



MAINCOR

## Haftung Permeation Gase Fluorierung

MAINCOR bietet seinen Kunden einen Technologievorsprung bei der Weiterverarbeitung von Kunststoffen durch Oberflächenvorbereitung.

Die Vorbehandlung der Oberflächen mittels Gasphasenfluorierung verändert positiv die Oberflächenspannung, die Benetzbarkeit, die Permeation sowie die Gleit-Reibe-Eigenschaften.

Eine deutlich verbesserte Lackier- und Beklebarkeit spart Ressourcen und Kosten.

Die Spezialisten der eigenen Forschungs- und Entwicklungsabteilung von MAINCOR erweitern ihr Fachwissen neben den praktischen Erfahrungen aus der täglichen Produktionsarbeit auch ständig im theoretischen Bereich u.a. durch die erfolgreiche Zusammenarbeit mit der Universität Erlangen in unterschiedlichen Forschungsprojekten.

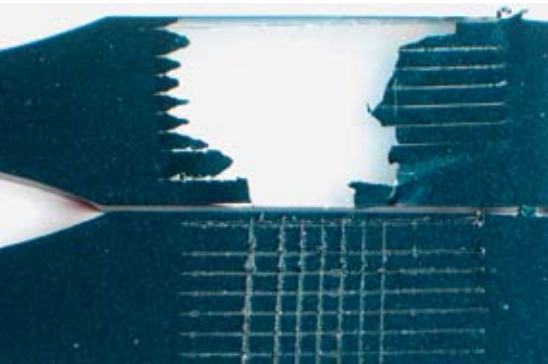
### Sonderdruck **Kunststoffe**

Details zur Kompetenz von MAINCOR im Bereich der Oberflächenvorbereitung mittels Gasphasenfluorierung erfahren Sie auf den nachfolgenden Seiten, einem Sonderdruck aus KUNSTSTOFFE 7/2007

MAINCOR GmbH & Co. KG  
Maincor 1, 97478 Knetzgau, Germany  
[www.maincor.de](http://www.maincor.de)

Service for you!

# Haftungsprobleme lösen



Beim Gitterschnittversuch können die wesentlichen Eigenschaftsänderungen durch die Fluorierung (unten) mit bloßem Auge erkannt werden

**THOMAS ZEILER  
FRÉDÉRIC ACHEREINER**

Für sehr viele Anwendungen in der Industrie und im täglichen Leben zeigen polymere Werkstoffe, vor allem preisgünstige Massenkunststoffe und technische Kunststoffe, ein ausgesprochen günstiges Preis-Leistungsverhältnis. Eine der positiven Materialeigenschaften ist die Beständigkeit gegen nahezu alle Medien. Diese ist vor allem durch die unpolaren Oberflächen und die partielle Kristallinität bei teilkristallinen Thermoplasten begründet.

Leider führt diese oben beschriebene Eigenschaft der chemischen Beständigkeit auch zu einigen Nachteilen – viele Kunststoffe lassen sich nur unzureichend verkleben, und auch die Lackier- und Bedruckbarkeit ist ohne Grundierung bzw.

**Gasphasenfluorierung.** Da sich viele Kunststoffe aufgrund ihrer unpolaren Oberfläche nur schlecht bedrucken, lackieren oder verkleben lassen, müssen sie vorbehandelt werden. Durch Erhöhung der Grenzflächenenergie mittels Gasphasenfluorierung lässt sich neben einer guten Benetzbarkeit auch eine bessere Haftung und ein vorteilhaftes Alterungsverhalten erzielen.

