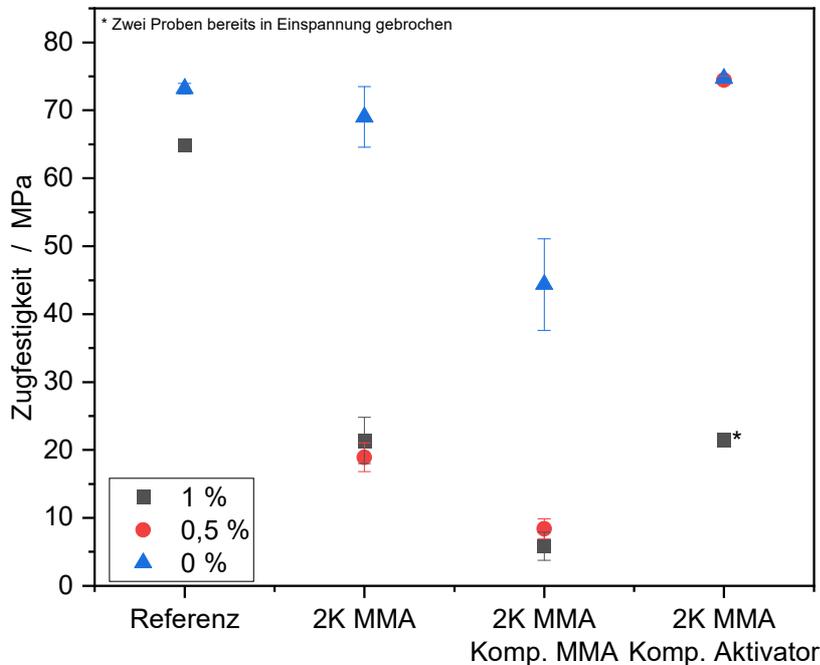


Abbildung 14: Zugfestigkeit von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K MMA-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht.

Als Ursache für die ausgeprägte Schädigung durch die Einzelkomponenten im Vergleich zum fertig gemischten Klebstoffsystem werden zwei wesentliche Faktoren diskutiert: Zum einen liegt bei der Applikation der Einzelkomponenten eine höhere Konzentration der reaktiven Substanzen vor. Zum anderen verlängert sich die Einwirkzeit der ungebundenen, reaktiven Komponenten erheblich, da diese im Gegensatz zum gemischten System, das durch die chemische Reaktion innerhalb von 24 Stunden aushärtet [56], während des gesamten Prüfzeitraums von 48 Stunden im Biegestreifenversuch aktiv bleiben.

Hinzu kommt die chemische Affinität zwischen dem PMMA-Substrat und der MMA-Komponente des Klebstoffs, da beide auf einer methacrylatbasierten Chemie beruhen. Diese strukturelle Ähnlichkeit fördert mutmaßlich eine rasche Interdiffusion der MMA-Monomere in den Kunststoff. Zusätzlich enthält die MMA-Komponente laut Sicherheitsdatenblatt [57] Methacrylsäure mit einem pH-Wert von 2,0 bis 2,2 [58], die als weiterer Faktor zur Spannungsrissbildung beitragen kann.

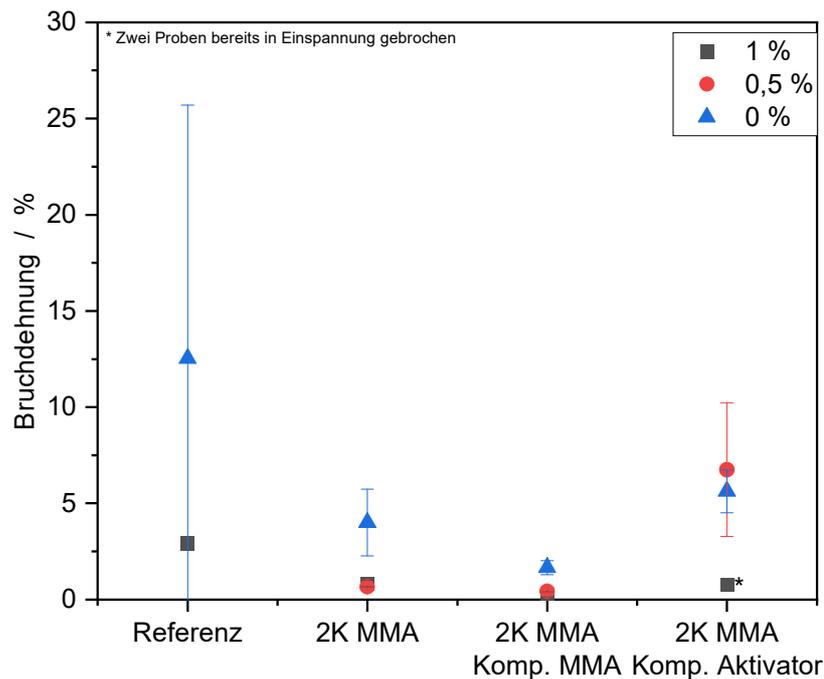


Abbildung 15: Bruchdehnung von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K MMA-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht.

Abbildung 16 zeigt exemplarische mikroskopische Querschliffe der geprüften Zugstäbe aus PMMA-SG. Im mittleren Bild sind deutlich optische Spannungsrisse in dem Probekörper zu erkennen, der mit der MMA-Komponente (Inhaltsstoffe: Methylmethacrylat, Methacrylsäure) beaufschlagt wurde. Dieses Schadensbild entspricht den bereits beobachteten Rissbildungen, die auch bei der Belastung mit dem vollständig gemischten 2K MMA-Klebstoff auftraten.

Im Gegensatz dazu zeigt der Zugstab, der mit der Aktivator-Komponente behandelt wurde, keine sichtbaren Spannungsrisse, obwohl im mechanischen Zugversuch ein deutlicher Abfall der Werkstoffkennwerte festgestellt wurde. Dies weist darauf hin, dass die mechanische Schädigung hier nicht zwingend mit einer optisch nachweisbaren Rissbildung einhergeht, sondern andere Schädigungsmechanismen (z. B. mikroskopische Materialermüdung) eine Rolle spielen könnten.

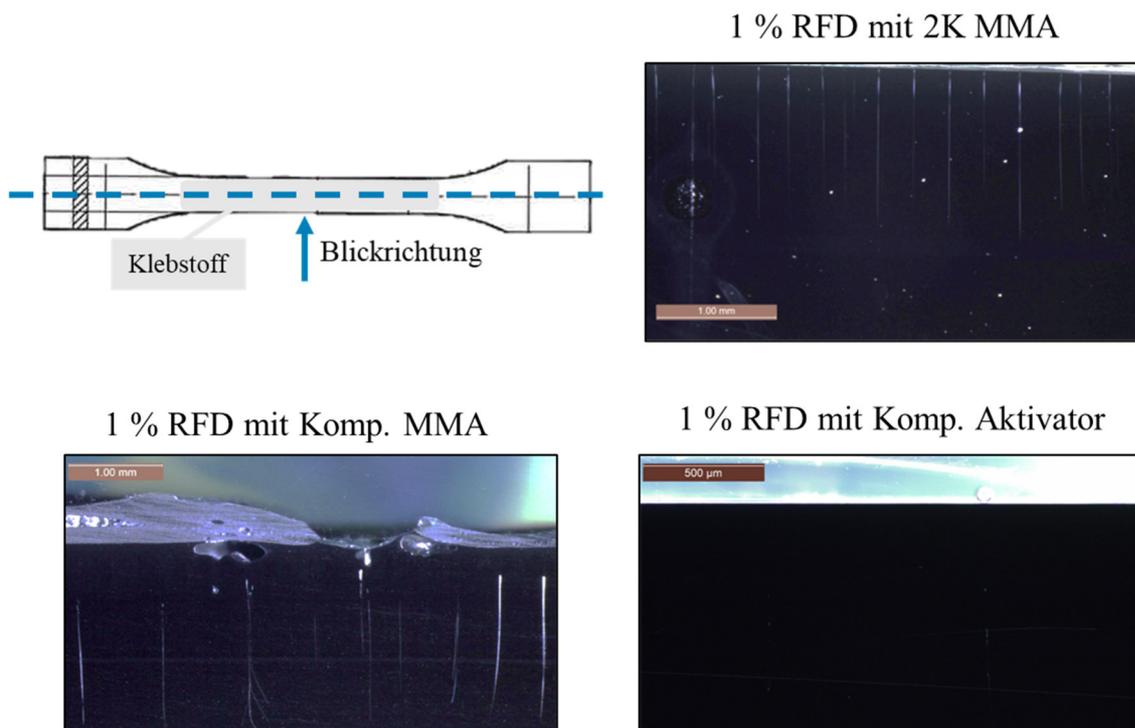


Abbildung 16: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PMMA-SG im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K MMA (rechts oben), der MMA-Komponente (links unten) sowie der Aktivator-Komponente (rechts unten) bei einer Randfaserdehnung (RFD) von 1 %.

Für die weiteren untersuchten Kunststoff-Klebstoffkomponenten-Kombinationen sind die ausführlichen Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften im Anhang (vgl. Abbildung 53 bis Abbildung 55) dargestellt.

Abbildung 17 fasst die ermittelten Ergebnisse der einzelnen Material-Klebstoffkomponenten-Kombinationen in Bezug auf ESC-Schädigung hinsichtlich Zugfestigkeit und Bruchdehnung zusammen. Die Farbkodierung aus Abbildung 13 beschreibt dabei analog die tendenzielle Änderung der mechanischen Eigenschaften zu Referenz, d. h. ohne Medium. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Einzelkomponenten der untersuchten Klebstoffsysteme sowohl bei PC/ABS-LA als auch bei PMMA-SG zu einer signifikanten Abnahme der mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit und Bruchdehnung) führen.

Besonders auffällig ist hierbei die A-Komponente des 2K PU-Systems, die in beiden Werkstoffen – PC/ABS-LA und PMMA-SG – optisch sichtbare Spannungsrisse verursacht. Als wahrscheinlicher Auslöser wird das in dieser Komponente enthaltene Dipropylenglykol angesehen, welches aufgrund seiner chemischen Eigenschaften als Lösungsmittel eine spannungsrissfördernde Wirkung entfalten kann und somit maßgeblich zur ESC-Schädigung der Kunststoffe beiträgt.

Zugfestigkeit

	2K PU	2K PU Komp. A	2K PU Komp. B	2K MMA	2K MMA MMA- Komp.	2K MMA Aktivator- Komp.
PC/ABS-LA	+	*	O	+	+	O
PMMA-SG	O	*	O	*	*	O

Bruchdehnung

	2K PU	2K PU Komp. A	2K PU Komp. B	2K MMA	2K MMA MMA- Komp.	2K MMA Aktivator- Komp.
PC/ABS-LA	+	*	O	+	+	O
PMMA-SG	O	*	O	*	*	O

Abbildung 17: Zusammenfassung der Untersuchungen von PMMA-SG und PC/ABS-LA mit verschiedenen Klebstoffkomponenten hinsichtlich ESC-Schädigung. Die farbliche Markierung beschreibt die tendenzielle Änderung der mechanischen Eigenschaften zu Referenz, d. h. ohne Medium: keine signifikante (grün); geringe (gelb); starke (rot) Änderung. Mittels Mikroskopie wurden Spannungsrisse nachgewiesen (*), nicht nachgewiesen (O) bzw. lokale Dehnungserscheinungen nachgewiesen.

Im Gegensatz dazu führt die B-Komponente des 2K PU-Klebstoffs, welche Isocyanate enthält, nicht zu sichtbaren Spannungsrissen. Dennoch ist auch hier ein deutlicher Abfall der mechanischen Kennwerte zu verzeichnen, was auf andere, bislang nicht vollständig geklärte Schädigungsmechanismen hinweist – möglicherweise chemische Wechselwirkungen oder Mikroversprödung innerhalb der Polymermatrix

Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich bei der Aktivator-Komponente des 2K MMA-Klebstoffs. Trotz eines Einbruchs der mechanischen Eigenschaften werden keine Spannungsrisse beobachtet. Demgegenüber führt die MMA-Komponente des 2K MMA-Systems bei PC/ABS-LA zu optisch erkennbaren Dehnungserscheinungen, die als Vorstufen von Rissbildungen interpretiert werden können. Ursächlich hierfür könnte die langfristige Exposition des Werkstoffs gegenüber den Inhaltsstoffen MMA und Methacrylsäure sein. Zusätzlich zu den durchgeführten Biegestreifenversuchen wurden die ausgewählten Polymersubstrate mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert, um die chemische Zusammensetzung in den obersten etwa 10 nm (Informationstiefe des XPS-Verfahrens) vor und nach einer sieben Tage dauernden Auslagerung bei 70 °C zu bestimmen. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse einer zweifachen Bestimmung an einem PMMA-

SG-Substrat vor und nach der Auslagerung. Es wurde keine signifikante Veränderung der chemischen Zusammensetzung festgestellt, was darauf hindeutet, dass keine wesentliche Additivmigration innerhalb der Grenzfläche des Substrats durch die Auslagerung erfolgt ist. Diese Ergebnisse bestätigen indirekt die klebstoffinduzierte und nicht die kunststoffinduzierte Natur der Schädigungen in den Klebverbindungen mit diesem Polymer (Fall A).

	C (at%)	O (at%)	S (at%)	Ca (at%)
PMMA-SG, ohne Auslagerung, Messstelle 1	75,8	23,9	<0,1	0,4
PMMA-SG, ohne Auslagerung, Messstelle 1	75,4	24,3	<0,1	0,2
PMMA-SG, nach Auslagerung 7d @70°C, Messstelle 1	74,0	25,8	<0,1	0,2
PMMA-SG, nach Auslagerung 7d @70°C, Messstelle 2	74,6	25,1	<0,1	0,2

Abbildung 18: Mittels XPS ermittelte chemische Zusammensetzung innerhalb der oberen Lage (ca. 10 nm) von PMMA-SG-Substrat vor und nach Auslagerung (7 Tage bei 70°C).

5.1.2 Kunststoffinduzierte Schädigung

Ein zentrales Ziel des Projekts bestand neben der Untersuchung klebstoffinduzierter Schädigungen (vgl. Abschnitt 5.1.1) auch in der Analyse kunststoffinduzierter Schädigungsmechanismen bei Klebverbindungen. In diesem Kapitel der Fokus auf der Identifikation geeigneter Material-Klebstoff-Kombinationen, die es ermöglichen, gezielt den Einfluss des Kunststoffs auf die Beständigkeit der Klebung zu bewerten. Im Gegensatz zur klebstoffinduzierten Schädigung, bei der primär der Klebstoff auf den Kunststoff einwirkt, erfolgt die kunststoffinduzierte Schädigung durch Migration von Additiven oder Weichmachern aus dem Fügepartner in die Grenzfläche der Klebung oder direkt in den Klebstoff. Diese Prozesse können zu einem Verlust der Adhäsion und/oder einer Reduzierung der Kohäsionsfestigkeit des Klebstoffs führen und so den Klebverbund nachhaltig schwächen.

Zur gezielten Untersuchung dieses Schädigungsmechanismus wurde gemeinsam mit dem pbA Weich-PVC (PVCP-WKW) als Fügepartner ausgewählt. Basierend auf den Voruntersuchungen (vgl. Abschnitt 5.1.1) wurden drei Klebstoffe bestimmt, die in Kombination

mit PVCP-WKW keine ESC-Schädigung zeigten, um eine Überlagerung der Schädigungsmechanismen auszuschließen. Zum Einsatz kamen: 2K Epoxy, 2K PU, 1K MS.

Die Simulation kunststoffinduzierter Schädigung erfolgte durch eine künstliche Alterung der Klebverbindungen. Ziel war es, Migrationsprozesse zu beschleunigen und mögliche Adhäsionsverluste innerhalb einer überschaubaren Versuchszeit zu provozieren. Die Klebungen wurden mittels CAT-Technologie gefertigt und anschließend – gemäß Abstimmung mit dem pbA – bei 70 °C bzw. 90 °C über einen Zeitraum von einer Woche gealtert. Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt.

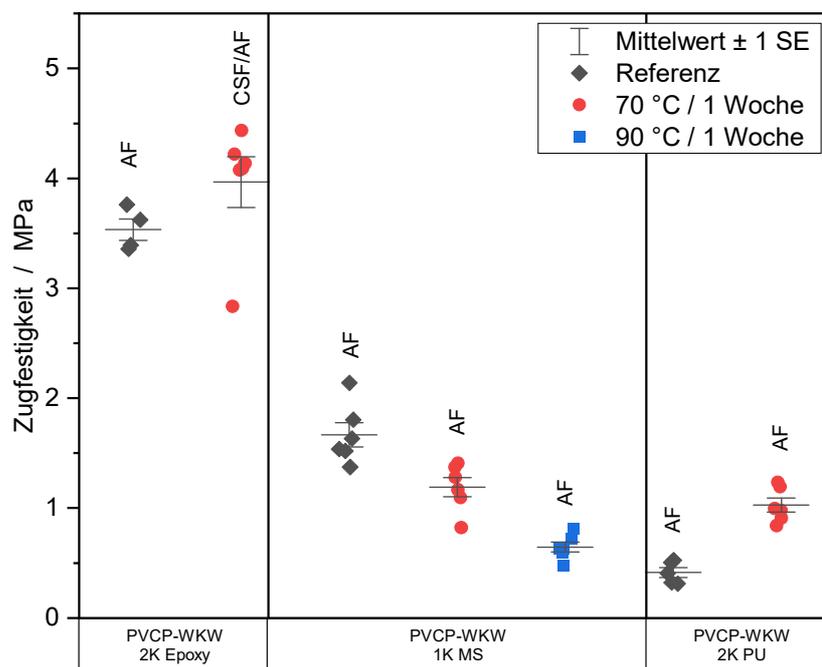


Abbildung 19: Stirnabzugsfestigkeit eines PVCP-WKW-Edelstahl-Verbunds geklebt mit einem 2K Epoxy (links), 1K MS (Mitte), 2K PU (rechts) bei verschiedenen Alterungszuständen (schwarz: Referenz; rot: 70 °C, eine Woche; blau: 90 °C, eine Woche). Bei den PVCP-WKW-Klebungen mit dem 2K Epoxy und 2K PU zeigte sich nach der Alterung bei 70 °C eine tendenzielle Steigerung der Zugfestigkeit. Zusätzlich wurde beim 2K Epoxy ein Wechsel des Bruchbilds von AF hin zu CSF/AF beobachtet. Diese Ergebnisse deuten auf einen Nachhärtungseffekt beider Klebstoffe während der Alterungsphase hin, der zu einer Erhöhung der Festigkeit beiträgt. Vermutlich maskiert dieser Effekt die Migration der Weichmacher in die Grenzfläche und verzögert deren nachteilige Auswirkungen auf den Klebverbund. Aufgrund der Änderung des Bruchbilds von AF zu CSF/AF beim Epoxid-Klebstoff ist es außerdem möglich, dass kritische Migrationsbestandteile zunächst in die Grenzfläche diffundieren und nach künstlicher Alterung vom Epoxid-Klebstoff aufgenommen werden können.

Im Gegensatz dazu wurde bei den 1K MS-Klebstoffverbindungen eine deutliche Reduktion der Klebfestigkeit festgestellt, sowohl bei der Alterung bei 70 °C als auch bei 90 °C. Im Vergleich zur Referenzklebung ohne Alterung zeigt sich ein ausgeprägter Festigkeitsverlust, begleitet von einem rein adhäsiven Bruchverhalten. Diese Beobachtungen legen nahe, dass es bei dieser Kombination zu einer Migration von Additiven bzw. Weichmachern aus dem PVCP-WKW in die Grenzfläche bzw. in den Klebstoff kommt, was zu einer Schwächung der Adhäsion führt. Eine thermische Degradation des Klebstoffs selbst kann ausgeschlossen werden, da dessen Temperaturbeständigkeit bis 120 °C angegeben ist [59]. Auch die Temperaturbeständigkeit des PVCP-WKW wurde vom pbA als ausreichend bewertet, sodass die Migration als wahrscheinlichster Schädigungsmechanismus anzusehen ist.

