

Oberflächenfunktionalisierung dreidimensionaler Kunststoffteile

Roboter gesteuerte Funktionalisierung durch Elektronenbehandlung



Kurzfassung

Kunststoffteile aus unpolaren Polymeren (z. B. Polypropylen) werden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Vor dem Bedrucken, Beschichten und Kleben ist eine zuverlässige Oberflächenaktivierung erforderlich, um eine ausreichende Benetzung der Oberfläche zu gewährleisten sowie Haftungsprobleme und Adhäsionsbrüche zu vermeiden.

Beflammen ist die Methode der Oberflächenaktivierung im Automobilsektor, da sie kontinuierlich arbeitet, relativ leicht handhabbar und kostengünstig ist. Während der Oberflächenaktivierung kann es auch zu einem Polymerabbau kommen, der die Haftfestigkeit beeinträchtigt und zu kohäsiven Brüchen im zu aktivierenden unpolaren Polymer führen kann.

Der Betrieb kompakter niederenergetischer Elektronenemitter an einem Industrieroboter ermöglicht eine umweltfreundliche reproduzierbare und langanhaltende Funktionalisierung dreidimensionaler (3D) Kunststoffteile.

Im Vergleich zum Beflammen können Energieverbrauch und CO₂-Emission deutlich reduziert werden, was beim Betreiber zu Kostensenkungen und erhöhter Nachhaltigkeit führt.

Eine wirtschaftliche und qualitätsgerechte Funktionalisierung komplexer dreidimensionaler Kunststoffteile ist mit dem Einsatz effizienter Flächenemitter in Kombination mit 3D-fähigen Fingeremittern möglich. Die zusätzlichen laufenden Kosten betragen ca. 0,10 €/m².

Inhalt

1. Standardisierte Anlagen, die kein Standard sind	3
2. Physikalisches Verfahren der Oberflächenfunktionalisierung.....	4
3. Exakte Prozesssteuerung	7
4. Kompaktes Anlagendesign	10
5. Oberflächenfunktionalisierung mittels Elektronenbehandlung	11
6. Zusammenfassung	13
7. Kontakt	13
8. Literatur	14

1. Standardisierte Anlagen, die kein Standard sind

Die ASIS GmbH mit Stammsitz im bayerischen Landshut ist Systemanbieter für automatisierte Anlagen in der Oberflächentechnik. Das international aufgestellte Unternehmen exportiert von vier Standorten in Deutschland und einem Tochterunternehmen bei Shanghai in über 30 Länder weltweit.

Das Leistungsspektrum umfasst neben Turnkey-Anlagen zur Nasslack- oder Emailbeschichtung, Anlagen zur Qualitätssicherung und Oberflächenbearbeitung, Nasslack-Applikationstechnik sowie Sicherheits- und Steuerungstechnik.

Ein eigener Standort für digitale Simulation erarbeitet Materialflusssimulationen, offline Roboterprogrammierungen und Machbarkeitsstudien.