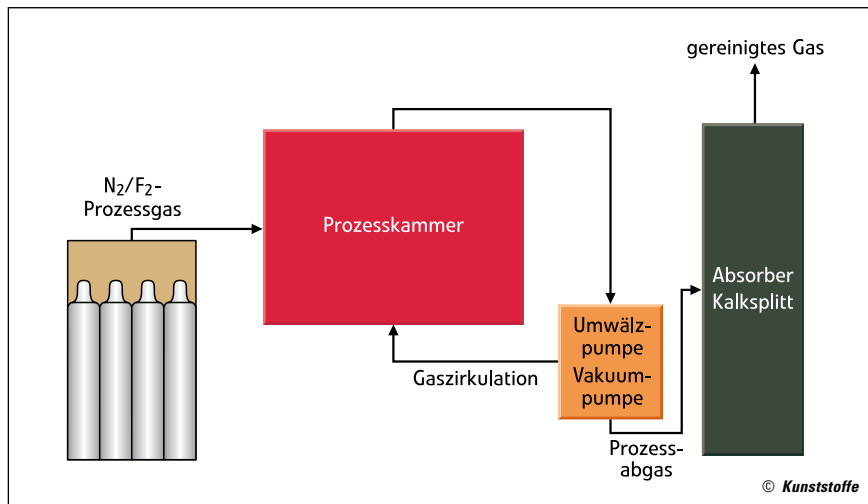
| Material/Oberfläche | unbehandelt [mN/m] | fluoriert [mN/m] |
|---------------------|--------------------|------------------|
| PE                  | 32                 | 68               |
| PP                  | 30                 | 65               |
| POM                 | 40                 | 72               |
| PA                  | 35                 | 64               |
| PBT                 | 35                 | 70               |
| PET                 | 35                 | 72               |
| TPE-E               | 34                 | 66               |
| EPDM                | 40                 | 62               |

**Tabelle 1. Die Tabelle verdeutlicht den Einfluss der Gasphasenfluorierung auf die Oberflächenspannung unterschiedlicher Polymere**

Oberflächenvorbehandlung schlecht. Grund dafür ist die geringere Oberflächenenergie der Kunststoffe im Vergleich zu Klebstoffen, Lacken und Druckfarben. Eine ausreichende Benetzung kommt nur dann zustande, wenn die Oberflächenenergie der zu verklebenden bzw. zu lackierenden Oberflächen größer ist als die der zu applizierenden Stoffe.

## Prinzip der Fluorierung

Verbesserung bringt die Vorbehandlung der zu verarbeitenden Bauteile mittels Gasphasenfluorierung (Bild 1). Die zu behandelnden Teile werden in eine Reaktionskammer eingebracht, die im Batchbetrieb arbeitet. Nach der Evakuierung wird die beheizte Kammer mit einem Fluor-/Stickstoffgemisch geflutet. Während der Behandlung wird ein Teil der an die Polymerketten gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome oder durch die bei einem Restdruck von ca. 1 mbar in der Kammer stets vorhandenen Sauerstoffatome substituiert. Der Einbau von Fluor und Sauerstoff kann mittels Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) nachgewiesen werden. Dies wird in Bild 2 exemplarisch für Polyethylen (PE) dargestellt. Die extrem elektronegativen Fluoratome und die ebenfalls polaren Sauerstoffatome, die während der Gasphasenfluorierung über Hauptvalenzbindungen direkt an die Polymerketten gebunden werden, führen zu polaren hydrophilen Oberflächen. Diese können wegen der signifikant erhöhten Oberflächenspan-



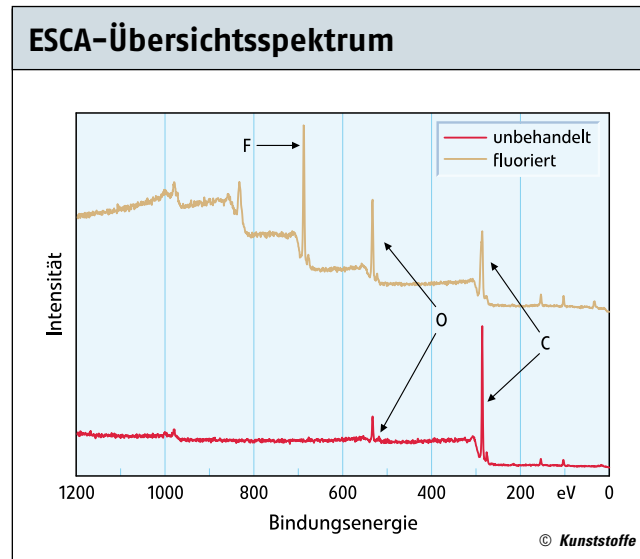
**Bild 1. Schema der Gasphasenfluorierung: Durch das Vakuum wird verhindert, dass sich unerwünschte Fremdatome in der Oberfläche einlagern**

nung leicht lackiert, bedruckt, beflockt oder verklebt werden.