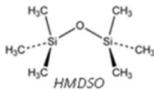
Die Ergebnisse zeigen, dass es Klebstoffklassen gibt, die gegenüber migrationsbedingter, kunststoffinduzierter Schädigung unkritisch sind – wie 2K-Epoxid- und 2K-PU-Klebstoffe – während andere, wie 1K-MS-Klebstoffe, deutlich empfindlicher auf Additivmigration reagieren und dadurch an Festigkeit verlieren. Die Wahl geeigneter Klebstoffe ist daher entscheidend für die Langzeitbeständigkeit von Klebverbindungen mit migrationsaktiven Kunststoffen. Um allgemeingültige Aussagen hinsichtlich Klebstoffklassen treffen zu können, müssten weitere Klebstoffe aus den genannten Materialklassen untersucht werden.

5.2 Atmosphärendruck-Plasmabeschichtungen zur Reduzierung der migrationsbedingten Schädigungen in Klebverbunden

Um migrationsbedingte Schädigungen, die durch Klebstoffe (Fall A) bzw. Kunststoffe (Fall B) induziert werden, in den zu untersuchenden Klebverbindungen zu minimieren, wurden die polymeren Fügepartner vor der Durchführung des Klebprozesses mit Atmosphärendruckplasma-Barriereschichten versehen (Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels). Details zum Beschichtungsprozess sind in Abschnitt 4.3 zu finden. Im Kontext klebtechnischer Anwendungen sollten die applizierten Beschichtungen dabei nicht nur eine Barriere gegen die Migration von Additiven bieten, sondern auch eine haftvermittelnde Funktion erfüllen und zeitgleich selbst unkritisch gegenüber Adhäsionsreduktionen sein bzw. eine ausreichende Haftung auf den Substraten aufweisen. Vor diesem Hintergrund wurden bei der Auswahl geeigneter Precursoren für die angestrebten Be-

schichtungssysteme primär Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Acetylen (C_2H_2) gewählt, die bereits in mehreren Forschungsprojekten am Fraunhofer IFAM zur Abscheidung haftvermittelnder Funktionsbeschichtungen erfolgreich eingesetzt wurden. Zudem handelt es sich dabei um kostengünstige und weit verbreitete chemische Verbindungen, was deren Einsatz zur Erzeugung der Migrationsbarriere für Kunststoffadditive im Erfolgsfall begünstigt.

In Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss (pbA) wurden insgesamt vier Beschichtungssysteme für die projektbezogenen Untersuchungen definiert, die in Abbildung 20 dargestellt sind. Durch die Variation des Precursors zwischen Acetylen (C_2H_2) und Hexamethyldisiloxan (HMDSO) wurde untersucht, wie sich die angestrebten Schichtfunktionen in Abhängigkeit von der Netzwerkstruktur ($a-C:H$ vs. SiO_x) auswirken. Zudem wurde der Einfluss der Schichtdicke analysiert, indem beide Netzwerkstrukturen in jeweils einer dünnen und einer dicken Variante betrachtet wurden.

$H-C\equiv C-H$ Acetylen	"a-C:H dünn"	#1	Ca. 130nm
	"a-C:H dick"	#2	Ca. 270nm
 HMDSO	"SiO _x dünn"	#3	Ca. 120nm
	"SiO _x dick"	#4	Ca. 235nm

Untersuchung der *Barrierewirkung* in Abhängigkeit von jeweils:

- Netzwerk: *a-C:H* vs. *SiO_x*
- Schichtdicke: „dünn“ vs. „dick“

Abbildung 20: Für projektbezogene Untersuchungen definierte Beschichtungssysteme.

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der umfassenden oberflächenanalytischen Charakterisierung der ausgewählten Beschichtungssysteme zusammengefasst. Die Charakterisierung erfolgte in drei unterschiedlichen Zuständen: (i) unmittelbar nach der Abscheidung (0d), (ii) nach einem Tag Auslagerung bei Raumtemperatur (1d @RT), um den Expressversand der beschichteten Proben vom IFAM zum SKZ für die Durchführung des Klebprozesses zu berücksichtigen, und (iii) nach sieben Tagen Auslagerung bei 70°C (7d @70°C), um die Bedingungen der Alterungsversuche mit den hergestellten Klebverbindungen nachzustellen. Des Weiteren werden die im Rahmen des Projekts gewonnenen Erkenntnisse zur Barrierewirkung sowie zu den haftvermittelnden Eigenschaften der Beschichtungssysteme präsentiert.

5.2.1 Schichtcharakterisierung

Schichtdicke

Zunächst wurde die Schichtdicke der im Projekt definierten Beschichtungssysteme mittels Reflektometrie (vgl. Abschnitt 4.4.1) sowie Ellipsometrie (vgl. Abschnitt 4.4.2) bestimmt. Abbildung 21 zeigt die Messergebnisse unmittelbar nach dem Beschichtungsprozess (0d) sowie nach den Auslagerungen 1d @RT und 7d @70°C.

Beide Messverfahren zeigen Ergebnisse, die in einer sehr guten Übereinstimmung stehen. Dabei weisen die SiO_x-Beschichtungen nach den beiden Auslagerungen eine leichte Abnahme der Schichtdicke auf (vgl. Abbildung 21, #3 und #4), die auf eine Nachvernetzung und die damit verbundene Schrumpfung der Schicht zurückzuführen ist. Diese Nachvernetzung erfolgt primär durch die in [60] beschriebenen Kondensationsreaktionen von Silanogruppen (Si-OH) zu Siloxanbrücken (Si-O-Si), was sich zusätzlich durch die Abnahme des Si-OH-Signals in den FTIR-Spektren der ausgelagerten Beschichtungen bestätigen lässt (vgl. Abbildung 23, links).

Im Gegensatz zu den SiO_x-Schichten zeigen die beiden a-C:H-Beschichtungssysteme während der Auslagerung keine Schichtdickenänderung auf (vgl. Abbildung 21, #1 und #2).

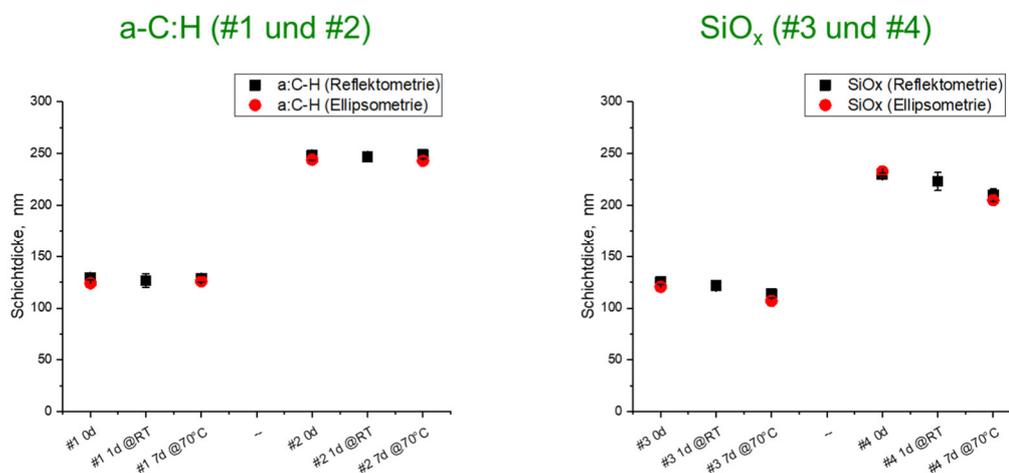


Abbildung 21: Mittels Reflektometrie und Ellipsometrie bestimmte Schichtdicke der a-C:H- (#1 und #2) und SiO_x- (#3 und #4) Beschichtungssysteme unmittelbar nach Beschichtungsprozess (0d) sowie nach Auslagerungen (1d @RT bzw. 7d @70°C).

Benetzbarkeit

Zur Charakterisierung der Benetzungseigenschaften der im Projekt definierten Polymere (vgl. Tabelle 2) und Beschichtungssysteme (vgl. Abbildung 20) wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, aus denen die freie Oberflächenenergie abgeleitet wurde (vgl.

Abschnitt 4.4.7). Abbildung 22 zeigt die Messergebnisse für die PC/ABS-LA-Substrate im unbeschichteten Referenzzustand sowie im beschichteten Zustand.

Im Vergleich zu den SiO_x -Beschichtungssystemen weisen die a-C:H-Beschichtungen eine höhere Oberflächenenergie und Polarität auf. Dabei liegt die freie Oberflächenenergie der unbeschichteten Referenz unterhalb der freien Oberflächenenergie der a-C:H-Beschichtungen und oberhalb der der SiO_x -Schichten.

Die Polarität der a-C:H-Beschichtungen nimmt nach der Auslagerung leicht zu (Hydrophilisierung), während die SiO_x -Schichten infolge der Nachvernetzung eine leichte Abnahme der Polarität (Hydrophobierung) zeigen.

Die Beschichtungen auf PMMA-SG zeigen ähnliche Ergebnisse.

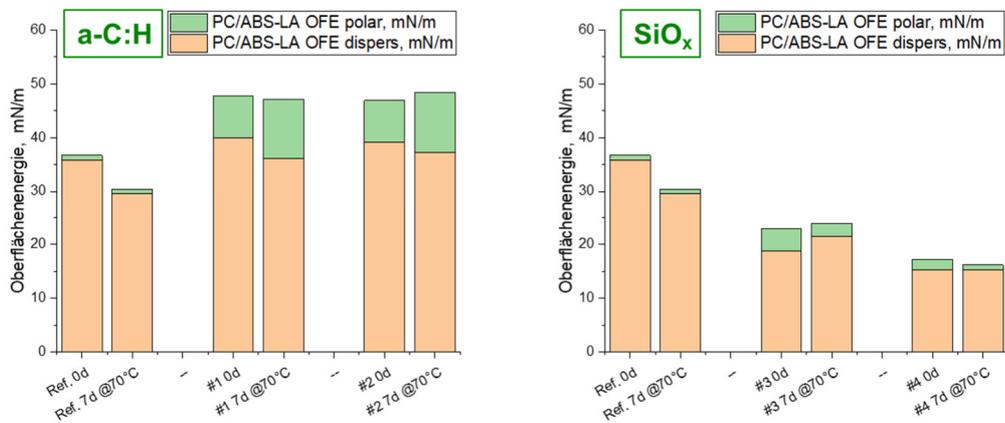


Abbildung 22: Gesamte freie Oberflächenenergie sowie ihr disperser und polarer Anteil von unbeschichteten (Ref.) sowie mit a-C:H (#1 und #2) bzw. SiO_x (#3 und #4) beschichteten PC/ABS-LA-Substraten.

Chemische Schichtzusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der favorisierten Beschichtungen (vgl. Abbildung 20) wurde mittels FTIR-Spektroskopie untersucht (vgl. Abschnitt 4.4.5). Abbildung 23 (links) zeigt das FTIR-Spektrum des Beschichtungssystems #3 (SiO_x dünn), in dem charakteristische Peaks der wesentlichen Fragmente des Precursor-Moleküls (HMDSO) identifiziert werden konnten. Die Intensität des Si-OH-Peaks nimmt nach den beiden Auslagerungen ab, was mit der in den Kontaktwinkelmessungen festgestellten Hydrophobierung der Schicht korreliert (vgl. oben und Abbildung 22, rechts). Die dickere SiO_x -Beschichtung (#4) zeigt ein ähnliches Verhalten.

Das in Abbildung 23 (rechts) dargestellte FTIR-Spektrum des dünnen a-C:H-Beschichtungssystems (#1) zeigt eine Abnahme der charakteristischen $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{C}-\text{C}$ -Peaks bei

gleichzeitigem Anstieg des C-OH-Peaks nach der Auslagerung. Dies deutet auf eine Oxidierung der Schicht hin und korreliert mit der beobachteten Hydrophilierung der Beschichtung (vgl. oben und Abbildung 22, links). Die dickere a-C:H-Beschichtung (#2) liefert vergleichbare Ergebnisse.

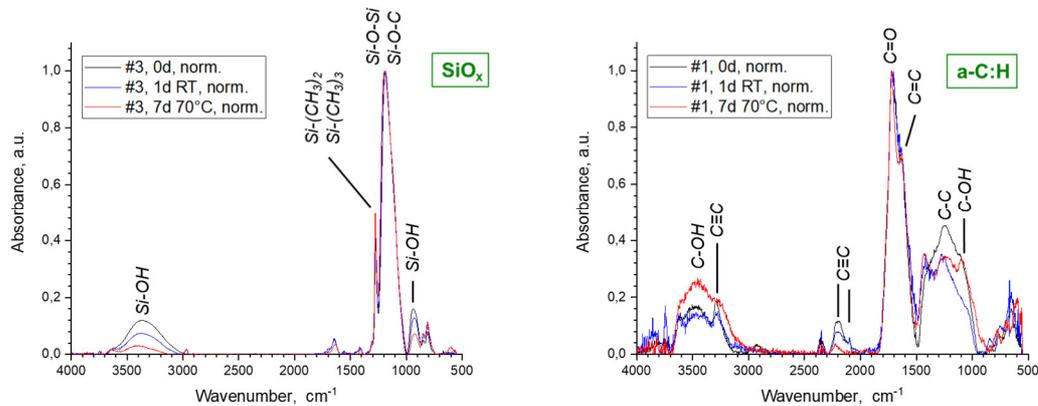


Abbildung 23: FTIR-Spektrum des Beschichtungssystems #3 (SiO_x dünn, links) bzw. #1 (a-C:H dünn, rechts).

Topographie/Defektfreiheit

Die Topographie der im Rahmen des Projekts definierten Polymere (vgl. Tabelle 2) und Beschichtungssysteme (vgl. Abbildung 20) wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wie in Abschnitt 4.4.4 beschrieben analysiert. Abbildung 24 zeigt ausgewählte REM-Aufnahmen von unbeschichteten sowie von dünn und dick beschichteten PC/ABS-LA-, PMMA-SG- und PVCP-WKW-Polymersubstraten.

Unabhängig vom verwendeten Precursor und somit der Netzwerkstruktur (SiO_x oder a-C:H) sowie der Schichtdicke (dünn oder dick) weisen die relativ harten Polymere wie PC/ABS-LA und PMMA-SG eine geschlossene Beschichtung ohne sichtbare Rissbildung auf. Lediglich die SiO_x-Beschichtungen auf PMMA-SG zeigen eine minimale Partikelbildung, jedoch ohne erkennbare Defekte in der Schicht. Dies lässt eine gute Barriere Wirkung erwarten, die durch die Biegesteifenversuche mit anschließender Zugprüfung charakterisiert wurde (vgl. Abschnitt 5.2.2.1).

Die unbeschichtete Oberfläche der PVCP-WKW-Substrate zeigt Poren und Defekte, die jedoch durch die applizierten Beschichtungssysteme teilweise geschlossen werden konnten. Allerdings zeigen die SiO_x-Beschichtungen auf PVCP-WKW eine Rissbildung, die auf die unterschiedliche Härte zwischen der Beschichtung und dem Substrat zurück geführt werden kann (eine verhältnismäßig harte Schicht auf einem weichen Substrat). Dies

könnte zu einer Verringerung der Barrierewirkung führen, die mittels Octan-Tests untersucht wurde (vgl. Abschnitt 5.2.2.2). Im Vergleich zu den SiO_x -Schichten weisen die a-C:H-Beschichtungen aufgrund ihrer amorphen Struktur und somit einer erhöhten Flexibilität eine signifikant reduzierte Rissbildung auf.

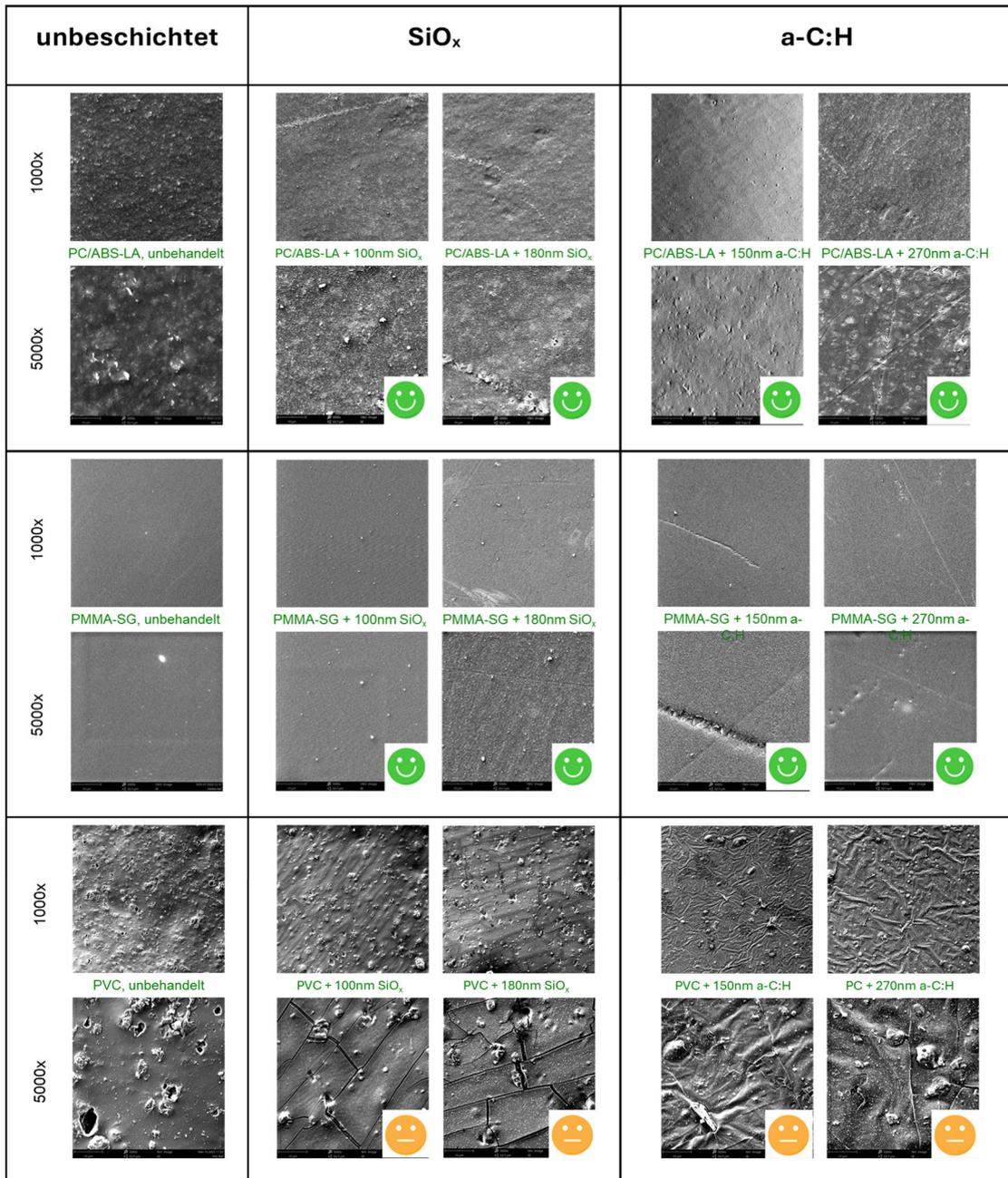


Abbildung 24: Ausgewählte REM-Aufnahmen von unbeschichteten sowie mit dünnen und dicken SiO_x bzw. a-C:H beschichteten PC/ABS-LA-, PMMA-SG- und PVC-PKW-Polymersubstraten.

5.2.2 Barriereigenschaften und Adhäsionseigenschaften der ADP-Beschichtungen

Zur Untersuchung der Barrierewirkung der im Projekt definierten Beschichtungssysteme im Kontext klebstoffinduzierter Schädigungen (Fall A) wurden beschichtete Probenkörper mithilfe des Biegestreifenverfahrens analysiert (vgl. Abschnitt 4.2). Die Ergebnisse der darauffolgenden Zugprüfungen und Lichtmikroskopie der Prüfkörper wurden mit den Resultaten für die unbeschichteten Polymerproben verglichen.

Die Barrierewirkung der Beschichtungssysteme bei kunststoffinduzierten Schädigungen (Fall B) wurde durch den im Abschnitt 4.4.8 beschriebenen Octan-Test analysiert, indem sowohl unbeschichtete als auch beschichtete Polymerproben getestet wurden.

Die haftvermittelnde Funktion der Beschichtungen (bzw. ihre Adhäsionseigenschaften) wurde durch zerstörende Klebversuche in Form von Stirnabzugs- und Zugscherprüfungen untersucht, die in Abschnitt 4.5 beschrieben wurden.

