

9

## HAFTPFLICHT

18,998

## GASPHASENFLUORIERUNG VERBESSERT DIE HAFTUNG UND BENETZBARKEIT POLYMERER WERKSTOFFE

Häufig tauchen beim Verkleben sowie beim Veredeln von Kunststoffen Probleme mit der Benetzung und der Adhäsion von Klebstoff beziehungsweise Lack oder Druckfarbe auf. Die Fluorierung der Polymeroberflächen in der Gasphase ist eine wirksame Vorbehandlungsmethode, um eine Vielzahl dieser Probleme zu lösen.

Der ökonomische Erfolg der Werkstoffklasse der Polymere beruht sowohl auf ihrer Wirtschaftlichkeit als auch auf ihren positiven technischen Eigenschaften. Hierzu zählt vor allem die sehr gute Chemikalienbeständigkeit. Doch genau diese wiederum führt zu Problemen beim Verkleben sowie Veredeln.

Um eine Haftung, die eine Benetzung der Oberfläche voraussetzt, zu ermöglichen, ist bei den meisten Kunststoffen eine Vorbehandlung der Oberfläche notwendig. Ziel ist es, die Oberflächenspannung dauerhaft auf ein Niveau zu bringen, das über dem der Oberflächenspannung der zu applizierenden Stoffe liegt. Mit einer Reinigung der Oberfläche alleine ist dies nicht immer getan.

Eine äußerst wirksame Methode ist die Vorbehandlung der zu verarbeitenden Bauteile mit Hilfe der Gasphasenfluorierung. Hierbei werden die zu behandelnden Bauteile in eine Reaktionskammer gebracht, die batchweise arbeitet. Der Kammerinnendruck wird auf etwa 100 Pa reduziert und anschließend

die Kammer mit einem Fluor-Stickstoffgemisch beaufschlagt, welches während der Behandlungszeit kontinuierlich zirkuliert. Im Anschluss an die Behandlung wird die Kammer noch einige Male evakuiert und mit Luft gespült, um zu gewährleisten, dass sich in ihr kein Fluor mehr befindet (Bild 1). Die Abgase werden über einen Absorber gereinigt, der das überschüssige Fluor und dessen Reaktionsprodukte mit Kalk zu Calciumfluorid umsetzt.

Während der Behandlung wird an der Bauteiloberfläche ein Teil der Wasserstoffatome der Polymerketten durch Fluor- und Sauerstoffatome, die beim erwähnten Restdruck in der Kammer immer vorhanden sind, ersetzt. Dies führt zu einer erhöhten Polarität der Polymermoleküle, die die Oberflächenspannung erhöht und damit die Benetzbarkeit verbessert.

Bild 2 zeigt die Verbesserung des Benetzungsverhaltens von Wasser auf einer fluorierten Polypropylenoberfläche im Vergleich zu einer unbehandelten Oberfläche. Im Falle der unfluorierten Probe versucht sich der polare Wassertropfen zusammenzuziehen, um die Kontaktfläche mit der unpolaren Kunststoffoberfläche möglichst klein zu halten. Nach der Gasphasenfluorierung sucht der Wassertropfen den Kontakt mit der nun ebenfalls polaren Oberfläche. Die Oberflächenspannungen der meisten Kunststoffe steigen nach dem Fluorieren auf Werte von 60 bis 70 mN/m. Somit wird die Benetzbarkeit mit den zu applizierenden Klebstoffen beziehungsweise

Lacken gewährleistet, deren Oberflächenspannungen in der Regel im Bereich unter 45 mN/m liegen.

Da die Gasphasenfluorierung unabhängig von der Geometrie des Bauteils ist, resultiert eine einheitliche Oberflächenspannung über das gesamte Bauteil. Auch die Wandstärke der Bauteile beeinflusst nicht das Ergebnis. So lassen sich Kleinteile als Schüttgut behandeln.