## Benetzung

Während der Fluorierung werden das stark elektronegative Fluor sowie Sauerstoff in die Polymerkette eingebaut, wodurch die Polarität der Oberfläche und damit die Oberflächenenergie deutlich angehoben wird. Die Ergebnisse der mittels Testtinten bestimmten Energieinhalte decken sich mit den Werten in der Literatur, die durch Randwinkelmessung ermittelt wurden.

Bei allen untersuchten Werkstoffen kann durch Gasphasenfluorierung die Oberflächenspannung signifikant erhöht werden. Die erzielten Werte liegen je nach Werkstoff – aber nahezu unabhängig von den Fluorierungsparametern – bei Werten zwischen 65 mN/m und 75 mN/m und damit auf einem sehr hohen Niveau verglichen mit unbehandelten Polymeroberflächen (Tabelle 1).



**Bild 2.** Gut zu erkennen ist der zusätzlich auftretende Fluor (F)- und der vergrößerte Sauerstoff (O)-Peak nach der Gasphasenfluorierung von Polyethylen

100 °C. Nach Abkühlung unter Normalbedingungen wurden die Proben auf einer Universalprüfmaschine mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 5 mm/min gezogen.

## Lackhaftung

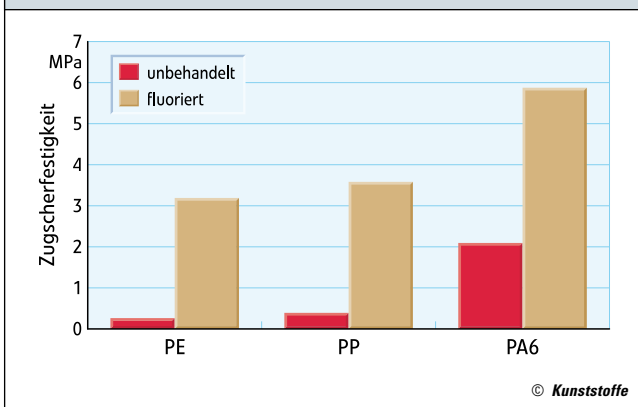
Alle Werkstoffe wurden mit einem Wasserbasislack im Sprühverfahren lackiert. Auf die bei unbehandelten Kunststoffen in der Regel notwendigen Grundierungs- und Primerschichten wurde verzichtet. Alle behandelten Werkstoffoberflächen ließen sich ohne Benetzungsprobleme lackieren. Die Lackhaftung wurde mittels Gitterschnittversuch gemäß DIN EN ISO 2409 sowie im Stirnabzugsversuch DIN EN ISO 4624 geprüft.

Die Lackhaftung steigt bei allen Werkstoffen nach der Fluorierung signifikant, bei PE und Polyoxymethylen (POM) sogar um den Faktor 10 (Bild 4). Noch deutlicher ist der Unterschied zwischen unbehandelten und fluorierten Proben beim Gitterschnittversuch. Das Titelbild zeigt am Beispiel des Polyethylens, dass es bei den unbehandelten Proben zu einer Komplettablösung des Lacks im geprüften Bereich kommt, während an den fluorierten Proben lediglich die Schnittriefen des Prüfgeräts zu sehen sind.

## Alterungsverhalten

Neben dem Haftvermögen ist vor allem das Alterungsverhalten der behandelten Oberflächen wichtig. Hierzu wurden die Proben vorbehandelt und vor der Verklebung 1 bis 12 Monate gelagert. Bei allen untersuchten Werkstoffen zeigte sich auch nach 12 Monaten noch kein Abfall der Oberflächenenergie. Begründet wird dieses sehr gute Alterungsverhalten einerseits durch die kovalente Bindung der Fluor- und Sauerstoffatome und andererseits durch die im Vergleich zu den anderen etablierten Vorbehandlungsverfahren sehr großen Eindringtiefe von ca. 2