5.2.2.1 Klebstoffinduzierte Schädigung

Barrierewirkung der Beschichtungssysteme:

Zur Überprüfung der Barrierefunktion der entwickelten Beschichtungssysteme (vgl. Abschnitt 5.2) gegenüber umgebungsbedingten Einflüssen sowie gegenüber Klebstoff-induzierten Spannungsrissen wurden die Beschichtungen zunächst auf die Substrate PMMA-SG und PC/ABS-LA appliziert. Anschließend erfolgte die Prüfung im Biegestreifenverfahren. Ziel war es insbesondere, den Einfluss der Umgebungsluft als potenziell spannungsrissförderndes Medium zu untersuchen und die Wirksamkeit der Barrierewirkung durch die Beschichtung zu bewerten.

Darüber hinaus wurde die isolierte Wirkung einer reinen ADP-Plasmaaktivierung betrachtet, um zu analysieren, ob die Plasmaeinwirkung – insbesondere durch den thermischen Energieeintrag – selbst Materialschädigungen hervorrufen kann. Zusätzlich sollte die Hypothese von Cognard [5], dass durch die Bildung von mehr Ankerpunkten für den Klebstoff oder der Änderung der Quervernetzung der Polymeroberfläche in Folge der Vorbehandlung die ESC verstärkt wird, überprüft werden. Die Plasmaaktivierung erfolgte mit identischen Prozessparametern wie im Beschichtungsschritt, jedoch ohne Precursor-Zufuhr.

Die Ergebnisse für PMMA-SG sind in Abbildung 25 dargestellt. Gezeigt werden die Zugfestigkeit (links) sowie die Bruchdehnung (rechts) in Abhängigkeit der RFD nach reiner Plasmaaktivierung sowie nach Beschichtung mit dem System Be3. Es zeigt sich, dass

sowohl nach reiner Plasmaaktivierung als auch nach Beschichtung die Zugfestigkeit über alle untersuchten RFD-Werte hinweg signifikant ansteigt. Für die Bruchdehnung ist insbesondere bei einer RFD von 1 % ein deutlicher Zuwachs nach Beschichtung erkennbar. Die Beobachtung, dass bereits die reine Plasmaaktivierung zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit führt, legt nahe, dass keine ESC-induzierende Schädigung durch das Plasma auftritt. Cognards Hypothese, dass durch die Bildung von mehr Ankerpunkten für den Klebstoff oder der Änderung der Quervernetzung der Polymeroberfläche in Folge der Oberflächenaktivierung die ESC verstärkt wird [5], kann durch die Versuchsergebnisse somit nicht bestätigt werden. Vielmehr ist anzunehmen, dass der thermische Energieeintrag der Plasmaaktivierung zu einer Änderung der Gefügestruktur der polymeren Randschicht führt – ein sogenannter Temper-Effekt. Dieser könnte zur Reduktion von Eigenspannungen im Material beitragen und somit die mechanische Integrität verbessern. Nach der Beschichtung mit Be₃ wird ein ähnlicher, teils verstärkter Effekt beobachtet. Dies lässt vermuten, dass die aufgetragene Barrierebeschichtung eine Schutzwirkung gegenüber der Umgebungsluft entfaltet. Da bekannt ist, dass Sauerstoff und Feuchtigkeit bei höheren RFD-Werten einen negativen Einfluss auf die Spannungsrisssbeständigkeit haben können, könnte die Beschichtung hier bereits als wirksame Sperrschicht fungieren [61].

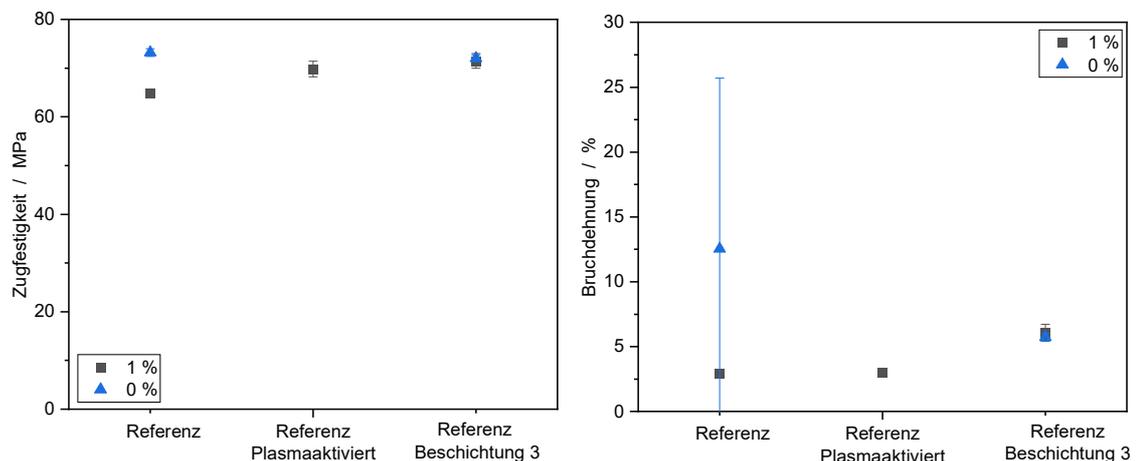


Abbildung 25: Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 1,0 %: schwarz) Es wurde der Einfluss einer reinen Plasmaaktivierung und Beschichtung (Be₃) nach einer Belastung von 48 h untersucht.

Nach der Applikation der vier unterschiedlichen Beschichtungssysteme auf das Substrat PC/ABS-LA wurden Biegestreifenversuche unter Verwendung der Klebstoffe 2K PU und

2K MMA durchgeführt, um die potenzielle Barrierewirkung der Beschichtungen gegenüber klebstoffinduzierten ESC-Schädigungen zu bewerten.

Die Ergebnisse zeigen, dass die beiden a-CH-basierten Schichten (Be1 und Be2) keine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur unbehandelten Referenz aufwiesen. Im Gegensatz dazu zeigten die SiO_x-basierten Beschichtungen (Be3 und Be4) eine deutlich bessere Performance. Im Folgenden wird exemplarisch auf die Ergebnisse mit der Schicht Be4 eingegangen (vgl. Abbildung 26 und Abbildung 27). Die Resultate für Be3 sind vergleichbar und im Anhang (vgl. Abbildung 58) dokumentiert.

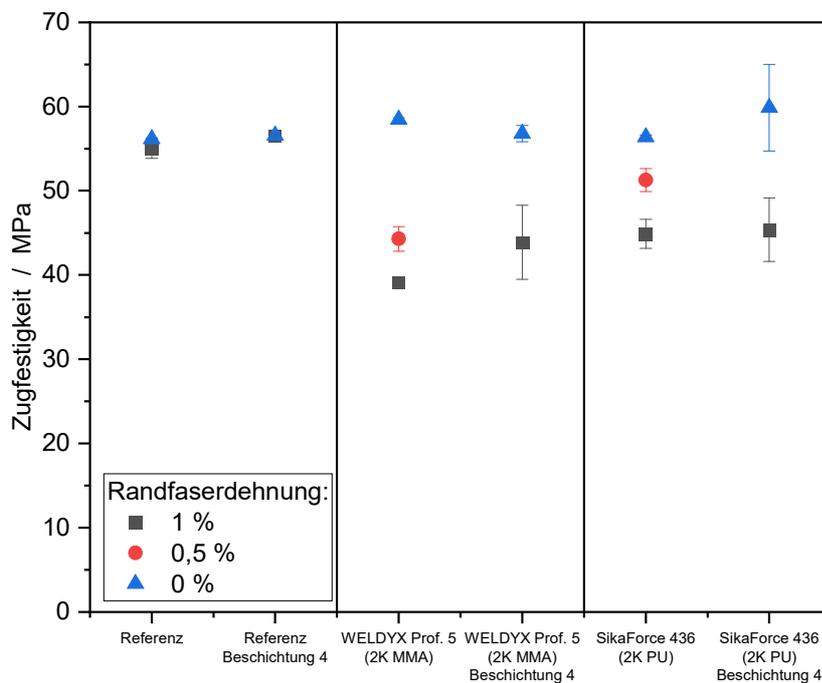


Abbildung 26: Zugfestigkeit von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be4. Es wurde der Einfluss eines 2K MMA- und 2K PU-Klebstoffs nach einer Belastung von 48 h untersucht.

Für den Klebstoff 2K PU zeigt sich sowohl bei den beschichteten als auch den unbeschichteten Proben ein ähnlicher Abfall der Zugfestigkeit, was darauf hindeutet, dass Be4 unter diesen Bedingungen keine signifikante Barrierewirkung entfalten kann. Anders stellt sich die Situation bei der Verwendung des Klebstoffs 2K MMA dar: Insbesondere bei einer RFD von 1 % ist ein signifikanter Anstieg der mechanischen Festigkeit gegenüber der unbehandelten Variante zu beobachten. Auch die Bruchdehnung zeigt eine tendenzielle Verbesserung. Diese Ergebnisse lassen auf eine wirksame Barrierewirkung der SiO_x-Schicht gegenüber Bestandteilen des MMA-Klebstoffs schließen.

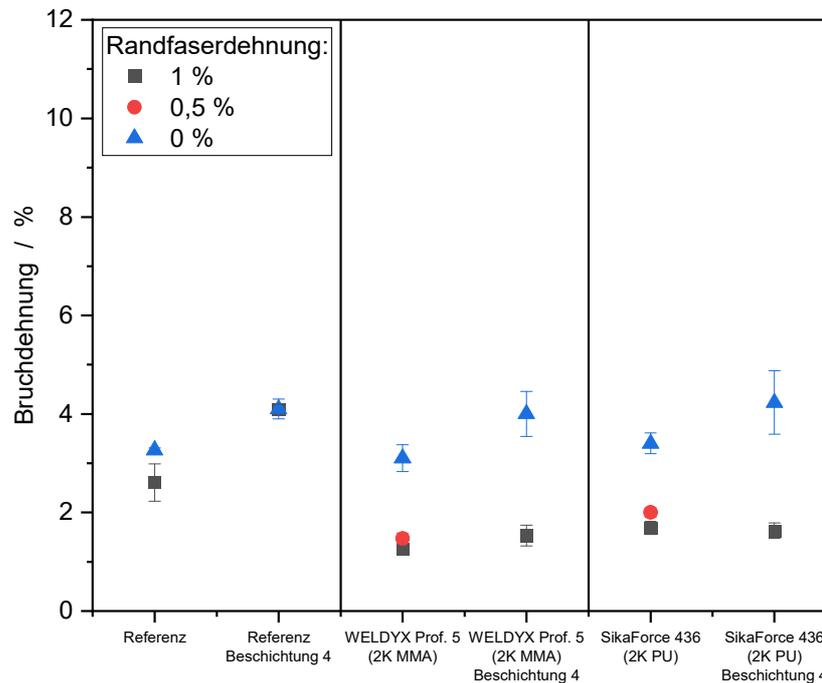


Abbildung 27: Bruchdehnung von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be4. Es wurde der Einfluss eines 2K MMA- und 2K PU-Klebstoffs nach einer Belastung von 48 h untersucht.

Abbildung 28 zeigt sowohl lichtmikroskopische als auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Grenzflächen der geprüften PC/ABS-LA-Proben nach der Belastung im Biegestreifenverfahren mit dem Klebstoff 2K MMA. In beiden Bildgebungsverfahren sind lediglich spannungsbedingte Dehnungserscheinungen, jedoch keine ausgeprägte Rissbildung zu erkennen. Trotz fehlender Risse ist in den unbeschichteten Proben eine Schädigung des Substrats festzustellen, während die beschichteten Proben verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen. Bemerkenswert ist die veränderte Oberflächenmorphologie der plasmabehandelten PC/ABS-LA-Substrate im Vergleich zu PMMA-SG: Die Substratoberfläche zeigt eine mikroskalige Aufrauung infolge eines Plasmaätzprozesses. Trotz dieser Mikrostrukturierung gelingt eine gleichmäßige, fehlerfreie Abscheidung der SiO_x -Schicht unter den eingestellten Prozessparametern, wie in Abbildung 28 (rechts) ersichtlich. Dies spricht für eine gute Abdeckung auch strukturierter Substratoberflächen und korreliert mit der beobachteten Barrierewirkung im Biegestreifenversuch (vgl. Abbildung 26).

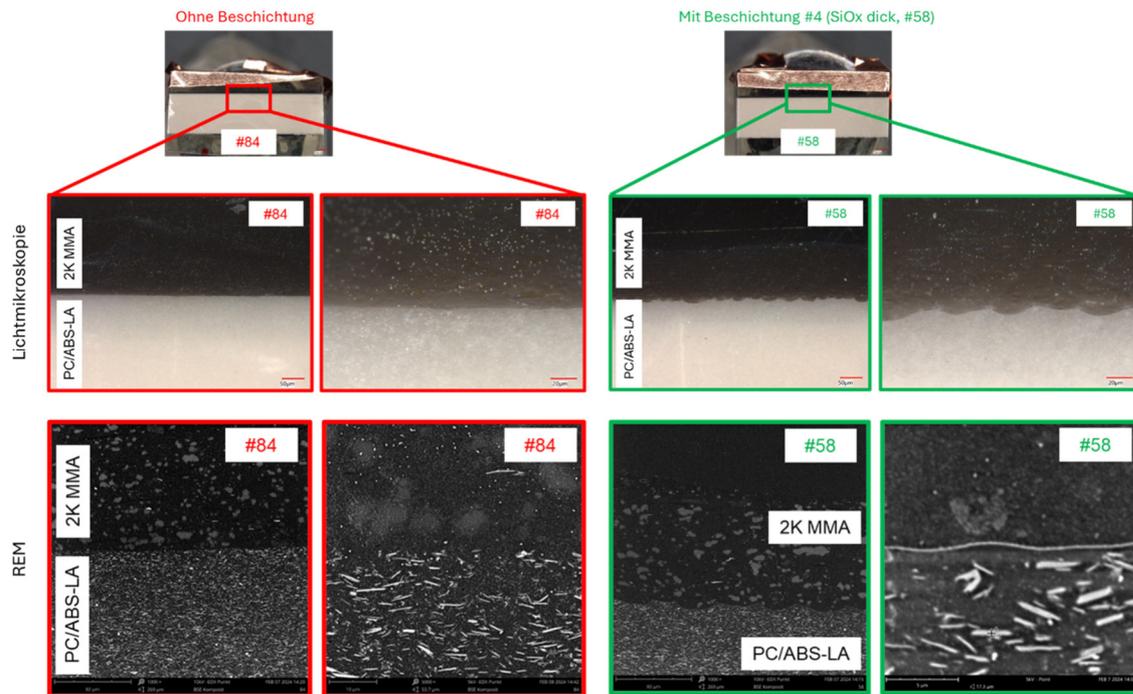


Abbildung 28: Lichtmikroskopische (oben) und REM- (unten) Aufnahmen der Grenzfläche zwischen PC/ABS-LA und 2K MMA nach Durchführung des Biegestreifenversuches mit unbeschichtetem (links) und mit Beschichtung #4 (SiO_x dick) beschichtetem (rechts) Substrat.

Analog zum Substrat PC/ABS-LA wurden auch beim Werkstoff PMMA-SG vier unterschiedliche Beschichtungssysteme hinsichtlich ihrer Barrierewirkung mittels Biegestreifenverfahren untersucht. Exemplarisch sind in den Abbildung 29 und Abbildung 30 die Ergebnisse des Beschichtungssystems Be3 in Kombination mit dem 2K-PU-Klebstoff sowie dessen Einzelkomponenten dargestellt. Wie bereits beim Substrat PC/ABS-LA konnte auch bei PMMA-SG mit den beiden organischen Beschichtungen Be1 und Be2 keine signifikante Verbesserung der Barriereigenschaften erzielt werden. Im Gegensatz dazu zeigten die silikatbasierten Systeme Be3 und Be4 eine deutliche Barrierewirkung gegenüber der Migration von Klebstoffbestandteilen.

Die Beschichtung Be3 führte zu einer deutlichen Steigerung der Zugfestigkeit nach dem Biegestreifenversuch unter Klebstoffeinwirkung. So konnte bei einer RFD von 1 % das Referenzniveau (keine Beschichtung, kein Klebstoff) nahezu erreicht werden – mit einem Anstieg der absoluten Zugfestigkeit von 42 MPa (unbeschichtet) auf 60 MPa (beschichtet). Aufgrund der hohen Streuung der Messwerte zur Bruchdehnung lassen sich hierzu lediglich tendenzielle Aussagen treffen. Dennoch zeigt sich auch hier, insbesondere bei 1 % RFD, eine Annäherung der beschichteten Proben an das Niveau der unbeeinflussten Referenz.

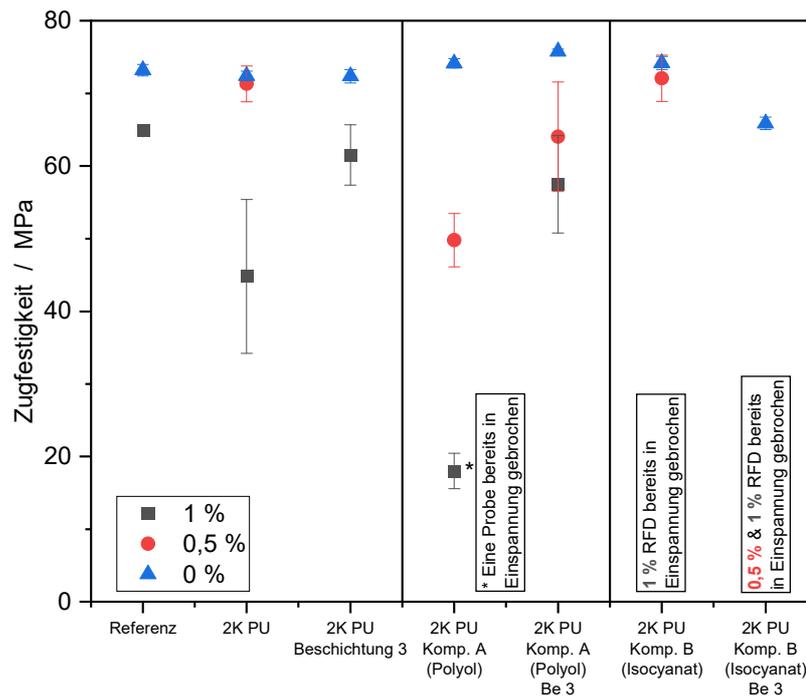


Abbildung 29: Zugfestigkeit von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be3. Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs sowie dessen einzelne Komponenten A, B nach einer Belastung von 48 h untersucht.

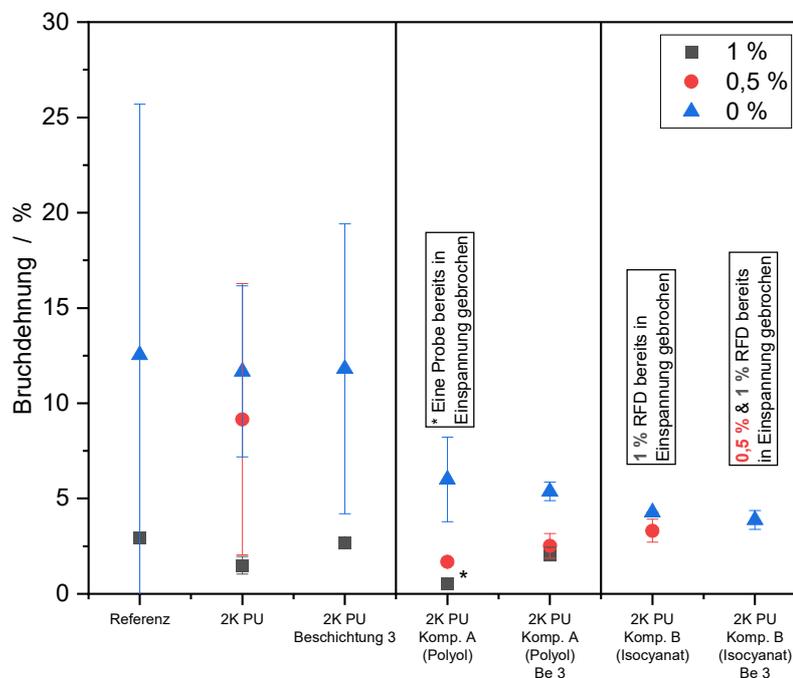


Abbildung 30: Bruchdehnung von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be3. Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs sowie dessen einzelne Komponenten A, B nach einer Belastung von 48 h untersucht.