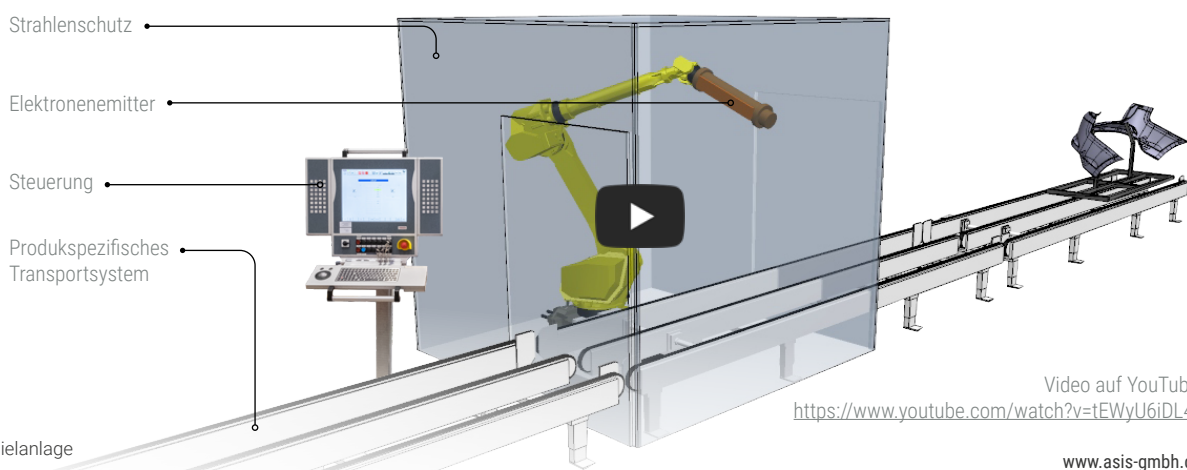


ASIS in Zahlen

- Gegründet: 01.05.1998
- Vorsitzender der Geschäftsführung: Hans-Jürgen Multhammer
- Qualitätssicherung: ISO 9001
- Informationssicherheit: TISAX
- Exportländer: > 30 weltweit



Neuestes Geschäftsfeld sind Komplettlösungen im Bereich der inline Elektronenstrahltechnologie für die Oberflächenfunktionalisierung komplexer dreidimensionaler Kunststoffteile. Diese Industrieanlagen bestehen aus Roboter gesteuerten kompakten Elektronenemittern sowie einem produktspezifischen Transport-, Steuerungs- und Strahlenschutzsystem (siehe Abb. 1).



2. Physikalisches Verfahren der Oberflächenfunktionalisierung

Kunststoffteile aus unpolaren Polymeren (z. B. Polypropylen) besitzen eine niedrige Oberflächenenergie, die in Folge einer unzureichenden Benetzung zu Haftungsproblemen z. B. beim Drucken, Kleben und Lackieren führt. Im Vorfeld dieser Prozesse ist eine zuverlässige Oberflächenaktivierung erforderlich, um eine ausreichende Benetzung der Oberfläche insbesondere bei Lackaufbauten ohne Haftvermittler zu gewährleisten und Haftungsprobleme oder Adhäsionsbrüche zu vermeiden. Der Grad der Oberflächenaktivierung ist vom Verhältnis der Oberflächenenergie des Kunststoffteils und der Oberflächenspannung des Lackes, des Klebstoffes oder der Tinte abhängig.

Herausforderung:

- Unpolare Kunststoffteile besitzen eine niedrige Oberflächenenergie
- Haftungsprobleme beim Drucken, Kleben oder Lackieren ohne vorhergehende Aktivierung
- Beflammen erfordert viel Energie, ist mit hoher CO₂-Emission verbunden, hat einen hohen Temperatureinfluss und führt z.T. zu ungleichmäßiger Aktivierung
- Handhabung hochexplosiver Brenngase (Methan, Butan, Propan)

Lösung:

- Präziser Energieeintrag durch Elektronenbehandlung zur gleichmäßigen, reproduzierbaren und langzeitstabilen Oberflächenfunktionalisierung
- Gleichzeitig höhere Produktgeschwindigkeiten, niedriger Temperatureintrag und höhere Nachhaltigkeit

Vor dem Aktivierungsschritt sind anhaftende Kunststoffadditive, Partikel bzw. Trennmittel z. B. durch CO₂-Schneestrahls-, Plasmabehandlung oder Dampfreinigung [1] zu entfernen, um die Bildung lokaler Adhäsions-schwachstellen zu verhindern.

Im eigentlichen Aktivierungsschritt werden zusätzliche Oberflächenpolaritäten (meist sauerstoffhaltige polare Gruppen) erzeugt, um die Oberflächenenergie des Kunststoffteils zu erhöhen und die Ausbildung zwischenmolekularer Wechselwirkungen z. B. mit dem Lack zur optimalen Benetzung zu gewährleisten.