#### Verbundfestigkeit um Faktor 10 erhöht

Bild 3 zeigt die Verbesserung der Zugfestigkeit unterschiedlicher polymerer Werkstoffe nach der Vorbehandlung. Die Werte wurden an Verbunden aus in der Mitte getrennten Zugstäben, die überlappt mit einem zweikomponentigen Epoxidharzsystem verklebt und warm ausgehärtet wurden, ermittelt. Bei Polyethylen steigt die Verbundfestigkeit durch die Fluorierung etwa um den Faktor 10. Die Verbundfestigkeit der beiden anderen Polymere steigt auf etwa das Fünffache an.

#### KOSTENEFFIZIENZ

#### Gasphasenfluorierung

Die Gasphasenfluorierung erhöht die Oberflächenspannung polymerer Werkstoffe und reduziert so Probleme mit Haftung und Benetzung. Die Langzeitstabilität der behandelten Oberflächen ermöglicht flexible Prozessabläufe, da keine schnelle Weiterverarbeitung notwendig ist. Kostenvorteile entstehen aber vor allem dann, wenn man durch die verbesserten Möglichkeiten der Veredelung auf günstigere Werkstoffe umsteigen kann oder ein nachfolgender Arbeitsschritt entfällt. So lassen sich beispielsweise Verpackungssysteme mitfluorieren, wodurch das Ein- und Auspacken der behandelten Güter entfällt.

Fluor (Ordnungszahl 9 im Periodensystem, Atommasse: 18,998) ist das elektronegativste aller Elemente. An der Oberfläche polymerer Werkstoffe verbessert es die Benetzbarkeit.

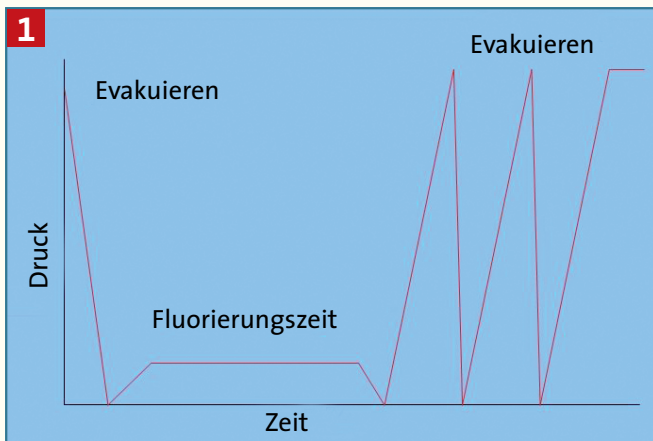
Fluor



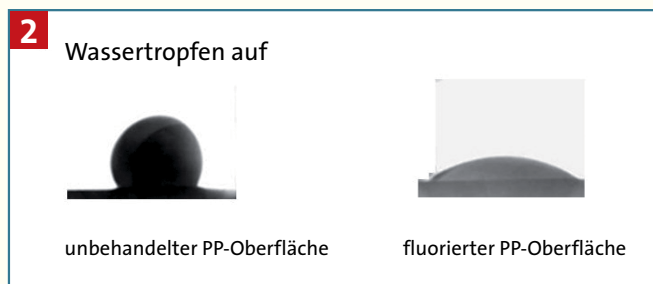
#### Autoren

Dr. Thomas Zeiler, Forschung & Entwicklung, PP Maincor, Hassfurt und Knetzgau, info@maincor.de

Frédéric Achereiner, Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe der Universität Erlangen-Nürnberg, Achereiner@ww.uni-erlangen.de