Obwohl bei der Material-Klebstoff-Kombination PMMA-SG und 2K-PU nach Durchführung der Biegestreifenversuche mikroskopisch keine Spannungsrisse detektiert werden konnten, zeigte sich im Zugversuch dennoch eine mechanische Schwächung (Schädigung) des unbeschichteten Substrats. Dieser Effekt trat vor allem bei den Proben ohne Barrierebeschichtung auf. Ein Vergleich der Mikroskopieaufnahmen der Grenzfläche zwischen PMMA-SG und 2K-PU nach den Biegestreifenversuchen – sowohl bei unbeschichtetem als auch bei mit Be4 beschichtetem Substrat – liefert weitere Erkenntnisse (Abbildung 31): Bei der beschichteten Probe konnte die Barrierebeschichtung klar zwischen Substrat und Klebstoff identifiziert werden (Abbildung 31 rechts). Darüber hinaus zeigte sich bei der unbeschichteten Variante eine veränderte Grenzschicht im PMMA-SG, die sich bis zu einer Tiefe von etwa 10 μm erstreckt (Abbildung 31 links). Diese Veränderung wird vermutlich durch die Migration von Klebstoffbestandteilen verursacht. Bei der mit Be4 beschichteten Probe hingegen konnte keine vergleichbare Veränderung festgestellt werden, was auf die wirksame Barrierefunktion der Beschichtung hinweist.

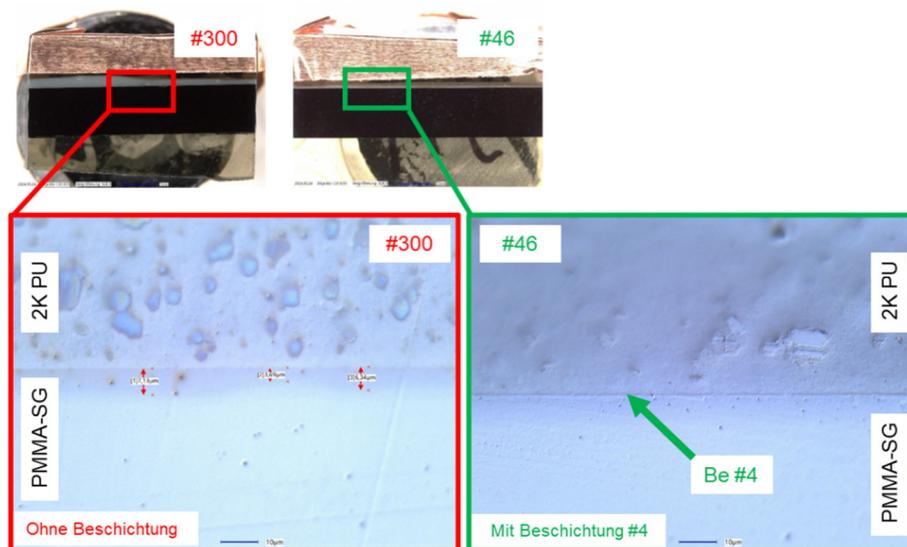


Abbildung 31: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Grenzfläche zwischen PMMA-SG und 2K-PU nach Durchführung des Biegestreifenversuches mit unbeschichtetem (links) und mit Beschichtung #4 (SiO_x dick) beschichtetem (rechts) Substrat. Beide Bilder wurden unter identischen Lichtverhältnissen (teilweise Koaxialbeleuchtung) aufgenommen.

Die Versuche im Biegestreifenverfahren zur Überprüfung, welche Beschichtungssysteme bei welchen Material-Klebstoff-Kombinationen als Migrationsbarriere wirken können, sind in Abbildung 32 zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, dass die organischen a-CH-Beschichtungssysteme (Be1, Be2) bei den untersuchten Material-Klebstoff-Kombinationen keinen positiven Einfluss hinsichtlich Barrierewirkung aufweisen. Im Gegen-

satz dazu besitzen die SiO_x-Beschichtungen (Be3, Be4) gute Barriereigenschaften. Insbesondere können die mechanischen Eigenschaften bei der Material-Klebstoff-Kombination PMMA-SG und 2K PU im Vergleich zur unbeschichteten Referenz deutlich gesteigert werden. Auf der anderen Seite kann keine Migrationsbarriere für den 2K PU mit dem beschichteten Material PC/ABS-LA erzielt werden. Es kann also keine allgemeingültige Aussage über die Performance einer Beschichtung gemacht werden. Stets muss die relevante Material-Klebstoff-Kombination in Vorversuchen abgeprüft werden. Zusätzlich ist anzumerken, dass die Beschichtungssysteme Be3 und Be4 bei der Kombination des Werkstoffs PC/ABS-LA und des Klebstoffs 2K MMA eine leichte, aber dennoch signifikante Steigerung der Spannungsrisssbeständigkeit erzielen.

		Beschichtung						Beschichtung			
		1	2	3	4			1	2	3	4
PC/ABS-LA	-					PC/ABS-LA	-				
	2K MMA	*	*	+	+		2K MMA	*	*	+	+
	2K PU						2K PU				
PMMA-SG	-					PMMA-SG	-				
	2K PU						2K PU				

Abbildung 32: Zusammenfassung der Barrierewirkung der Beschichtungssysteme #1 bis #4 für die Polymere PMMA-SG und PC/ABS-LA und Klebstoffe 2K MMA und 2K PU zur potentiellen Reduzierung der klebstoffinduzierten Schädigungen in Klebverbunden (Fall A). Die farbliche Markierung beschreibt die tendenzielle Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu Referenz (unbeschichtet): signifikante (grün); geringe (gelb); keine (rot) Verbesserung. Mittels Mikroskopie wurden Spannungsrisse nachgewiesen (*) bzw. lokale Dehnungserscheinungen nachgewiesen (+).

Neben der Überprüfung der Barrierewirkung ausgewählter Schichten gegenüber den Klebstoffen 2K PU und 2K MMA (vgl. Abbildung 32) wurde exemplarisch die Barrierewirkung der Beschichtungen auch mit den einzelnen Komponenten des Klebstoffs 2K PU auf PMMA-SG untersucht. Ziel war es näher einzugrenzen, welche Stoffe explizit die Schädigung im Kunststoff erzeugen. Zusätzlich kommt es aufgrund der fehlenden Aus-

härtung der Klebstoffkomponenten sowie aufgrund der erhöhten Konzentration im Vergleich zum reinen Klebstoffauftrag zu einer deutlich verstärkten Medieneinwirkung auf dem Kunststoff PMMA-SG.

Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen die Ergebnisse der Zugversuche nach Durchführung der Biegestreifenversuche unter Verwendung der beiden Einzelkomponenten des 2K PU-Klebstoffs. Für die isocyanathaltige B-Komponente konnte durch die Beschichtung mit Be3 keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Im Gegenteil: Nach Beschichtung tritt sogar ein deutlicher Abfall der Zugfestigkeit auf, und es kommt vermehrt zu Brüchen in der Einspannung während des Biegestreifenversuchs. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine chemische Instabilität der SiO_x-Schicht gegenüber der B-Komponente, wodurch reaktive Abbauprodukte entstehen könnten, die die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur unbeschichteten Variante nochmal reduzieren.

Anders verhält es sich bei der A-Komponente (laut Datenblatt bestehend aus Dipropylenglycol, Aminen und Anilinen): Hier zeigt sich eine deutliche Verbesserung der mechanischen Kennwerte (Zugfestigkeit und Bruchdehnung) nach Beschichtung mit Be3 auf dem Substrat PMMA-SG. Insbesondere bei allen untersuchten RFD-Werten steigt die Zugfestigkeit nahezu wieder auf das Niveau der Referenzproben (ohne Klebstoffeinwirkung) an. Ohne Beschichtung hingegen führt die Einwirkung der A-Komponente zu einem signifikanten Festigkeitsverlust: Bei 1 % RFD sinkt die Zugfestigkeit von etwa 65 MPa auf nur noch 18 MPa. Als Hauptverursacher dieser materialspezifischen Schädigung wird das enthaltene Dipropylenglycol, organisches Lösungsmittel, vermutet.

Zur weiteren Analyse wurden Querschliffe der geprüften PMMA-SG-Proben im lichtmikroskopischen Verfahren untersucht (vgl. Abbildung 33). In den unbeschichteten Proben, die mit der A-Komponente belastet wurden, sind ausgeprägte Spannungsrisse zu erkennen (vgl. Abbildung 33 links). Interessanterweise treten diese Spannungsrisse nur bei isoliertem Auftrag der A-Komponente auf; beim Einsatz des vollständig gemischten 2K PU-Klebstoffs konnten hingegen keine Risse festgestellt werden (s. Abbildung 12). Es wird vermutet, dass die höhere Konzentration und längere Exposition der einzelnen A-Komponente – aufgrund des fehlenden Mischens und Aushärtens – die Spannungsrissbildung begünstigt.

Besonders hervorzuheben ist, dass die Barrierebeschichtung Be3 die Spannungsrissempfindlichkeit signifikant reduziert: Nach Beschichtung sind im Mikroskop keine optisch

sichtbaren Risse mehr zu erkennen (s Abbildung 33 rechts). Diese Beobachtungen stimmen sehr gut mit den verbesserten mechanischen Kennwerten aus den Zugversuchen überein.

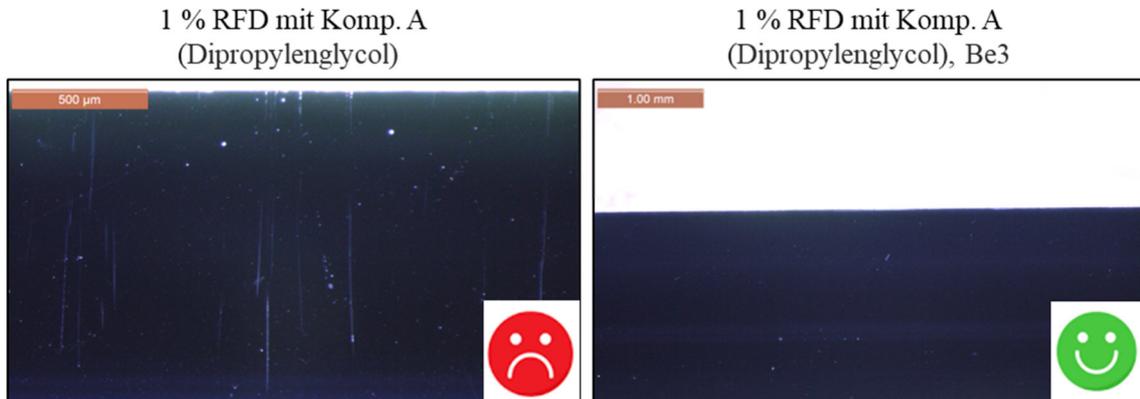


Abbildung 33: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PMMA-SG im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit der A-Komponente des Klebstoffs 2K PU ohne (links) sowie mit Be3 (rechts) bei einer Randfaserdehnung (RFD) von 1 %.

Klebtechnische Prüfungen:

Bereits die dünnere Variante des SiO_x -Beschichtungsnetzwerkes (Beschichtung #3) zeigte eine ausgeprägte Barrierewirkung, die zu einer signifikanten Reduktion klebstoff-induzierter Schädigungen bei den Werkstoffkombinationen aus PMMA-SG und 2K-PU sowie PC/ABS-LA und 2K-MMA-Klebstoff führte (vgl. Abbildung 26 bis Abbildung 30 und Abbildung 32). Zur Untersuchung der Adhäsionseigenschaften dieses Beschichtungssystems wurden die in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen Zugscherversuche durchgeführt.

Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse der Zugscherprüfung der Klebverbunde, die aus den unbeschichteten bzw. den mit der Beschichtung #3 versehenen PMMA-SG-Substraten und dem 2K-PU-Klebstoff bestehen. Die Klebverbunde ohne Beschichtung (Referenzklebungen) wiesen überwiegend adhäsives Versagen (AF) auf, teilweise mit Rissen im Fügepart (Fügepartbruch, SF). Im Gegensatz dazu zeigten die Klebverbunde mit beschichteten Substraten neben den AF- und SF-Anteilen auch Anteile von kohäsivem Versagen im Klebstoff (CF), wobei leicht höhere Verbundfestigkeitswerte im Vergleich zur Referenz ermittelt wurden. Hiermit konnte keine Minderung der Klebfestigkeiten durch die Beschichtung #3 festgestellt bzw. eine haftvermittelnde Funktion der Beschichtung #3 nachgewiesen werden.

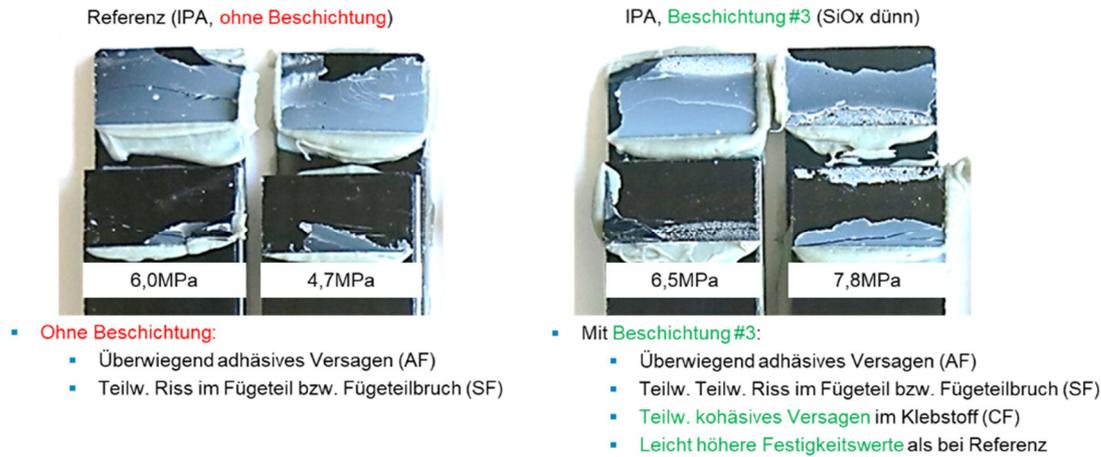


Abbildung 34: Ergebnisse der Zugscherprüfung von Klebverbunden aus PMMA-SG-Substraten ohne Beschichtung (Referenz) bzw. mit Beschichtung #3 und 2K-PU-Klebstoff.

Im Gegensatz dazu zeigten die Klebverbunde aus den mit der Beschichtung #3 versehenen PC/ABS-LA-Substraten und dem 2K-MMA-Klebstoff überwiegend adhäsives Versagen (AF) sowie signifikant niedrigere Verbundfestigkeiten im Vergleich zu den unbeschichteten Referenzsubstraten (vgl. Abbildung 35). Dies deutet auf eine mögliche Überbehandlung der Polymersubstrate während des Beschichtungsprozesses hin. Eine Reduktion der Plasmabehandlungsintensität durch Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit der Plasmaquelle führte zu einer entsprechenden Verringerung der resultierenden SiO_x-Schichtdicke von ca. 120 nm auf ca. 80 nm (Beschichtung #3a in Abbildung 35). Im Gegensatz zu den Referenzklebungen wiesen die Klebverbunde aus den mit der Beschichtung #3a versehenen PC/ABS-LA-Substraten überwiegend kohäsives Versagen im Klebstoff (CF) auf, ohne Anzeichen eines Fügepartbruchs (SF). Dies belegt die angestrebte haftvermittelnde Funktion der Beschichtung #3a.

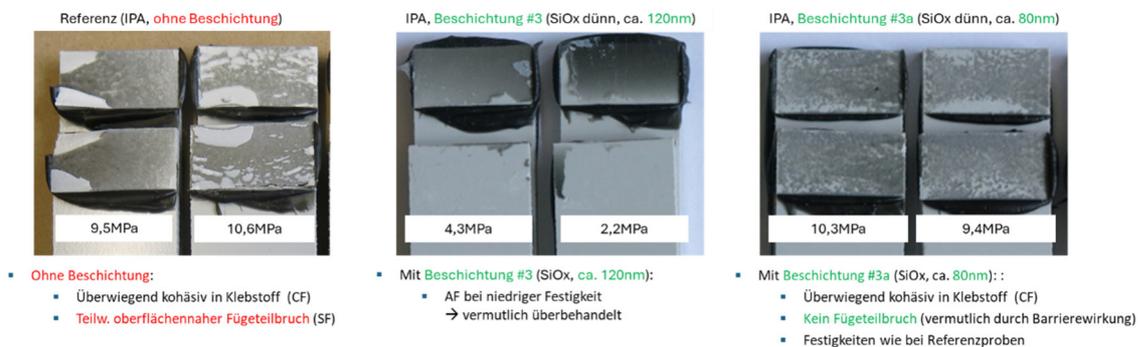


Abbildung 35: Ergebnisse der Zugscherprüfung von Klebverbunden aus PC/ABS-LA-Substraten ohne Beschichtung (Referenz) bzw. mit Beschichtung #3, Beschichtung #3a und 2K-MMA-Klebstoff.

5.2.2.2 Kunststoffinduzierte Schädigung

Nach der Identifikation einer geeigneten Material-Klebstoff-Kombination (PVCP-WKW in Verbindung mit einem 1K-MS-Klebstoff), die eine gezielte Bewertung des Einflusses des Kunststoffsubstrats auf die Langzeitbeständigkeit der Klebverbindung ermöglicht (vgl. Abschnitt 5.1.2), wurden die Beschichtungssysteme Be1 und Be3 auf das Substrat appliziert. Anschließend erfolgte die Verklebung sowie die künstliche Alterung und Prüfung der Proben analog zum in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Vorgehen. Die Ergebnisse der Haftfestigkeitsprüfungen sind in Abbildung 36 dargestellt; die zugehörigen Bruchbilder sind in Abbildung 37 abgebildet.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, ist der Rückgang der Zugfestigkeit von ca. 1,6 MPa im unbeschichteten Zustand auf 0,6 MPa nach einer einwöchigen Alterung bei 90 °C vermutlich auf die Migration niedermolekularer Bestandteile an die Grenzfläche zurückzuführen. Im Vergleich dazu zeigen die untersuchten Beschichtungssysteme ein differenziertes Verhalten.

Beim Einsatz von Be1 ist nach der Alterung ein Anstieg der Zugfestigkeit auf bis zu 2,5 MPa zu beobachten. Parallel dazu ändert sich das Bruchbild von einem überwiegend adhäsiven Versagen an der Kunststoffseite hin zu kohäsivem Versagen im Klebstoff. Diese Befunde deuten auf die Ausbildung einer funktionellen Migrationsbarriere mit zusätzlicher haftvermittelnder Wirkung hin.

Demgegenüber zeigt Be3 zwar initial eine verbesserte Haftung, jedoch tritt nach der Alterung ein Festigkeitsabfall ein, vergleichbar mit dem Verhalten der unbeschichteten Proben, wenngleich in abgeschwächter Form.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der beschichteten PVCP-WKW-Substrate (vgl. Abbildung 24) liefern Hinweise auf die Ursache der unterschiedlichen Wirksamkeit der Beschichtungen. Bei Anwendung des siliziumorganischen Systems Be3 sind auf dem flexiblen Substrat deutliche Risse in der Schichtstruktur zu erkennen, welche die Barriere Wirkung gegenüber migrierenden Stoffen stark einschränken könnten. Im Gegensatz dazu zeigt das amorphe Kohlenstoff-basierte System Be1 (a-C:H) zwar ebenfalls Rissbildungen, diese sind jedoch deutlich weniger ausgeprägt, was eine höhere Integrität der Beschichtung und damit eine effektivere Schutzwirkung nahelegt.