## Zugscherfestigkeit



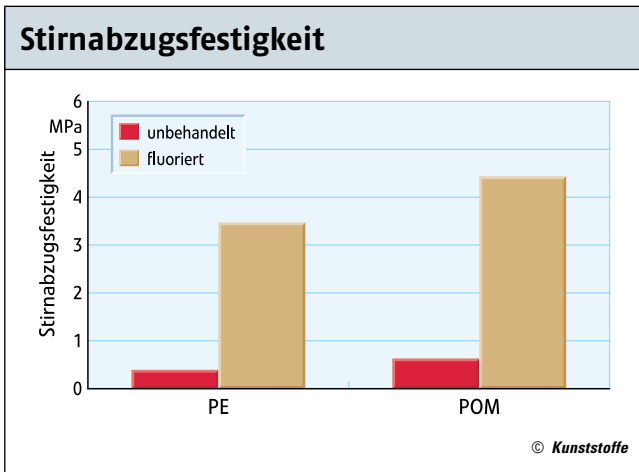
**Bild 3.** Die Zunahme der Zugscherfestigkeit durch die Gasphasenfluorierung bei verklebten Proben ist bei allen Werkstoffen eindeutig zu erkennen

Die erhöhte Oberflächenenergie führt zu bestmöglicher Benetzung. Da Lacke, Klebstoffe und Farben in der Regel Oberflächenspannungen kleiner als 45 bis 50 mN/m haben, stellt nach der Fluorierung die Benetzung auf den behandelten Oberflächen kein Problem mehr da.

## Verkleben

Die Untersuchung der Haftfestigkeit wurde im Zugscherversuch gemäß DIN 53283 an in der Mitte getrennten, überlappt verklebten Normschulterzugstäben durchgeführt. Die Überlappungslänge betrug 10 mm. Als Klebstoffsystem wurde ein handelsübliches, zweikomponentiges Epoxidharz verwendet. Die Aushärtung erfolgte für 60 min im Umluft-trockenschrank bei einer Temperatur von

Die Ergebnisse der fluorierten Proben zeigen eine signifikante Steigerung der Zugscherfestigkeit verglichen mit unbehandelten Proben (Bild 3). Bei den Polyolefinen Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) kann die Haftfestigkeit um den Faktor 10 gesteigert werden. Bei Polyamid (PA) steigt die Haftfestigkeit soweit an, dass die Proben nicht mehr adhäsiv an der Grenzfläche Polymer/Klebstoff reißen, sondern kohäsives Versagen im Polymer zum Bruch führt. Diese Verbunde brachen am Überlappungsende, dem Bereich an dem geometrisch bedingt extreme Spannungsspitzen im Material auftreten. Bereits sehr kurze Behandlungszeiten führen zu einem deutlichen Anstieg der Haftfestigkeit. Diese kann auch durch intensivere Behandlung nicht mehr weiter gesteigert werden.



**Bild 4. Die Stirnabzugsfestigkeit der lackierten Kunststoffteile ist fluoriert um ein Vielfaches höher als im unbehandelten Zustand**

**Fazit**

Mithilfe der Gasphasenfluorierung lässt sich eine Vielzahl von Haftungsproblemen lösen. Dies beruht vor allem auf der lang andauernden, nahezu alterungsbeständigen Wirkung dieser Vorbehandlungsmethode, die durch den direkten Einbau der polaren Fluor- und Sauerstoffatome gewährleistet ist. ■

**DANK**

Die Autoren danken dem Bayerischen Wirtschaftsministerium, das die Untersuchungen im Rahmen des Programms „Neue Werkstoffe“ unterstützt hat.

bis 5 µm. Diese hohe Eindringtiefe macht die fluorierten Oberflächen weniger anfällig für die von der Entropie getriebene Reorganisation der Oberflächen als plasma- und coronabehandelte Probekörper, deren Behandlungstiefe im Bereich von wenigen Nanometern liegt.