In Abwesenheit reaktiver und polarer Gruppen auf der Oberfläche des Kunststoffteils beruht die Adhäsion nur auf den schwachen nicht-kovalenten Van-der-Waals-Wechselwirkungen

(Wechselwirkung temporärer Dipole). Das heißt, eine hohe Haftfestigkeit erfordert die Ausbildung weiterer physikalischer Wechselwirkungen und/oder chemischer (kovalente und/oder ionische) Bindungen.

Dabei ist zu beachten, dass die Haftfestigkeit durch einen Polymerabbau während der Aktivierung beeinflusst wird und gegebenenfalls zu einem kohäsiven Bruch in der Randschicht des aktivierten Kunststoffteils (z. B. Polypropylen) führen kann.



Abb. 2: Roboter gesteuertes Beflammen dreidimensionaler Kunststoffteile

Das Beflammen ist die Methode der Wahl, wenn Kunststoffteile im Automobilsektor zu aktivieren sind [2].

Dieses leicht zu handhabende kostengünstige und meist Roboter gesteuerte Verfahren (Abb. 2) gestattet einen reproduzierbaren kontinuierlichen Prozess an Luft.

Alternative Aktivierungsverfahren sind die Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung, die Gasphasenfluorierung sowie die Corona- [1, 3] und Elektronenbehandlung [4].

Die Funktionalisierung von Kunststoffoberflächen erfordert Energie, die z. B. zur kurzzeitigen Oberflächenerwärmung und/oder der Erzeugung reaktiver Spezies für die nachfolgende Erzeugung polarer Gruppen (z. B. Carbonyl- (C=O), Carboxy- und Hydroxylgruppen [2]) erforderlich ist (Abb. 3+4).

Beflammen:

- Erzeugung reaktiver Spezies
- Reaktion mit Polymermolekülen
- Erhöhte Temperatur
- Kurzzeitfunktionalisierung

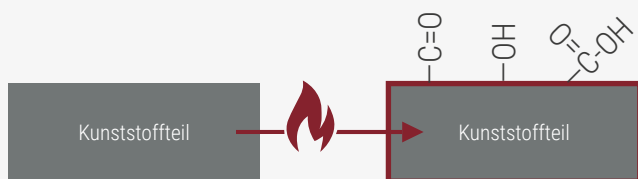


Abb. 3: Prinzip der Beflammung

Elektronenbehandlung:

- Erzeugung eines Luftplasma
- Reaktion mit Polymerradikalen
- Minimale Temperaturerhöhung
- Langzeitfunktionalisierung

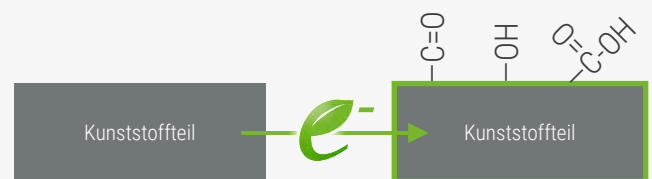


Abb. 4: Prinzip der Elektronenbehandlung

Das Beflammen nutzt eine oxidierend eingestellte Gasflamme zur Oberflächenaktivierung. Der Sauerstoffüberschuss ist für die Erzeugung sauerstoffhaltiger polarer Gruppen auf der Kunststoffteiloberfläche erforderlich.

Nachteilig sind der Einsatz explosiver Brenngase (z. B. Methan, Butan, Propan), der hohe Temperatureinfluss und eine z. T. ungleichmäßige Oberflächenfunktionalisierung insbesondere bei Kunststoffteilen mit komplexer 3D-Geometrie.