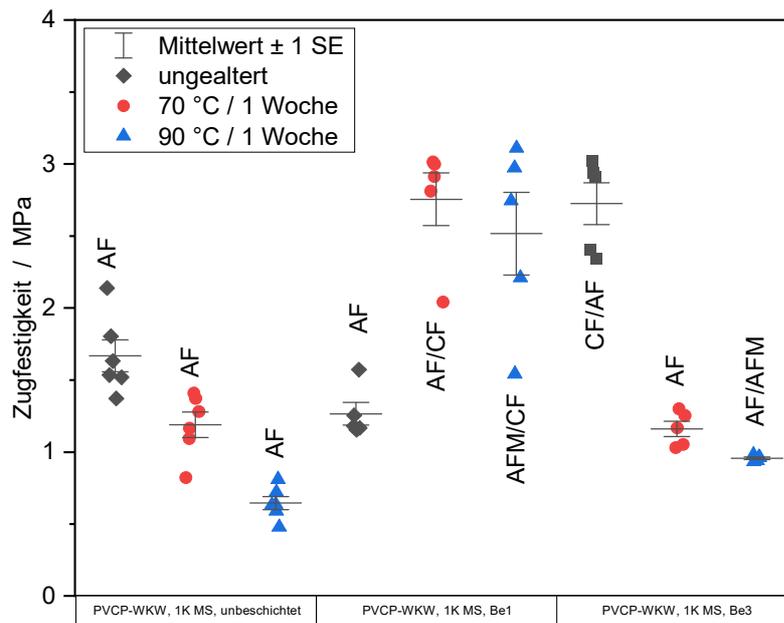


Abbildung 36: Stirnabzugsfestigkeit eines PVCW-WKW-Edelstahl-Verbunds geklebt mit einem 1K MS-Klebstoff bei verschiedenen Alterungszuständen (schwarz: Referenz; rot: 70 °C, eine Woche; blau: 90 °C, eine Woche). Die Stirnabzugsfestigkeit wurde sowohl auf unbeschichteten PVCW-WKW-Proben (links) sowie auf beschichteten Proben (Be1: Mitte, Be3: rechts) durchgeführt.

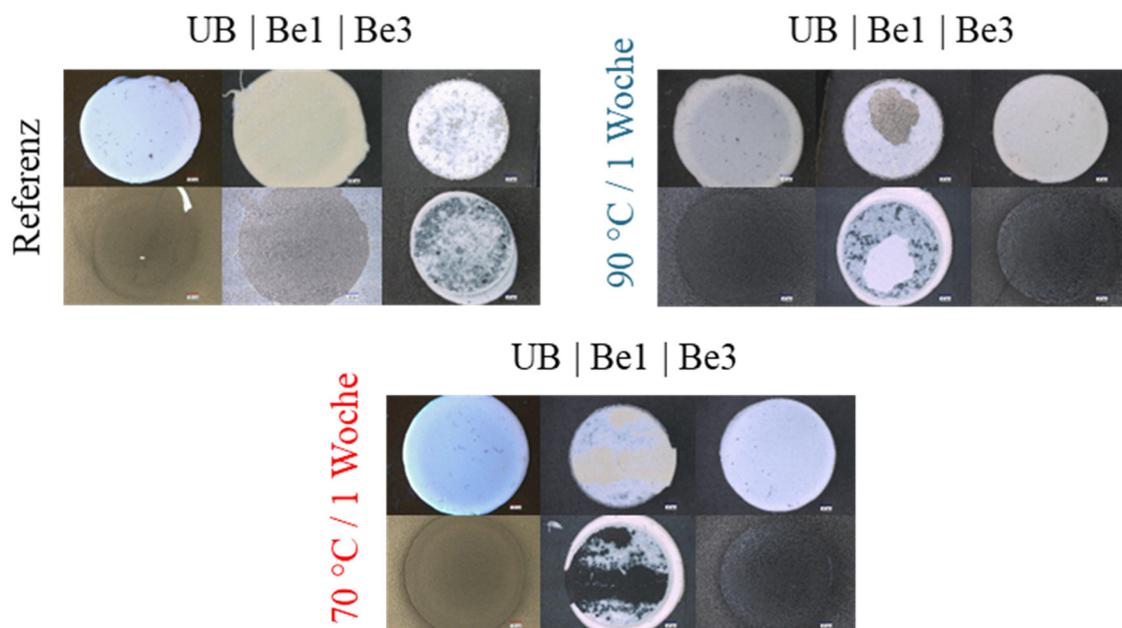


Abbildung 37. Bruchbilder der Stirnabzugstest dargestellt in Abbildung 36. Gezeigt ist je 5er-Serie exemplarisch ein aussagekräftiges Bruchbild Substrat- (unten) und Stempel-seitig (oben).

Octan Tests

Zur Charakterisierung der Barrierewirkung der auf die PVCW-WKW-Substrate applizierten Beschichtungen wurde der in Abschnitt 4.4.8 beschriebene Octan-Test durchgeführt,

indem Octan und Demineralisiertes Wasser (Demi-Wasser) als Testflüssigkeiten eingesetzt wurden. Dabei wurden die beschichteten Proben mit der unbeschichteten Referenz verglichen. Um die Barrierewirkung auf die Beschichtung und nicht auf einen reinen Plasmaeffekt zurückführen zu können, wurden auch Substrate getestet, die mit identischen Plasmaparametern wie im Beschichtungsprozess behandelt wurden, jedoch ohne Einspeisung des schichtbildenden Precursors.

Abbildung 38 zeigt die Testergebnisse für die SiO_x -Beschichtungssysteme #3a und #4, mit jeweils Octan bzw. Demi-Wasser als Testflüssigkeit. Die Absorptionswerte an den für die extrahierten Additive charakteristischen Wellenlängen (ca. 275 nm und ca. 282 nm) bei den unbeschichteten (Ref.) und den ohne Precursor plasmabehandelten (o. HMDSO) Substraten sind vergleichbar, während die beschichteten Proben (m. HMDSO) eine reduzierte Absorption aufwiesen. Dies belegt die angestrebte Barrierewirkung der getesteten Beschichtungen.

Jedoch konnte keine vollständige Sperre der Migrationsvorgänge erreicht werden, was offenbar auf die mittels REM festgestellten Risse in den SiO_x -Beschichtungen auf den PVC-P-WKW-Substraten zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 24).

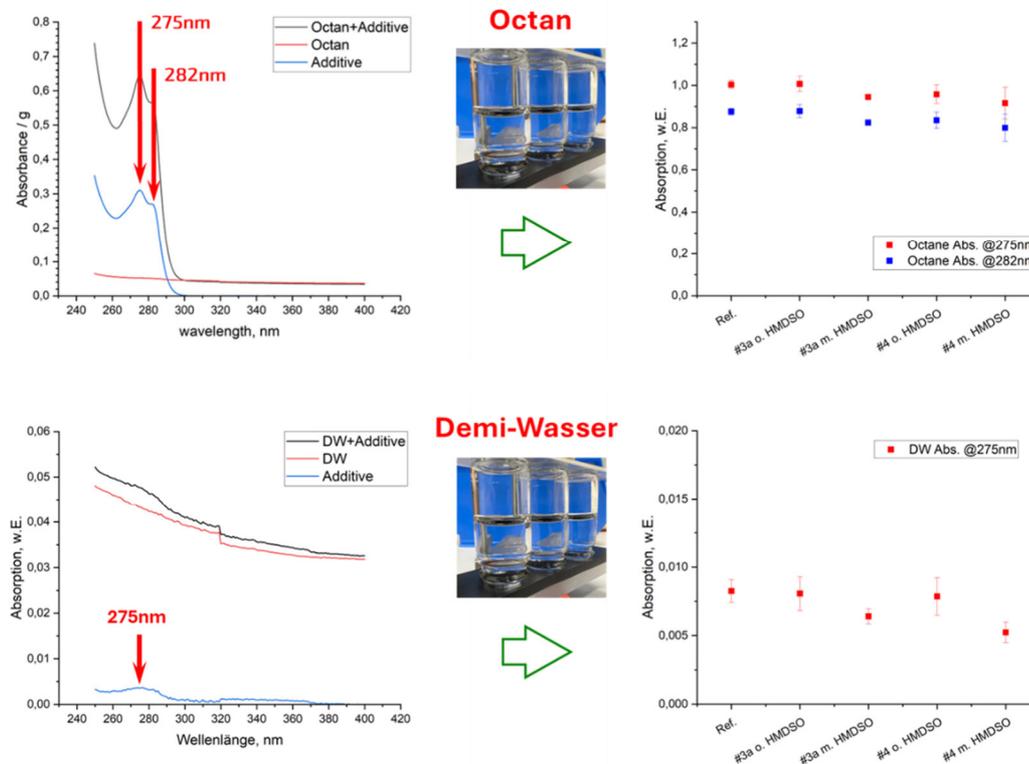


Abbildung 38. Ergebnisse von Octan-Test mit Octan (oben) bzw. Demineralisiertem Wasser (unten) als Testflüssigkeit. Es wurden unbeschichtete (Ref.), mit Beschichtung #3a bzw. #4 beschichtete (m. HMDSO) sowie jeweils nur mit Plasma ohne Precursor behandelte (o. HMDSO) PVC-P-WKW-Substrate getestet.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsprojekts PlasmaProtect wurden klebstoffinduzierte (Fall A) sowie kunststoffinduzierte (Fall B) Schädigungen in Klebverbunden umfassend analysiert. Basierend auf den unterschiedlichen Kombinationen von Polymeren und Klebstoffen wurde der angestrebte Lösungsansatz zur Reduzierung der Schädigungen untersucht, welcher auf der Atmosphärendruck-Plasmatechnik zur Abscheidung von plasmapolymere Barriereschichten basiert.

Die wesentlichen, im Projekt gewonnenen Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

Im Fall der klebstoffinduzierten Schädigung zeigte sich, dass eine durch Klebstoffe verursachte ESC-Schädigung nicht zwingend mit einer sichtbaren Rissbildung im Material einhergeht. Verschiedene Klebstoffkomponenten beeinflussten die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Kunststoffe im Biegestreifenversuch in unterschiedlichem Ausmaß. Die Weiterentwicklung der genormten Biegestreifenmethode eignete sich gut zum Nachweis der ESC-Schädigung von Klebstoffen. Dabei wurde deutlich, dass insbesondere während der Aushärtungsphase der Klebstoffe das Risiko einer ESC-Schädigung maßgeblich ist. Die Projektergebnisse unterstreichen, dass bei der Überprüfung der ESC-Schädigung nicht nur die Zugfestigkeit als alleiniges Prüfkriterium herangezogen werden sollte, sondern auch immer die Bruchdehnung berücksichtigt werden muss. Die aufgetragten SiO_x -Barriereschichten erwiesen sich in den Versuchen als wirkungsvoll: Beim Werkstoff PMMA-SG in Kombination mit dem 2K PU-Klebstoff sowie beim Material PC/ABS-LA in Kombination mit dem 2K MMA-Klebstoff konnte eine deutliche Verbesserung der Spannungsrissbeständigkeit festgestellt werden. Ebenso zeigte sich eine gute Schutzwirkung gegenüber einzelnen kritischen Klebstoffkomponenten. Zudem konnte in Zugscher-Klebversuchen keine Minderung der Klebfestigkeiten oder ein Verlust der haftvermittelnden Wirkung durch die SiO_x -Beschichtungen festgestellt werden.

Im Fall der kunststoffinduzierten Schädigung wurden umfassende Untersuchungen mit PVCP-WKW-Proben durchgeführt. Für Klebverbindungen mit einem 1K MS-Klebstoff wurde nach künstlicher Alterung eine deutliche, kunststoffinduzierte Schädigung festgestellt. Barriereschichten auf Basis von SiO_x zeigten im Octan- sowie im Demi-Wasser-Test eine messbare Schutzwirkung, konnten jedoch aufgrund der Entstehung von Mikrorissen bzw. lokalen Defekten keine vollständige Sperrfunktion gewährleisten (vgl. Abbildung 24). Dennoch blieb die Klebfestigkeit der beschichteten Substrate in LUMi-Frac-

Klebversuchen vor Alterung erhalten, was die grundsätzliche Eignung der Barriere-schichten unterstreicht. Interessanterweise konnte bei den PVCP-Proben, die mit a-C:H-Schichten versehen waren, nach Alterung eine signifikante Steigerung der Klebfestigkeit beobachtet werden.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse die Wirksamkeit von plasmapolymerten Barriere-schichten als innovativen Ansatz zur Reduktion von klebstoff- und kunststoffinduzierten Schädigungen in Klebverbunden. Dabei zeigte sich jedoch auch, dass die Integrität und Defektfreiheit der Schichten für eine optimale Barrierewirkung entscheidend sind. Zudem können keine allgemeingültigen Aussagen über den Effekt der einzelnen Barrierschichten für bestimmte Kunststoff-Klebstoff-Kombinationen getroffen werden. Um die Wirksamkeit der Beschichtungen nachzuweisen, sind Versuche zur Validierung zwingend erforderlich.

Somit können die angestrebten Projektziele als erfüllt angesehen werden.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Schädigungen von Klebverbindungen, welche durch Additivmigration aus oder in den Klebstoff verursacht werden können: Spannungsrisse (1), Plastifizierung bzw. Kohäsionsstörung (2), Adhäsionsstörung (3) und Versprödung (4).	11
Abbildung 2: Schichtabscheidung durch Plasmapolymersation bei Atmosphärendruck mit einem Plasmajet.....	18
Abbildung 3: Methodisches Gesamtkonzept in Form eines GANTT-Plans.	20
Abbildung 4: links: Schematische Zeichnung der Biegestreifenprüfung nach DIN EN ISO 22088-3 mit Einspannung (1), Probe (2), Biegeschablone (3). ϵ_x ist dabei die aufgebrauchte Randfaserdehnung, r der Biegeradius und h die Probendicke. Rechts: Eingespannte Zugproben im Biegestreifenversuch mit aufgestrichenem Klebstoff im verjüngten Bereich der Schulterstäbe.....	23
Abbildung 5: Für Durchführung der Beschichtungsprozesse eingesetzte Atmosphärendruck-Plasmaquelle (OpenAir®, Plasmatrete GmbH, Steinhagen). Rechts: Mäanderförmiger Muster mit variierbaren Prozessparametern für flächige Beschichtung von flachen Polymer substraten.	25
Abbildung 6: Testaufbau (links) und UV-VIS-Absorptionsspektren nach Auslagerung der Proben in Octan bzw. D-Wasser (rechts) zu Charakterisierung der Additiv-Migrationsvorgänge aus polymeren Füge teilen.....	30
Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines CATT-Prüfkörpers a) und der Prüfkammer des Adhesion Analyzers b).....	31
Abbildung 8: Prüfgeometrie der Zugscherversuche nach DIN EN 1465.....	32
Abbildung 9: Schematische Bruchbildbewertung von Klebsystemen mit Kunststoffsubstraten.....	33
Abbildung 10: Zugfestigkeit von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.	34
Abbildung 11: Bruchdehnung von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot;	

1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	35
Abbildung 12: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PMMA-SG im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K MMA (links) sowie 2K PU (rechts) bei verschiedenen Randfaserdehnungen (RFD).	36
Abbildung 13: Zusammenfassung des Screenings verschiedener Kunststoffe und Klebstoffe/Primer hinsichtlich ESC-Schädigung. Die farbliche Markierung beschreibt die tendenzielle Änderung der mechanischen Eigenschaften zu Referenz, d. h. ohne Medium: keine signifikante (grün); geringe (gelb); starke (rot) Änderung. Mittels Mikroskopie wurden Spannungsrisse nachgewiesen (*), nicht nachgewiesen (O) bzw. lokale Dehnungserscheinungen nachgewiesen (+). Mit den umrandeten Material-Klebstoff-Kombinationen wurden weitere Untersuchungen hinsichtlich Klebstoffinduzierter (blau) und Kunststoffinduzierter (orange) Schädigung vorgenommen.....	37
Abbildung 14: Zugfestigkeit von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K MMA-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	40
Abbildung 15: Bruchdehnung von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K MMA-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	41
Abbildung 16: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PMMA-SG im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K MMA (rechts oben), der MMA-Komponente (links unten) sowie der Aktivator-Komponente (rechts unten) bei einer Randfaserdehnung (RFD) von 1 %.....	42
Abbildung 17: Zusammenfassung der Untersuchungen von PMMA-SG und PC/ABS-LA mit verschiedenen Klebstoffkomponenten hinsichtlich ESC-Schädigung. Die farbliche Markierung beschreibt die tendenzielle Änderung der mechanischen Eigenschaften zu Referenz, d. h. ohne Medium: keine signifikante (grün); geringe (gelb); starke (rot) Änderung. Mittels Mikroskopie wurden Spannungsrisse nachgewiesen (*), nicht nachgewiesen (O) bzw. lokale Dehnungserscheinungen nachgewiesen.	43

- Abbildung 18: Mittels XPS ermittelte chemische Zusammensetzung innerhalb der oberen Lage (ca. 10 nm) von PMMA-SG-Substrat vor und nach Auslagerung (7 Tage bei 70°C). 44
- Abbildung 19: Stirnabzugsfestigkeit eines PVCP-WKW-Edelstahl-Verbunds geklebt mit einem 2K Epoxy (links), 1K MS (Mitte), 2K PU (rechts) bei verschiedenen Alterungszuständen (schwarz: Referenz; rot: 70 °C, eine Woche; blau: 90 °C, eine Woche). 45
- Abbildung 20: Für projektbezogene Untersuchungen definierte Beschichtungssysteme.....47
- Abbildung 21: Mittels Reflektometrie und Ellipsometrie bestimmte Schichtdicke der a-C:H- (#1 und #2) und SiO_x- (#3 und #4) Beschichtungssysteme unmittelbar nach Beschichtungsprozess (0d) sowie nach Auslagerungen (1d @RT bzw. 7d @70°C).....48
- Abbildung 22: Gesamte freie Oberflächenenergie sowie ihr disperser und polarer Anteil von unbeschichteten (Ref.) sowie mit a-C:H (#1 und #2) bzw. SiO_x (#3 und #4) beschichteten PC/ABS-LA-Substraten.49
- Abbildung 23: FTIR-Spektrum des Beschichtungssystems #3 (SiO_x dünn, links) bzw. #1 (a-C:H dünn, rechts).50
- Abbildung 24: Ausgewählte REM-Aufnahmen von unbeschichteten sowie mit dünnen und dicken SiO_x bzw. a-C:H beschichteten PC/ABS-LA-, PMMA-SG- und PVCP-WKW-Polymersubstraten.51
- Abbildung 25: Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 1,0 %: schwarz) Es wurde der Einfluss einer reinen Plasmaaktivierung und Beschichtung (Be3) nach einer Belastung von 48 h untersucht.....53
- Abbildung 26: Zugfestigkeit von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be4. Es wurde der Einfluss eines 2K MMA- und 2K PU-Klebstoffs nach einer Belastung von 48 h untersucht. 54
- Abbildung 27: Bruchdehnung von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be4. Es wurde der

Einfluss eines 2K MMA- und 2K PU-Klebstoffs nach einer Belastung von 48 h untersucht. 55

Abbildung 28: Lichtmikroskopische (oben) und REM- (unten) Aufnahmen der Grenzfläche zwischen PC/ABS-LA und 2K MMA nach Durchführung des Biegestreifenversuches mit unbeschichtetem (links) und mit Beschichtung #4 (SiO_x dick) beschichtetem (rechts) Substrat. 56

Abbildung 29: Zugfestigkeit von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be3. Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs sowie dessen einzelne Komponenten A, B nach einer Belastung von 48 h untersucht. 57

Abbildung 30: Bruchdehnung von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be3. Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs sowie dessen einzelne Komponenten A, B nach einer Belastung von 48 h untersucht. 57

Abbildung 31: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Grenzfläche zwischen PMMA-SG und 2K-PU nach Durchführung des Biegestreifenversuches mit unbeschichtetem (links) und mit Beschichtung #4 (SiO_x dick) beschichtetem (rechts) Substrat. Beide Bilder wurden unter identischen Lichtverhältnissen (teilweise Koaxialbeleuchtung) aufgenommen. 58

Abbildung 32: Zusammenfassung der Barrierewirkung der Beschichtungssysteme #1 bis #4 für die Polymere PMMA-SG und PC/ABS-LA und Klebstoffe 2K MMA und 2K PU zur potentiellen Reduzierung der klebstoffinduzierten Schädigungen in Klebverbunden (Fall A). Die farbliche Markierung beschreibt die tendenzielle Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu Referenz (unbeschichtet): signifikante (grün); geringe (gelb); keine (rot) Verbesserung. Mittels Mikroskopie wurden Spannungsrisse nachgewiesen (*) bzw. lokale Dehnungserscheinungen nachgewiesen (+). 59

Abbildung 33: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PMMA-SG im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit der A-Komponente des Klebstoffs 2K PU ohne (links) sowie mit Be3 (rechts) bei einer Randfaserdehnung (RFD) von 1 %. 61