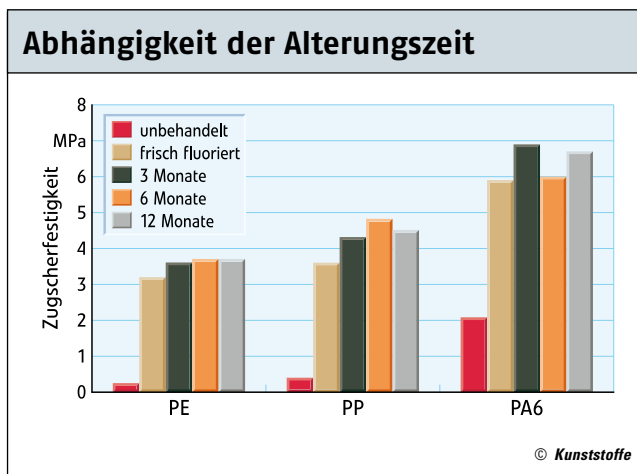
**Haftung nach Alterung**

Ebenso wie die Oberflächenenergie zeigen auch die Zugscherfestigkeiten der Proben keine signifikante Abhängigkeit von der Lagerzeit, die zwischen Vorbehandlung und Verklebung verstreicht (Bild 5). Bei PA und den Polyolefinen verbleiben die Haftfestigkeiten auf einem gegenüber unbehandelten Proben erhöhten Niveau. Die Unterschiede liegen im Bereich der normalen Schwankungsbreite, die beim Zugscherversuch üblich ist und hauptsächlich von der Klebschichtdicke sowie der geometrischen Ausbildung des Klebstoffwulstes am Überlappungsende abhängt.

**Anwendungsbeispiele**

Im Folgenden werden einige Beispiele von technischen Problemen aufgeführt, die mittels der Gasphasenfluorierung gelöst werden konnten:

- Kosmetikstifte für Eyeliner wurden in der Vergangenheit ausschließlich aus PVC gefertigt. Durch Gasphasenfluorierung können die Produkte mit dem gleichen Fertigungsequipment aus umweltfreundlichen Polyolefinen gefertigt und mit der gleichen anspruchsvollen Bedruckung versehen werden.
- Kraftfahrzeuginnenteile werden häufig aus Styrolcopolymeren oder Styrolcopolymer/Polyesterblends (z. B. PC/ABS) gefertigt, da sich deren Oberflächen relativ leicht veredeln lassen.



**Bild 5. Die Verbesserung der Zugscherfestigkeit bleibt auch erhalten, wenn zwischen der Vorbehandlung und der Verklebung ein längerer Zeitraum liegt. Die Streuungen liegen im normalen Bereich und sind durch die Qualität der Verklebung bedingt**

Werden diese Teile aus Polypropylen-copolymeren oder aus thermoplastischen Elastomeren auf PP/EPDM-Basis hergestellt und anschließend fluoriert, um die Oberflächen danach ohne Grundierung zu lackieren, können deutliche Preisvorteile realisiert werden.

- Auch bei zu beflockenden und zu bedernden Teilen kann durch Fluorierung PE oder PP als Trägerwerkstoff dienen.
- Werkzeuggriffe mit Softtouch aus PP/EPDM verdrängen derartige Griffe, die aus dem umweltpolitisch in der Kritik stehenden weichgemachten PVC gefertigt werden. Die problemlose, dauerhafte Haftung einer Bedruckung wird ebenfalls mittels Gasphasenfluorierung erreicht.
- Die Haftung von Funktionslacken auf EPDM-Dichtungen für Cabriovertdecksysteme wird durch das Fluorieren deutlich verbessert, da neben der Erhöhung der Oberflächenspannung die Migration von Weichmachern und anderen kurzkettigen Bestandteilen aus der Elastormischung verringert wird, die sich sehr störend auf die Lackhaftung auswirken kann.

**DIE AUTOREN**

DR.-ING. THOMAS ZEILER, geb. 1963, ist verantwortlich für R&D bei der PP MAINCOR GmbH & Co. KG in Hassfurt und Knetzgau.

Kontakt: info@maincor.de

DIPL.-ING. FRÉDÉRIC ACHEREINER, geb. 1980, ist seit 2005 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Polymerwerkstoffe an der Universität Erlangen-Nürnberg und arbeitet auf dem Gebiet der Gasphasenfluorierung polymerer Werkstoffe; Frédéric.Achereiner@ww.uni-erlangen.de

**SONDERDRUCK aus Kunststoffe 7/2007**



© Carl Hanser Verlag, München. 2007. Alle Rechte, auch die des Nachdrucks, der photomechanischen Wiedergabe dieses Sonderdrucks und der Übersetzung behält sich der Verlag vor.

[www.kunststoffe.de](http://www.kunststoffe.de)