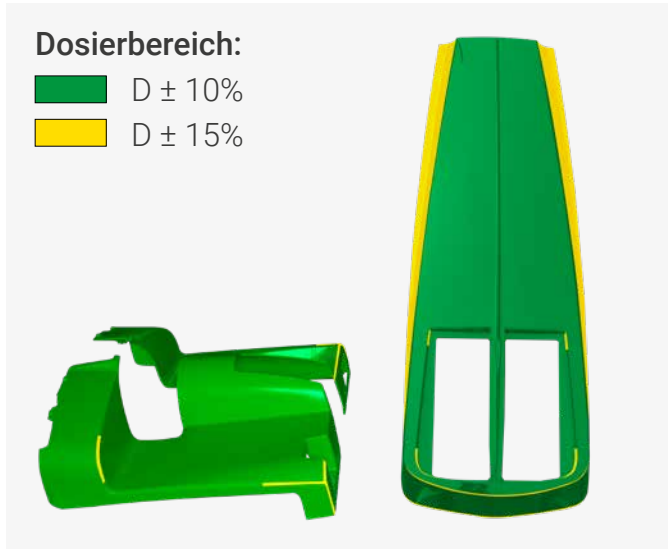


Abb. 5: Oberflächendosisverteilung auf dreidimensionalen Kunststoffteilen [6]

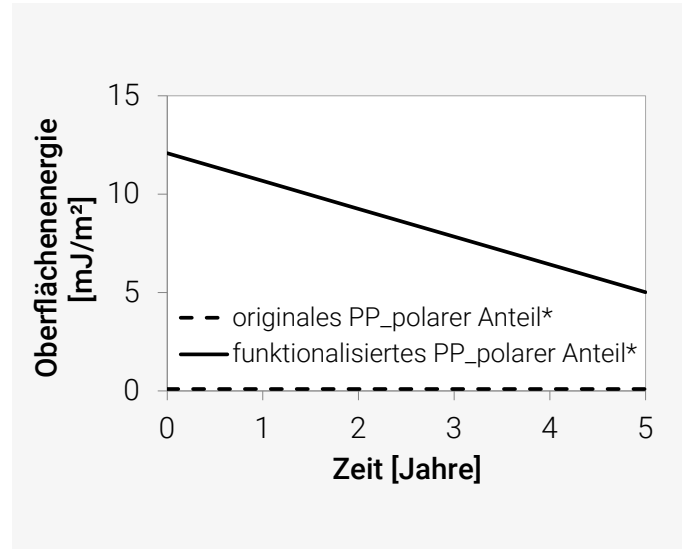


Abb. 6: Polarer Anteil der Oberflächenenergie nach einer Elektronenbehandlung als Funktion der Lagerzeit [7]

Abhilfe kann hier z. B. die Elektronenbehandlung schaffen, da diese eine gleichmäßige und reproduzierbare Oberflächenfunktionalisierung (Abb. 5) bei geringer Temperaturerhöhung ermöglicht.

Darüber hinaus erzeugt die Elektronenbehandlung eine langzeitstabile Oberflächenfunktionalisierung (Abb. 6) bei höheren Produktgeschwindigkeiten.

Dieses meist unbekannte physikalische Verfahren bietet ein hohes Potential für eine nachhaltige und umweltschonende Funktionalisierung dreidimensionaler Kunststoffteile.

Im Vergleich zum Beflammen können Energieverbrauch und CO_2 -Emission deutlich reduziert werden, was beim Betreiber zu Kostensenkungen und erhöhter Nachhaltigkeit führt.

Energiebedarf [kWh/m²]:

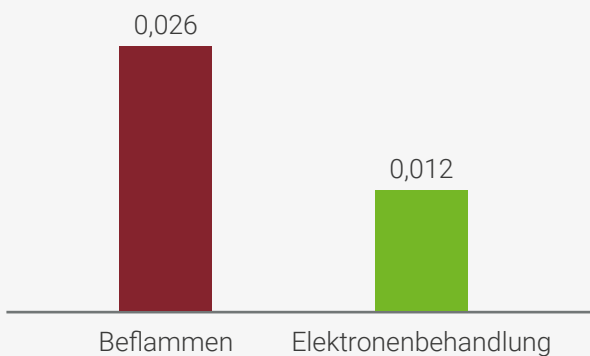


Diagramm 1: Energieverbrauch für Beflammen und Elektronenbehandlung

CO_2 -Freisetzung [g/m²]:

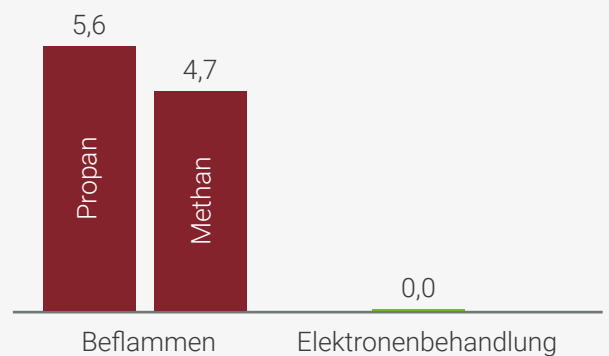


Diagramm 2: CO_2 -Freisetzung für Beflammen und Elektronenbehandlung

3. Exakte Prozesssteuerung

Bei der nachhaltigen und hochproduktiven Funktionalisierung mittels Elektronenbehandlung wird auf den Einsatz chemischer Reaktionsinitiatoren und Additive verzichtet, da die niederenergetischen Elektronen ihre kinetische Energie in mehreren Wechselwirkungen an die Atome und Moleküle der Luft (Plasmaerzeugung) und der zu aktivierenden Kunststoffteile übertragen.

Am Ende des Energieübertragungsprozesses im Kunststoffteil kommt es zur Spaltung kovalenter Bindungen und zur Bildung von Polymerradikalen (siehe Abb. 7).

Diese reagieren z. B. mit dem Biradikal Sauerstoff und führen zur Bildung verschiedener sauerstoffhaltiger polarer Gruppen.

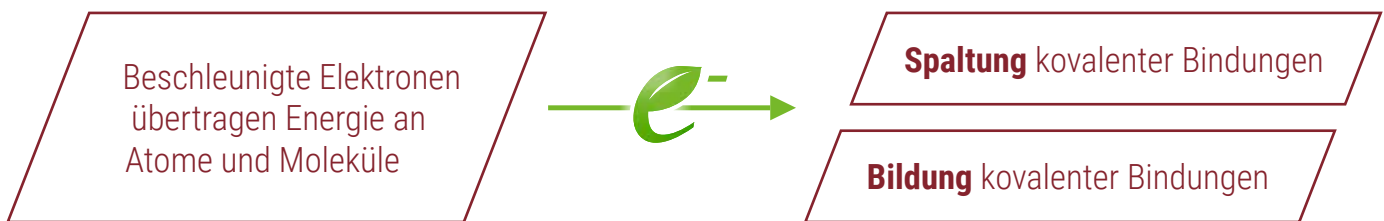


Abb. 7: Grundmechanismen der Wechselwirkung beschleunigter Elektronen

Die Polymerradikale sind Ausgangspunkt komplexer chemischer Reaktionen, die zu einer Veränderung der chemischen Struktur sowie veränderten chemischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kunststoffteile führen.

Eine maßgeschneiderte Funktionalisierung ist durch die gezielte Wahl der Prozessparameter Beschleunigungsspannung, Dosis, Dosisleistung und Strahlstrom möglich.

Darüber hinaus sind die Prozessparameter von der stofflichen Zusammensetzung des zu funktionalisierenden Kunststoffteils (z. B. Pigmente, Füllstoffe, Additive) und der chemischen Umgebung während der Elektronenbehandlung abhängig.

Die chemische Umgebung umfasst die Gasatmosphäre, Luftfeuchte und Temperatur während der Elektronenbehandlung. Eine Übersicht der Elektronen induzierten chemischen Reaktionen ist in der Abbildung 8 dargestellt.