- Abbildung 34: Ergebnisse der Zugscherprüfung von Klebverbunden aus PMMA-SG-Substraten ohne Beschichtung (Referenz) bzw. mit Beschichtung #3 und 2K-PU-Klebstoff. 62
- Abbildung 35: Ergebnisse der Zugscherprüfung von Klebverbunden aus PC/ABS-LA-Substraten ohne Beschichtung (Referenz) bzw. mit Beschichtung #3, Beschichtung #3a und 2K-MMA-Klebstoff. 62
- Abbildung 36: Stirnabzugsfestigkeit eines PVCP-WKW-Edelstahl-Verbunds geklebt mit einem 1K MS-Klebstoff bei verschiedenen Alterungszuständen (schwarz: Referenz; rot: 70 °C, eine Woche; blau: 90 °C, eine Woche). Die Stirnabzugsfestigkeit wurde sowohl auf unbeschichteten PVCP-WKW-Proben (links) sowie auf beschichteten Proben (Be1: Mitte, Be3: rechts) durchgeführt. 64
- Abbildung 37. Bruchbilder der Stirnabzugstest dargestellt in Abbildung 36. Gezeigt ist je 5er-Serie exemplarisch ein aussagekräftiges Bruchbild Substrat- (unten) und Stempel-seitig (oben). 64
- Abbildung 38. Ergebnisse von Octan-Test mit Octan (oben) bzw. Demineralisiertem Wasser (unten) als Testflüssigkeit. Es wurden unbeschichtete (Ref.), mit Beschichtung #3a bzw. #4 beschichtete (m. HMDSO) sowie jeweils nur mit Plasma ohne Precursor behandelte (o. HMDSO) PVCP-WKW-Substrate getestet. 65
- Abbildung 39: Zugfestigkeit von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht. 76
- Abbildung 40: Bruchdehnung von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht. 76
- Abbildung 41: Zugfestigkeit von PC/ABS-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht. 77
- Abbildung 42: Bruchdehnung von PC/ABS-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot;

1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	77
Abbildung 43: Zugfestigkeit von PC-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	78
Abbildung 44: Bruchdehnung von PC-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	78
Abbildung 45: Zugfestigkeit von PC-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	79
Abbildung 46: Bruchdehnung von PC-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	79
Abbildung 47: Zugfestigkeit von PP-RE nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	80
Abbildung 48: Bruchdehnung von PP-RE nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	80
Abbildung 49: Zugfestigkeit von PVCP-WKW nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.....	81
Abbildung 50: Bruchdehnung von PVCP-WKW nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot;	

- 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht. 81
- Abbildung 51: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PC/ABS-LA im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K PU (oben) sowie 2K MMA (unten) bei verschiedenen Randfaserdehnungen (RFD). 82
- Abbildung 52 Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PC-LA in Transmission. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K MMA bei verschiedenen Randfaserdehnungen (RFD). 82
- Abbildung 53: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht. 83
- Abbildung 54: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht. 83
- Abbildung 55: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K MMA-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht. 84
- Abbildung 56: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PMMA-SG im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K PU (links), der A-Komponente (Mitte) sowie der B-Komponente (rechts) bei einer Randfaserdehnung (RFD) von 1 %. 84
- Abbildung 57: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PC/ABS-LA im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K PU/2K MMA (links oben/unten), der A-/MMA-Komponente (Mitte oben/unten) sowie der B-/Aktivator-Komponente (rechts oben/unten) bei einer Randfaserdehnung (RFD) von 1 %..... 85
- Abbildung 58: Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be3.

Es wurde der Einfluss eines 2K MMA- und 2K PU-Klebstoffs nach einer Belastung von 48 h untersucht. 85

Abbildung 59: Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be4. Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs nach einer Belastung von 48 h untersucht.86

8 Anhang

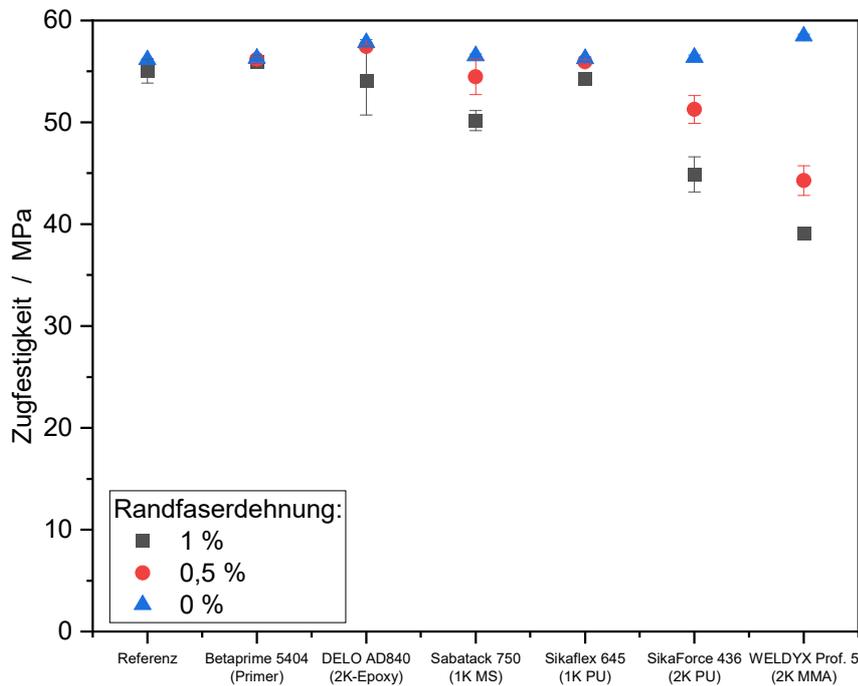


Abbildung 39: Zugfestigkeit von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

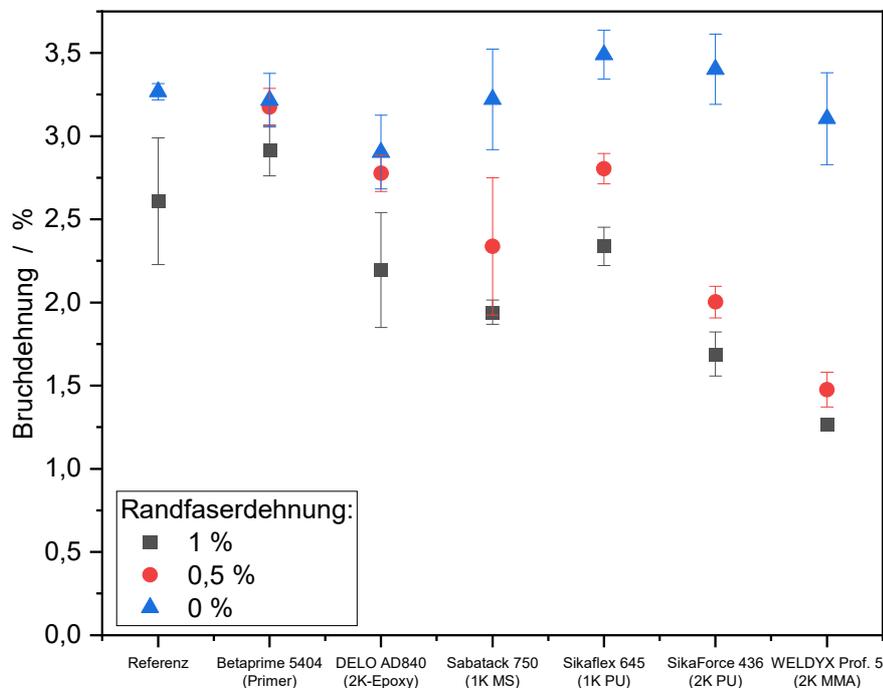


Abbildung 40: Bruchdehnung von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

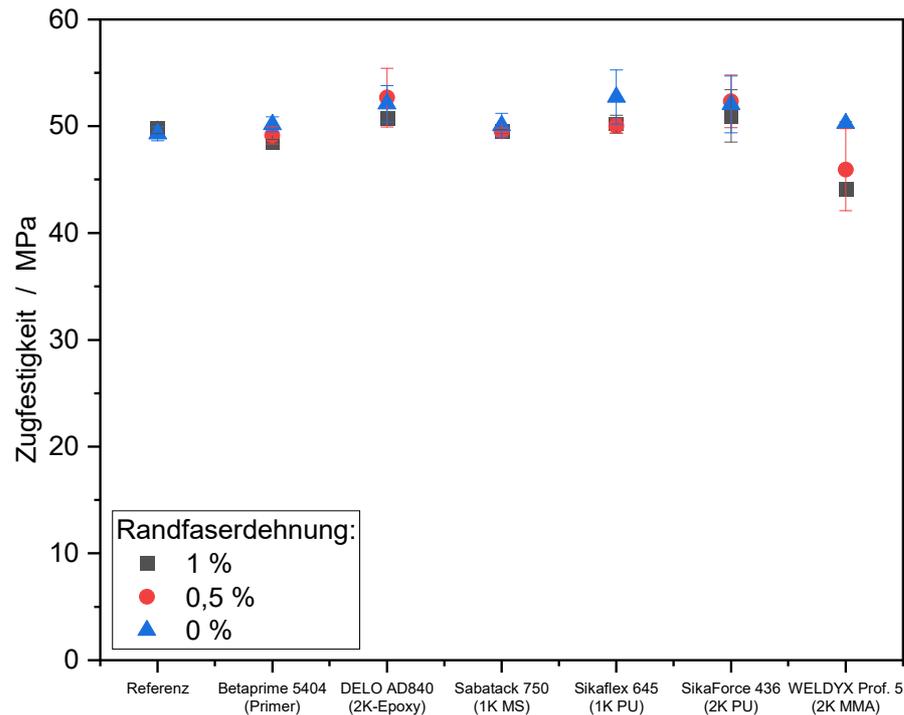


Abbildung 41: Zugfestigkeit von PC/ABS-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

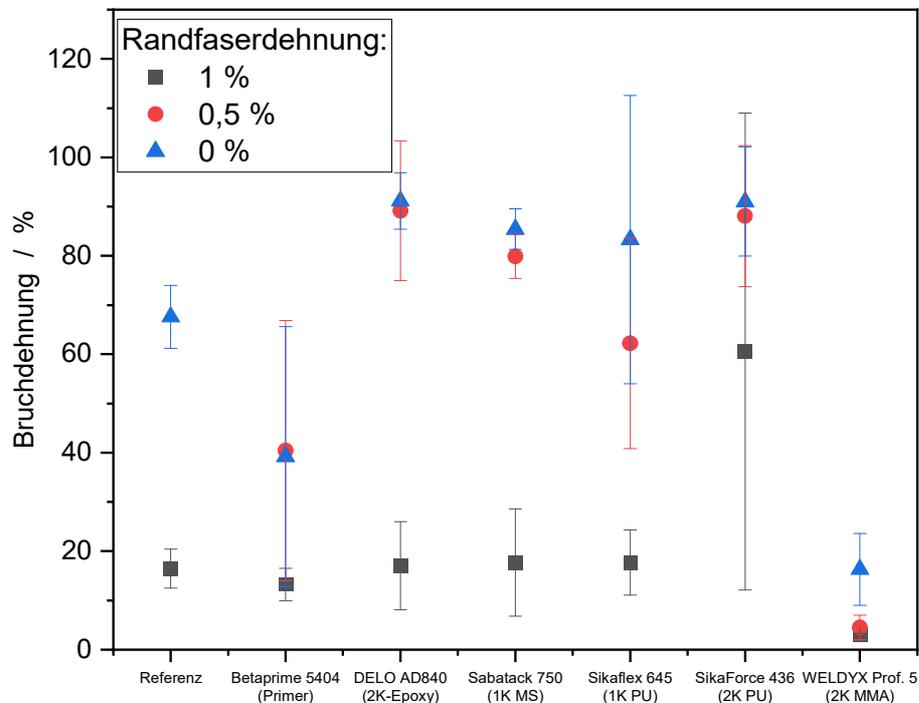


Abbildung 42: Bruchdehnung von PC/ABS-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

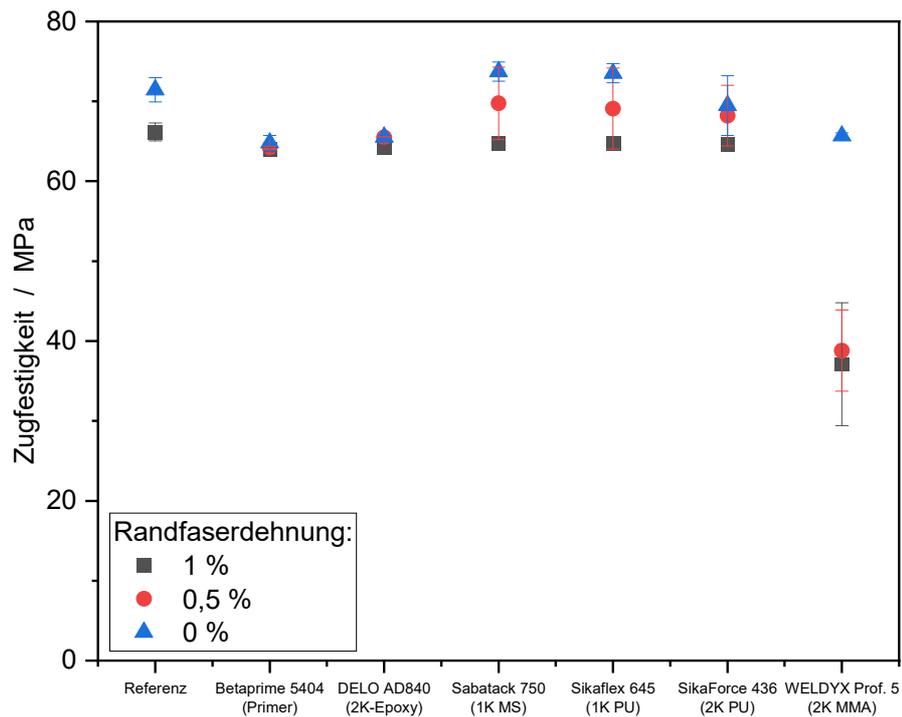


Abbildung 43: Zugfestigkeit von PC-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

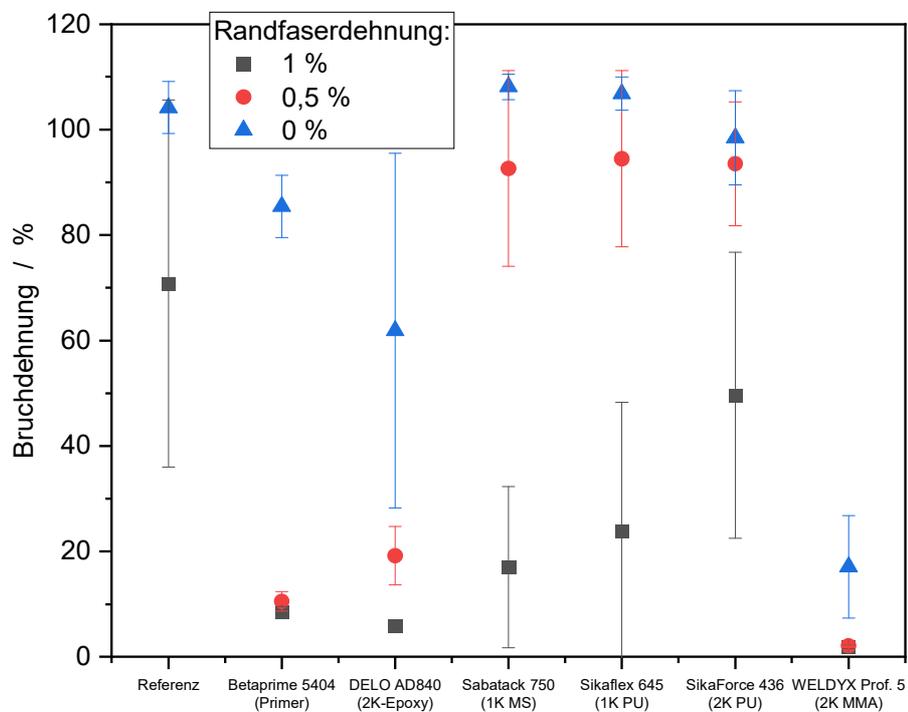


Abbildung 44: Bruchdehnung von PC-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

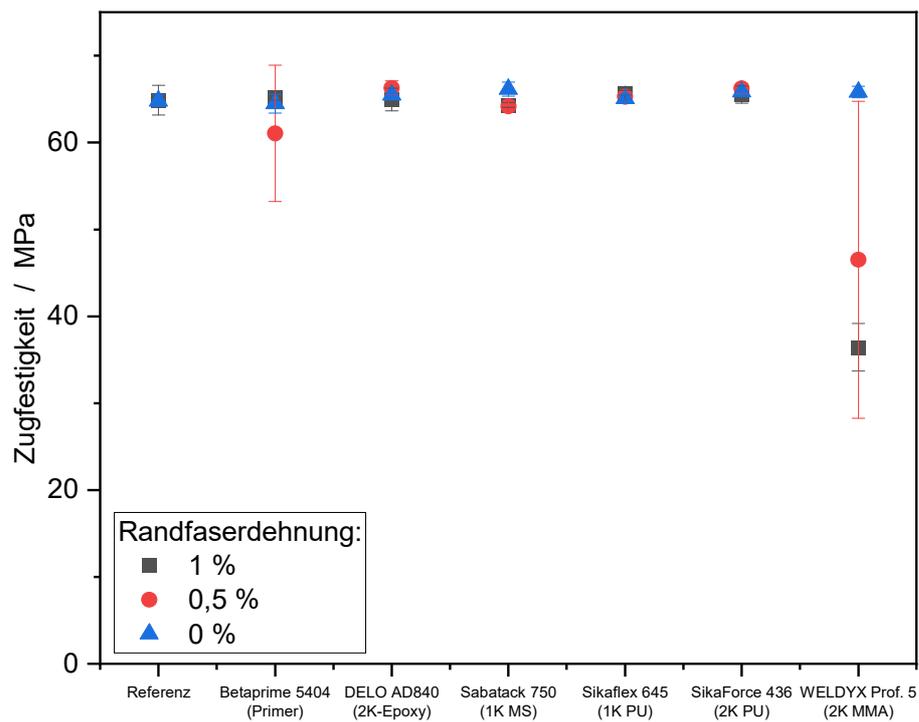


Abbildung 45: Zugfestigkeit von PC-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

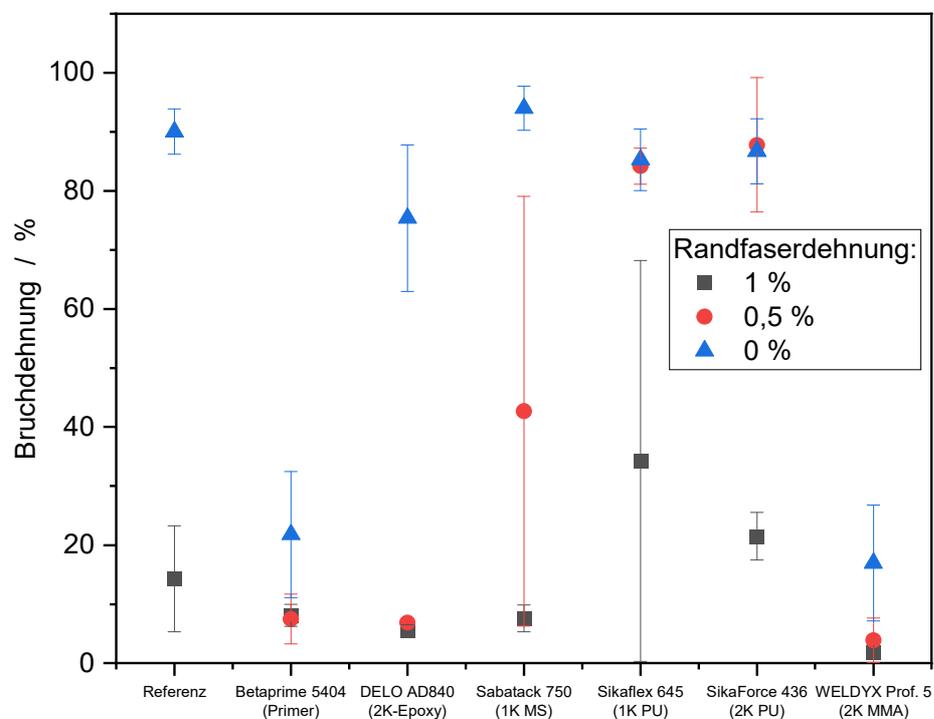


Abbildung 46: Bruchdehnung von PC-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