Druckverlauf während der Fluorierung

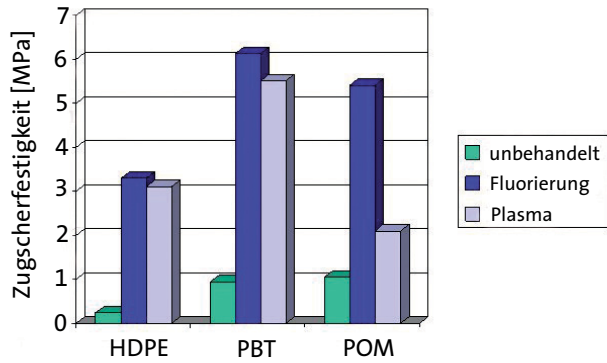


Benetzungsverhalten von Wasser auf Polypropylen unbehandelt und fluoriert

Zum Vergleich wurden identisch hergestellte Probekörper auch im Niederdruckplasma mit Luft als Prozessgas behandelt. Die Haftfestigkeiten im Zugscherversuch steigen hier ebenfalls – wie aus der Literatur bekannt – stark an, liegen jedoch stets niedriger als bei den vor der Verklebung fluorierten Proben. Vor allem bei Polyoxymethylen zeigt die Gasphasenfluorierung eine höhere Effizienz bezüglich der Adhäsion als bei im Niederdruckplasma vorbehandelten Probekörpern.

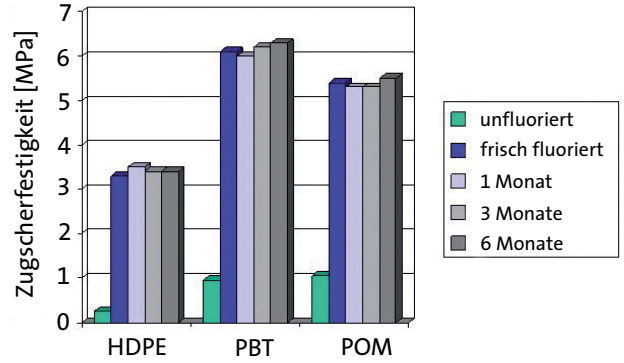
Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Wahl der Vorbehandlungsmethode ist die Beständigkeit der Vorbehandlung beziehungsweise das Alterungsverhalten des Vorbehandlungseffekts. Um diesen Sachverhalt näher zu beleuchten, wurden Proben der untersuchten Kunststoffe fluoriert und frisch sowie nach einem, drei und sechs Monaten Lagerzeit verklebt und im Zugscherversuch geprüft. Wie Bild 4 zeigt, sind die erreichten Zugscherfestigkeiten nahezu unabhängig von der Lagerzeit zwischen Fluorierung und Verklebung. Dieses Ergebnis beruht wahrscheinlich auf der relativ hohen Eindringtiefe des Fluors in die Polymeroberfläche. Diese liegt nach Literaturangaben im Bereich von 2 bis 5  $\mu\text{m}$ . Bei

3



Zugscherfestigkeiten verklebter Polymere unbehandelt und nach Vorbehandlung

4



Zugscherfestigkeiten fluorierter Polymere in Abhängigkeit der Alterungszeit zwischen Vorbehandlung und Verklebung

anderen Vorbehandlungsmethoden, wie Plasma und Corona, werden lediglich die obersten 10 bis 20 nm modifiziert. Hierdurch sind die mit Fluor behandelten Oberflächen für die auf entropischen Effekten beruhende Reorganisationen der Oberfläche weniger anfällig.

**Ohne Grundierung lackieren**

Verschiedene technische Probleme konnten durch die Gasphasenfluorierung bereits gelöst werden. Dazu gehört die Haftung von Leder auf Airbagabdeckungen in Lenkrädern, die aus thermoplastischen

Elastomeren bestehen. Ein weiteres Beispiel sind Automobilinnenverkleidungen aus Polyolefinen, die nach der Fluorierung beflockt werden.

Zu lackierendes Kraftfahrzeuginterieur kann aus kostengünstigen polyolefinischen Werkstoffen hergestellt werden und nach der Fluorierung meist ohne Grundierung dauerhaft haftend lackiert werden. Gleichmaßen lassen sich Dichtungen aus TPE und EPDM nach der Gasphasenfluorierung mit Funktionslacken versehen. Ein Nebenaspekt der Fluorierung ist die Verbesserung der

Barriereigenschaften der Elastomere. Das Ausdünsten von Verarbeitungshilfsmitteln und Weichmachern wird erschwert.

Ein Teil der Untersuchungen wurde vom Bayerischen Wirtschaftsministerium im Rahmen des Programms „Neue Werkstoffe“ (Projekt B2050113B OBFLUOR) unterstützt.

**KONTAKT**

PP Maincor, Knetzgau, Halle 8b, Stand D 41