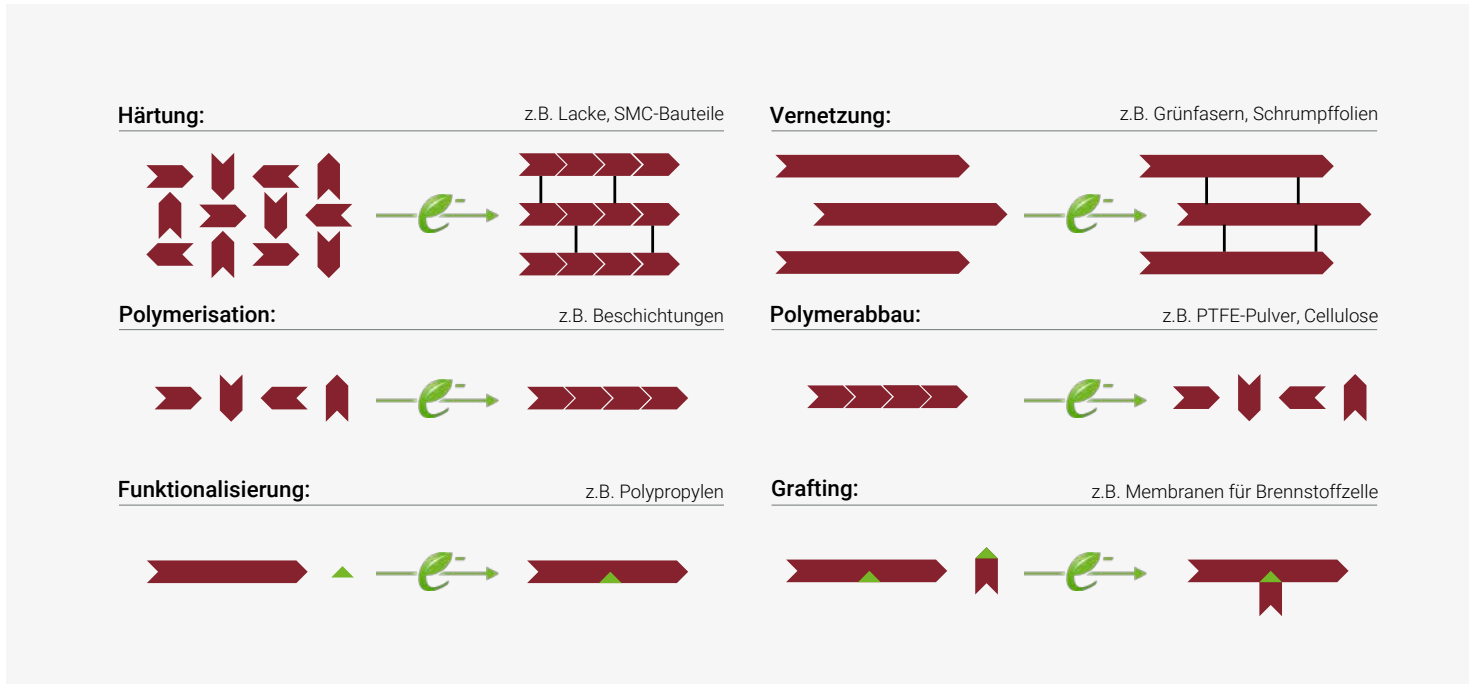


Abb. 8: Übersicht Elektronen induzierter chemischer Reaktionen

Die Dosis charakterisiert die pro Masse absorbierte Energie und steuert die pro Polymerelement erzeugte Anzahl von Radikalen und somit die Intensität der gewünschten Funktionalisierung. Die Einheit der Dosis ist Gray (Kurzzeichen: Gy). Für die Funktionalisierung ist in Abhängigkeit von der Polymerrezeptur eine Dosis im Bereich von 5 kGy bis 50 kGy erforderlich.

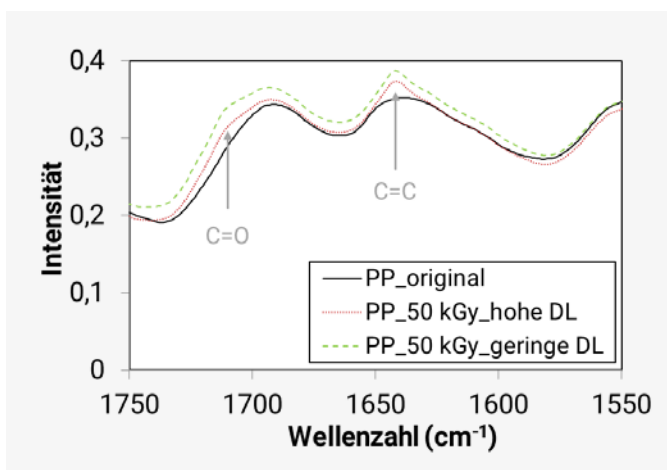


Abb. 9: Einfluss der Dosisleistung (DL) auf die Bildung funktionaler Gruppen

Die Dosisleistung während der Elektronenbehandlung beschreibt die pro Zeit absorbierte Dosis.