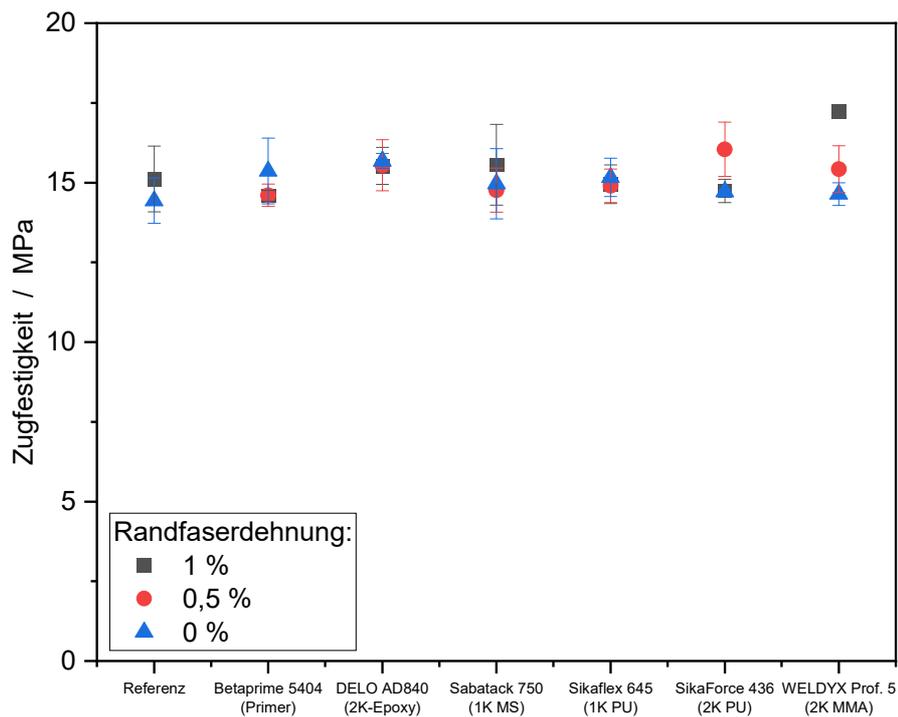


Abbildung 47: Zugfestigkeit von PP-RE nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

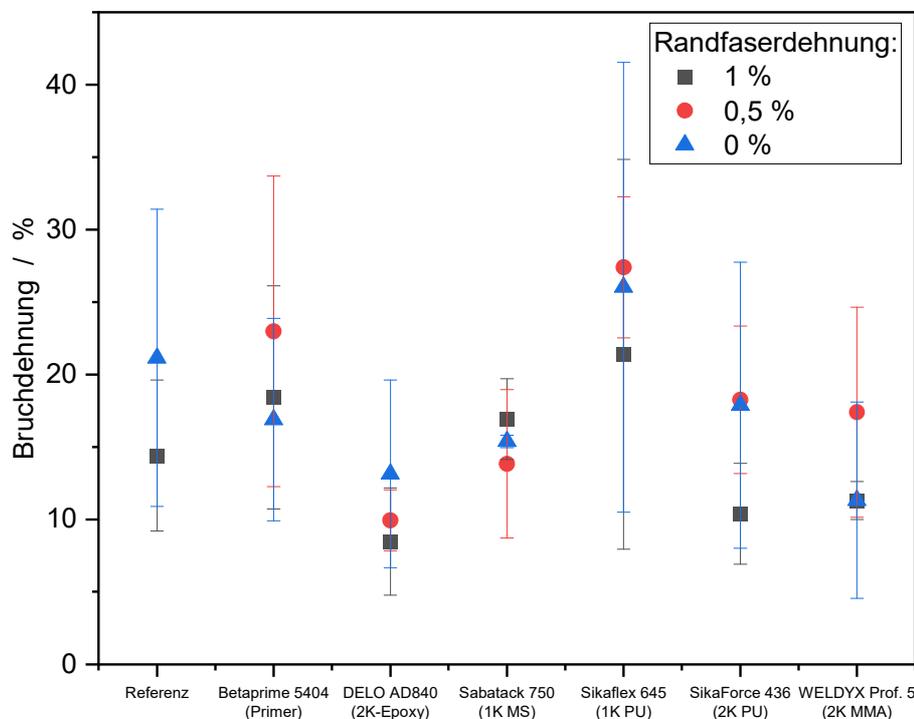


Abbildung 48: Bruchdehnung von PP-RE nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

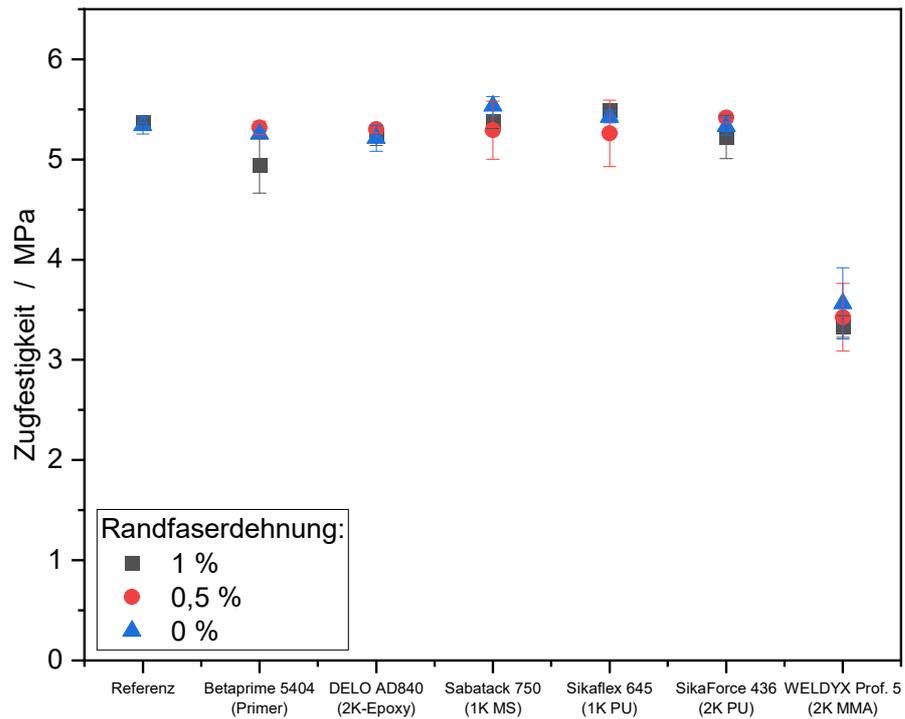


Abbildung 49: Zugfestigkeit von PVCP-WKW nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

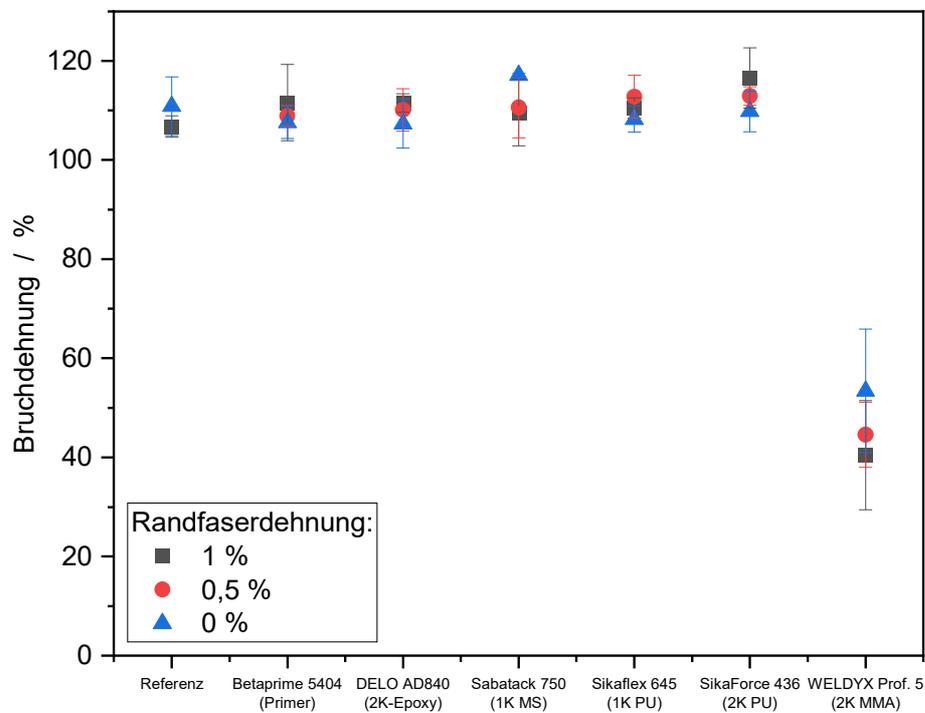


Abbildung 50: Bruchdehnung von PVCP-WKW nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Insgesamt wurde der Einfluss von fünf verschiedenen Klebstoffen und einem Primer nach einer Belastung von 48 h untersucht.

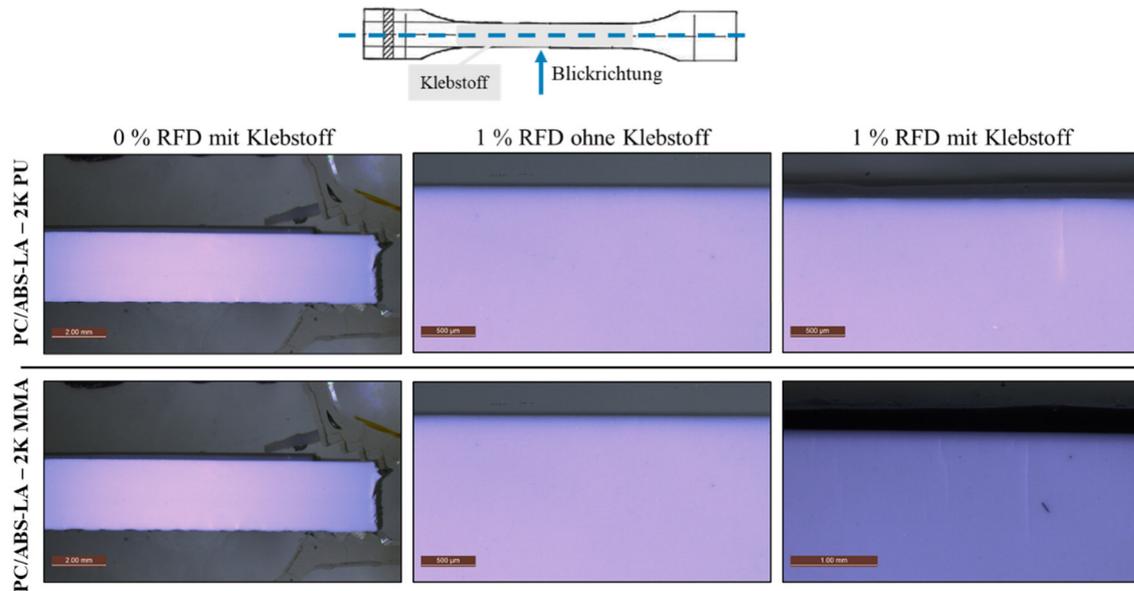


Abbildung 51: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PC/ABS-LA im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K PU (oben) sowie 2K MMA (unten) bei verschiedenen Randfaserdehnungen (RFD).

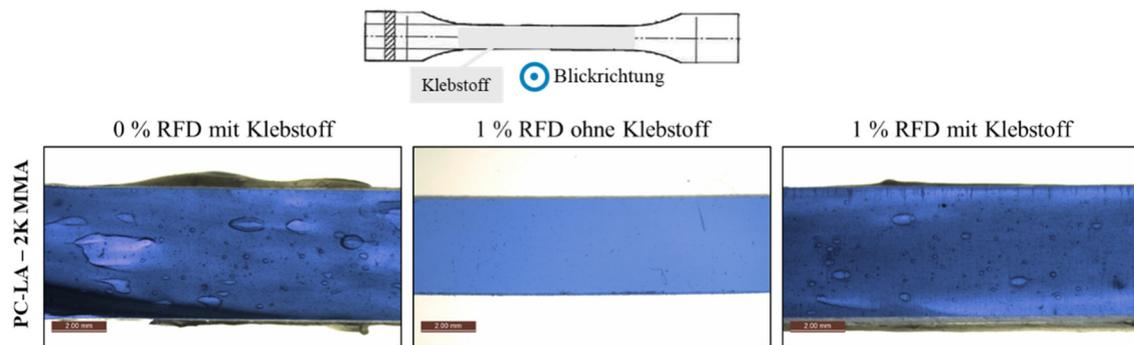


Abbildung 52 Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PC-LA in Transmission. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K MMA bei verschiedenen Randfaserdehnungen (RFD).

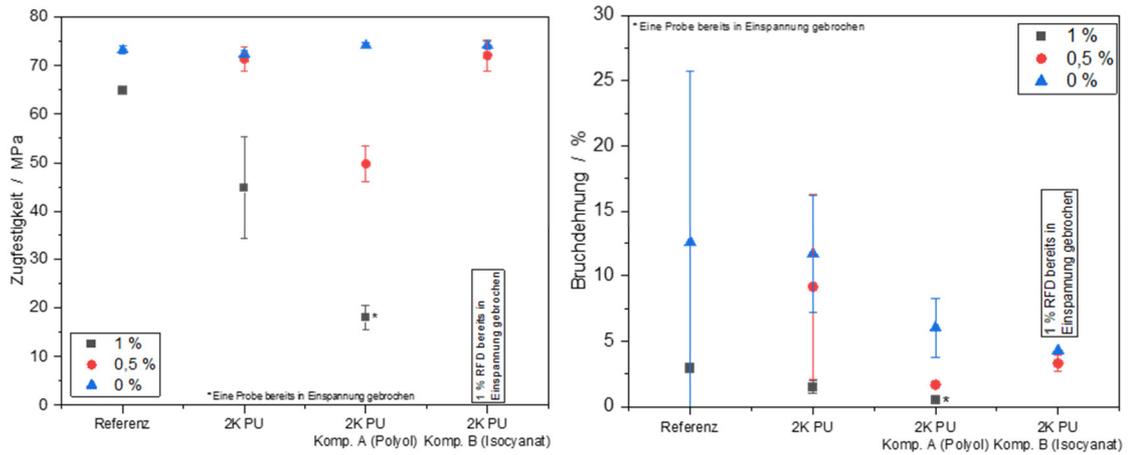


Abbildung 53: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht.

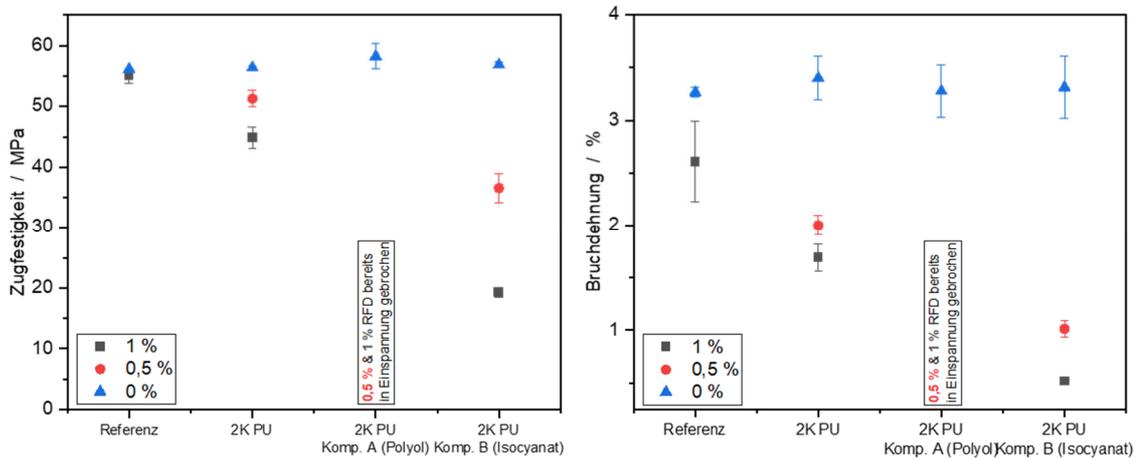


Abbildung 54: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht.

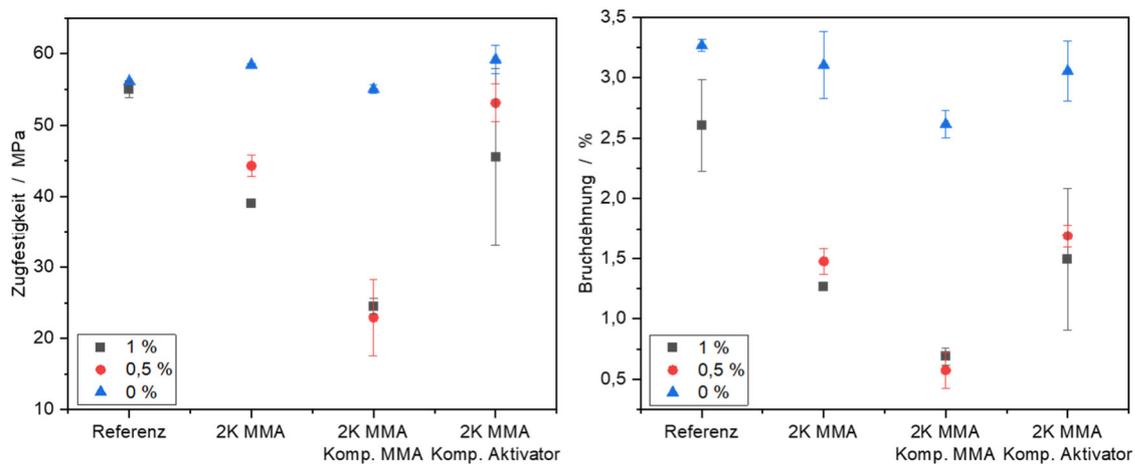


Abbildung 55: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biege-streifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz). Es wurde der Einfluss eines 2K MMA-Klebstoffs und dessen einzelne Komponenten nach einer Belastung von 48 h untersucht.

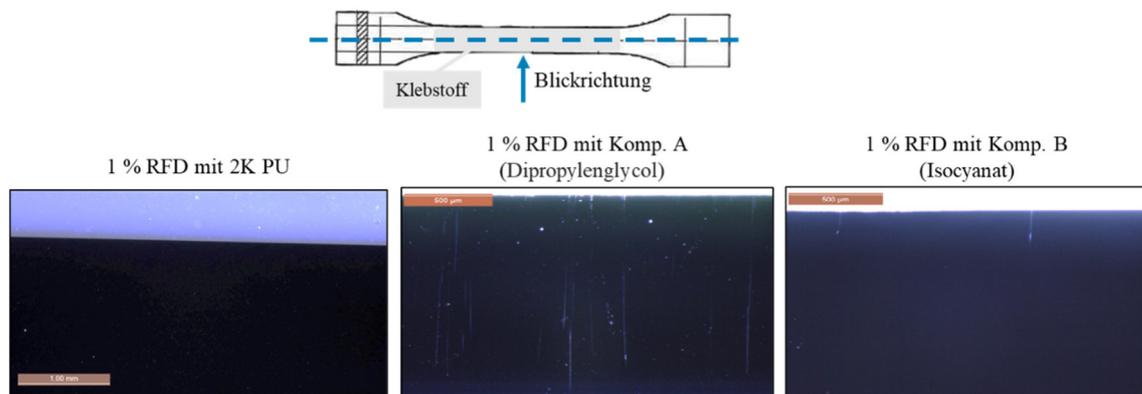


Abbildung 56: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PMMA-SG im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K PU (links), der A-Komponente (Mitte) sowie der B-Komponente (rechts) bei einer Randfaserdehnung (RFD) von 1 %.