Damit steuert sie die Radikalerzeugungsrate und beeinflusst alle zeitabhängigen Prozesse während der nichtthermischen Funktionalisierung, wie z. B. die Reaktionskinetik, die Reaktion mit Luftsauerstoff (Abb. 9) und die Temperaturerhöhung auf der Kunststoffoberfläche.

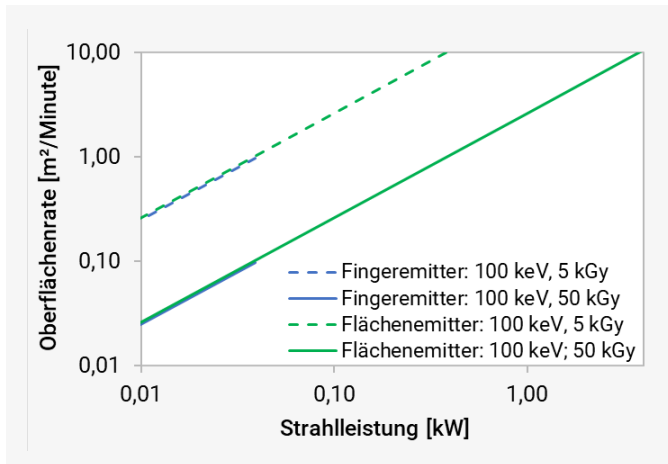


Abb. 10: Oberflächenrate als Funktion der Strahlleistung (100 keV)

Die Beschleunigungsspannung bestimmt den räumlichen Energieeintrag in die zu funktionalisierende Randschicht und ist der jeweiligen Aufgabenstellung anzupassen, um den Energieeintrag in das Kunststoffteil und eine unerwünschte Substratschädigung zu minimieren sowie die Energieeffizienz der Funktionalisierung zu optimieren.

Der Strahlstrom steuert den zeitlichen Energieeintrag in die zu aktivierende Randschicht und somit die Dosisleistung bzw. die Oberflächenrate (Abb. 10).

4. Kompaktes Anlagendesign

Die Verfügbarkeit wartungsfreier kompakter niederenergetischer Elektronenemitter im Energiebereich von 80 keV bis 200 keV gestattet deren Kopplung mit einem Industrieroboter und somit die Funktionalisierung dreidimensionaler Kunststoffteile sowie die Integration in den Produktionsprozess (Abb. 11).

Diese Anlagen zeichnen sich durch geringe Kosten und Servicezeiten sowie hohe Energieeffizienz, Oberflächenrate und Standzeit aus.