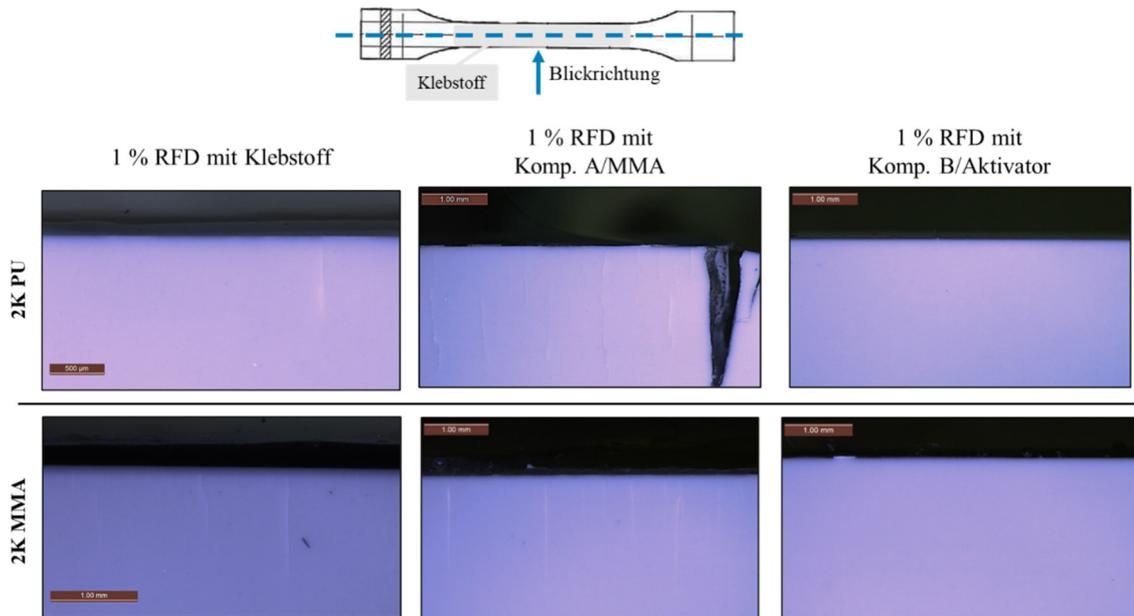


Abbildung 57: Mikroskopische Aufnahmen von geprüften Zugstäben aus PC/ABS-LA im Querschnitt. Gezeigt ist der Kunststoff beaufschlagt mit 2K PU/2K MMA (links oben/unten), der A-/MMA-Komponente (Mitte oben/unten) sowie der B-/Aktivator-Komponente (rechts oben/unten) bei einer Randfaserdehnung (RFD) von 1 %.

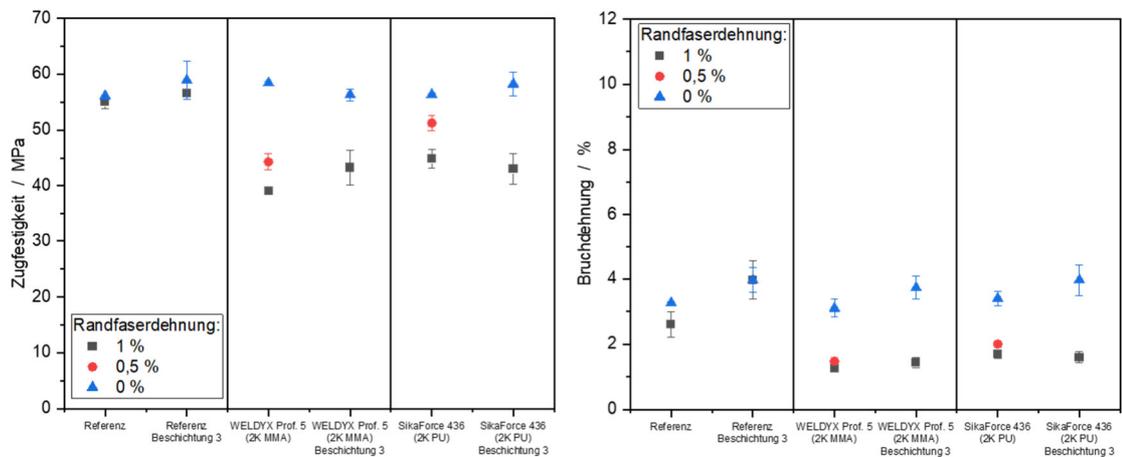


Abbildung 58: Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) von PC/ABS-LA nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be3. Es wurde der Einfluss eines 2K MMA- und 2K PU-Klebstoffs nach einer Belastung von 48 h untersucht.

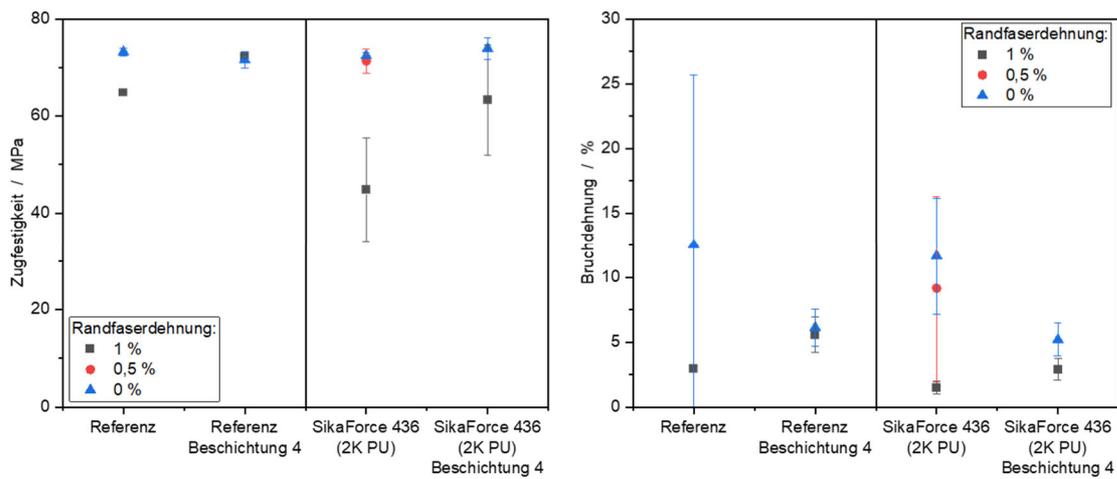


Abbildung 59: Zugfestigkeit (links) und Bruchdehnung (rechts) von PMMA-SG nach Prüfung im Biegestreifenverfahren bei verschiedenen Randfaserdehnungen (0 %: blau; 0,5 %: rot; 1,0 %: schwarz) sowie vor und nach Beschichtung mit dem System Be4. Es wurde der Einfluss eines 2K PU-Klebstoffs nach einer Belastung von 48 h untersucht.

9 Literatur

- [1] Plastverarbeiter. "Viel Potenzial für Kunststoffe im Automobil." Zugriff am: 4. November 2020. [Online.] Verfügbar: <https://www.plastverarbeiter.de/70775/viel-potenzial-fuer-kunststoffe-im-automobil/>
- [2] Industrieanzeiger. "Kunststoffanteil im Automobil steigt." Zugriff am: 4. November 2020. [Online.] Verfügbar: <https://industrieanzeiger.industrie.de/technik/fertigung/kunststoffanteil-im-automobil-steigt/>
- [3] T. Siebel. "Wie viel Kunststoff verträgt das Auto?" Zugriff am: 4. November 2020. [Online.] Verfügbar: <https://www.springerprofessional.de/werkstoffe/leichtbau/wie-viel-kunststoff-vertraegt-das-auto-/12197310>
- [4] U. Berges und K. Dilger, "Eine elegante Lösung bei Spannungsrissen," *Adhaes Kleb Dicht*, Jg. 58, Nr. 9, S. 38–42, 2014, doi: 10.1365/s35145-014-0657-9.
- [5] J. Cognard, "Some recent progress in adhesion technology and science," *Comptes Rendus Chimie*, Jg. 9, Nr. 1, S. 13–24, 2006, doi: 10.1016/j.crci.2004.11.016.
- [6] K. Paschkowski, "Bonding of critical substrates on assembly line,"
- [7] A. K. Bhalla, "Environmental Stress Cracking of Interior Polymers used in the car," Masterarbeit, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2018. [Online]. Verfügbar unter: <http://hdl.handle.net/11250/2570007>
- [8] D. Shepardson. "Daimler recalls 744,000 U.S. Mercedes-Benz vehicles for faulty sunroofs." Zugriff am: 8. Oktober 2020. [Online.] Verfügbar: <https://www.reuters.com/article/us-daimler-recall-idUSKBN1Z401H>
- [9] M. Jacobs, "Introducing MolecularGRIPTM Technology: a major leap forward in surface functionalization,"
- [10] E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald und E. Schmachtenberg, *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31. Aufl. (Hanser eLibrary). München: Hanser, 2013. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.hanser-elibrary.com/action/showBook?doi=10.3139/9783446437296>
- [11] E. Földes, "Study of the effects influencing additive migration in polymers," *Angew. Makromol. Chem.*, Jg. 261-262, Nr. 1, S. 65–76, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1522-9505(19981201)261-262:1<65::AID-APMC65>3.0.CO;2-S.

- [12] J. Kolbe, "Die Alterung von Klebungen — ein Überblick," *Adhaes Kleb Dicht*, Jg. 61, Nr. 4, S. 26–29, 2017, doi: 10.1007/s35145-017-0010-1.
- [13] G. W. Ehrenstein und S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen* (Edition Kunststoffe). München: Hanser, 2007. [Online]. Verfügbar unter: http://deposit.dnb.de/cgi-bin/dokserv?id=2799749&prov=M&dok_var=1&dok_ext=htm
- [14] E. Schmachtenberg und N. Schöche, "Das Spannungsrißverhalten von Kunststoffen - ein unterschätzter Versagensmechanismus?," *Kunststoffe*, Jg. 84, Nr. 9, S. 1165–1170, 1994.
- [15] F. Ramsteiner, "Zur Spannungsrisssbildung in Thermoplasten durch flüssige Umgebungsmedien," *Kunststoffe*, Jg. 80, Nr. 6, S. 695–700, 1990.
- [16] J. Henseler, *Spannungsrisssbildung von amorphen Kunststoffen unter Medieneinfluss: Werkstoffspezifische Grundlagen zur Berücksichtigung dieses Phänomens in der Bauteilauslegung : material related consideration of this phenomenon in part design = Environmental stress cracking of amorphous plastics* (Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2008), 1. Aufl. (IKV-Berichte aus der Kunststoffverarbeitung 189). Aachen: Mainz, 2008.
- [17] G. Schmitt, "Der Korrosionsbegriff bei nichtmetallischen Werkstoffen," *Materials and Corrosion*, Jg. 55, Nr. 5, S. 367–372, 2004, doi: 10.1002/maco.200303763.
- [18] G. H. Michler und F. J. Baltá Calleja, *Nano- and micromechanics of polymers: Structure modification and improvement of properties*. München: Hanser, 2012. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9783446427679>
- [19] H.-H. Kausch, R. Gensler, C. Grein, C. J. G. Plummer und P. Scaramuzzino, "Crazing in semicrystalline thermoplastics," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, Jg. 38, 5-6, S. 803–815, 1999, doi: 10.1080/00222349908248140#.
- [20] R. A. Deblieck, D. van Beek, K. Remerie und I. M. Ward, "Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network," *Polymer*, Jg. 52, Nr. 14, S. 2979–2990, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.03.055.
- [21] C. J. G. Plummer, "Microdeformation and Fracture in Bulk Polyolefins," in *Long Term Properties of Polyolefins* (Advances in Polymer Science), A.-C. Albertsson, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, S. 75–120.

- [22] R. P. Kambour, "Die Rolle des „Crazing“ beim Bruchmechanismus von glasartigen Polymeren," *Materials and Corrosion*, Jg. 18, Nr. 5, S. 393–400, 1967, doi: 10.1002/maco.19670180503.
- [23] G. R. Strobl, *The physics of polymers: Concepts for understanding; their structures and behavior; with 2 tabl*, 3. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.
- [24] G. H. Michler, *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen ; mit 22 Tabellen*. München, Wien: Hanser, 1992.
- [25] L. Kurelec, M. Teeuwen, H. Schoffeleers und R. Deblieck, "Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene," *Polymer*, Jg. 46, Nr. 17, S. 6369–6379, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.061.
- [26] H. Gleich, A. Hartwig und H. Lohse, "Was Kleber über Kunststoffe wissen sollten," *Adhaes Kleb Dicht*, Jg. 60, Nr. 6, S. 22–25, 2016, doi: 10.1007/s35145-016-0033-z.
- [27] L. F. M. Da Silva, A. Öchsner und R. D. Adams, Hg. *Handbook of Adhesion Technology* (SpringerLink Bücher). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. [Online]. Verfügbar unter: <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz347070345cov.htm>
- [28] C. Krebs und K. W. Leu, Hg. *Langzeitverhalten von Thermoplasten: Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit*. München, Wien: Hanser, 1999.
- [29] U. Berges, T. Disse, R. Jost und D. Schäfer, "Verbindungsanordnung eines ersten Bauelements an einem zweiten Bauelement eines Kraftwagens sowie Verfahren zum Herstellen einer solchen Verbindungsanordnung," DE102014003777A1, DE102014003777A, Sep 4, 2014. [Online]. Verfügbar unter: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/051353131/publication/DE102014003777A1?q=pn%3DDE102014003777A1>
- [30] G. Levin, "Prevention of plasticizer migration from PVC products," US4806393A, US2958287A, Feb 21, 1989.
- [31] M. O. Boussoum und N. Belhaneche-Bensemra, "Reduction of the Additives Migration from Poly Vinyl Chloride Films by the Use of Permanent Plasticizers," *GEP*, Jg. 02, Nr. 04, S. 49–56, 2014, doi: 10.4236/gep.2014.24008.
- [32] A. Müller, T. Riske, F. Junghans, R. Hänsel und A. Stoll, "Dauerhaft besser klebbar," *Adhaes Kleb Dicht*, Jg. 57, Nr. 10, S. 34–39, 2013, doi: 10.1365/s35145-013-0400-y.

- [33] J.-L. Audic, F. Poncin-Epaillard, D. Reyx und J.-C. Brosse, "Cold plasma surface modification of conventionally and nonconventionally plasticized poly(vinyl chloride)-based flexible films: Global and specific migration of additives into isooctane," *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 79, Nr. 8, S. 1384–1393, 2001, doi: 10.1002/1097-4628(20010222)79:8<1384::AID-APP50>3.0.CO;2-H.
- [34] W. Michaeli und J. Henseler, "Spannungsrisbildung unter Medieneinfluss - Analyse von Schädigungsmechanismen und Möglichkeit der Prävention," in *Fortschritte der Kennwertermittlung für Forschung und Praxis*, Bad Neuenahr, M. Borsutzki, Hg., 2006, S. 177–182.
- [35] F. Fei, C. Qiang, L. Zhongwei, L. Fuping und A. Solodovnyk, "The Application of Nano-SiO_x Coatings as Migration Resistance Layer by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Plasma Chem Plasma Process*, Jg. 32, Nr. 4, S. 755–766, 2012, doi: 10.1007/s11090-012-9370-3.
- [36] S. Wald, *Optimierung und Bewertung plasmapolymere Barriereschichten durch einen alternierenden Aufbau im Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren*, 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2015. [Online]. Verfügbar unter: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=5022158>
- [37] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison und P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas: A review," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Jg. 61, Nr. 1, S. 2–30, 2006, doi: 10.1016/j.sab.2005.10.003.
- [38] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff und U. Lommatzsch, "Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Jg. 24, Nr. 2, S. 171–177, 2004, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2003.09.006.
- [39] B. Fischer. "Geringere Weichmacher-Migration dank Plasmabehandlung." Zugriff am: 4. Februar 2021. [Online.] Verfügbar: <https://www.chemie-zeitschrift.at/news/geringere-weichmacher-migration-dank-plasmabehandlung/>
- [40] U. Lommatzsch und J. Ihde, "Plasma Polymerization of HMDSO with an Atmospheric Pressure Plasma Jet for Corrosion Protection of Aluminum and Low-Adhesion Surfaces," *Plasma Process. Polym.*, Jg. 6, Nr. 10, S. 642–648, 2009, doi: 10.1002/ppap.200900032.

- [41] P. Bringmann, O. Rohr, F. J. Gammel und I. Jansen, "Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Adhesion Promotion Layers on Aluminium," *Plasma Process. Polym.*, Jg. 6, S1, S496-S502, 2009, doi: 10.1002/ppap.200931105.
- [42] J. Pulpytel, V. Kumar, P. Peng, V. Micheli, N. Laidani und F. Arefi-Khonsari, "Deposition of Organosilicon Coatings by a Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasma Jet: Design, Analysis and Macroscopic Scaling Law of the Process," *Plasma Process. Polym.*, Jg. 8, Nr. 7, S. 664–675, 2011, doi: 10.1002/ppap.201000121.
- [43] Y. Sawada, S. Ogawa und M. Kogoma, "Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Jg. 28, Nr. 8, S. 1661–1669, 1995, doi: 10.1088/0022-3727/28/8/015.
- [44] H. Yasuda, *Plasma polymerization*. Orlando: Academic Press, 1985. [Online]. Verfügbar unter: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10667320>
- [45] T. Richter und H.-J. Tiller, "Flammenpyrolytische Silikatbeschichtung bei Normaldruck als Alternative zu Vakuumverfahren: Combustion CVD of silica as an alternative method to vakuum treatment," *VIP*, Jg. 16, Nr. 2, S. 85–87, 2004, doi: 10.1002/vipr.200400218.
- [46] A. Fridman und L. A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering, Second Edition*, 2. Aufl. Hoboken: CRC Press, 2011. [Online]. Verfügbar unter: <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1446975>
- [47] S. Stepanov und V. Aßmuth, "Aktivieren für robuste Klebprozesse: Wie lange sind plasmaaktivierte Polymeroberflächen offen?," *Plastverarbeiter*, Nr. 11, S. 22–25, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.plastverarbeiter.de/106103/wie-lange-sind-plasmaaktivierte-polymeroberflaechen-offen/>
- [48] "Offenzeit plasmaaktivierter Polymeroberflächen für robuste klebtechnische Prozesse (OffPlas): Schlussbericht," Fraunhofer IFAM, Bremen, Rep. IGF-Vorhaben 19661 N, 2019.
- [49] A. Frick und C. Stern, *Einführung Kunststoffprüfung: Prüfmethode und Anwendungen*. München: Hanser, 2017.
- [50] T. Young, "III. An essay on the cohesion of fluids," *Phil. Trans. R. Soc.*, Jg. 95, S. 65–87, 1805, doi: 10.1098/rstl.1805.0005.

- [51] W. A. ZISMAN, "Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution," in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion* (Advances in Chemistry), F. M. Fowkes, Hg., WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964, S. 1–51.
- [52] D. K. Owens und R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 13, Nr. 8, S. 1741–1747, 1969, doi: 10.1002/app.1969.070130815.
- [53] U. Rietz, D. Lerche, S. Hielscher und U. Beck, "Centrifugal Adhesion Testing Technology (CATT)- A Valuable Tool for Strength Determination," *Journal of the Adhesion Society of Japan*, Jg. 51, s1, S. 293–297, 2015. doi: 10.11618/adhesion.51.293. [Online]. Verfügbar unter: https://www.jstage.jst.go.jp/article/adhesion/51/s1/51_s1-f9/_article/-char/ja/
- [54] *DIN EN ISO 10365:1995-08, Klebstoffe - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder (ISO_10365:1992); Deutsche Fassung EN_ISO_10365:1995*, Berlin.
- [55] *DVS 3302:2018-09: Kleben im Karosseriebau: Bewertung von Bruchbildern*, Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren e. V., Berlin.
- [56] GLUETEC Industrieklebstoffe GmbH & Co. KG, *Technisches Datenblatt: WELDYX PROFESSIONAL 5 & 15 black*.
- [57] GLUETEC Industrieklebstoffe GmbH & Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt: WELDYX PROFESSIONAL 5 BLACK ADHESIVE*.
- [58] Merck KGaA. "Methacrylic acid (stabilised with hydroquinone monomethyl ether) for synthesis. CAS 79-41-4, EC Number 201-204-4, chemical formula $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$." Zugriff am: 20. März 2025. [Online.] Verfügbar: https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Methacrylic-acid,MDA_CHEM-800578
- [59] SABA Dinxperlo BV, *Produktdatenblatt: Sabatack® 750*.
- [60] P. Roesch, "Siloxane und Silanole als Modellverbindungen für Oberflächendefekte: Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen," 2019, doi: 10.18452/19731.
- [61] G. Wypych, *Handbook of material weathering*, 5. Aufl. Toronto: ChemTec Publ, 2013.