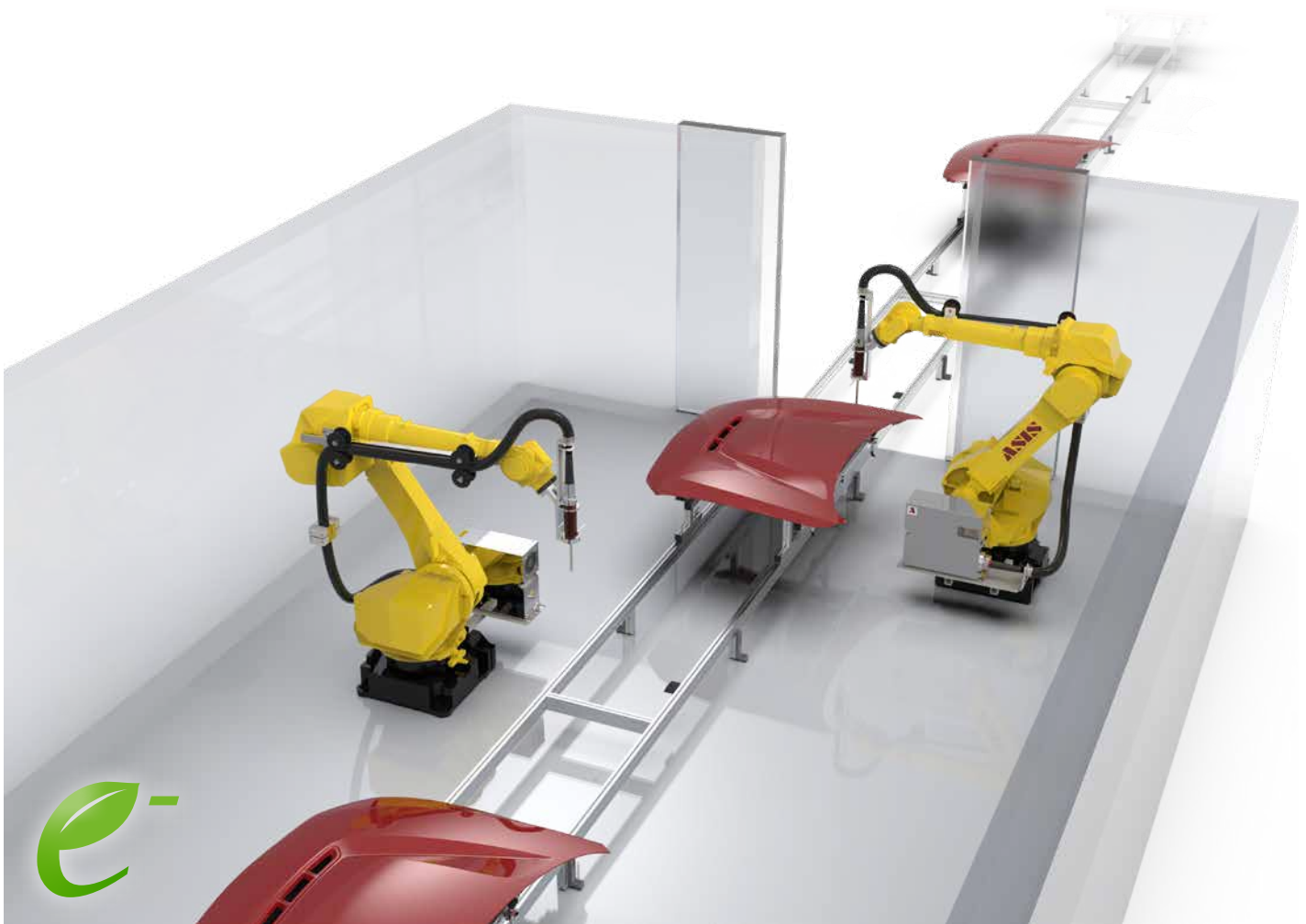


Abb. 11: Roboterkopplung eines Fingeremitters zwecks Oberflächenfunktionalisierung dreidimensionaler Formteile

5. Oberflächenfunktionalisierung mittels Elektronenbehandlung

Die Oberflächenfunktionalisierung mittels beschleunigter Elektronen ermöglicht die Bildung sauerstoffhaltiger polarer Gruppen auf Polymeroberflächen ohne den Einsatz zusätzlicher chemischer Additive bzw. Gase.

Das mittels Elektronen induzierte schwache Luftplasma sowie die an der Kunststoffteiloberfläche und in der Randschicht erzeugten Polymerradikale führen zur Bildung langzeitstabiler sauerstoffhaltiger polarer Gruppen.

Vorteile:

- Höhere Oberflächenenergien
- Langzeitstabile Funktionalisierung
- Verzicht auf hochexplosive Brenngase
- Niedrigtemperaturprozess
- Signifikante Senkung des Energieverbrauchs (um ~ 55 %) im Vergleich zum Beflammen
- Keine zusätzliche Emission von CO₂ (Reduktion um 4,7 ... 5,6 g/m²)
- Hoher Flächendurchsatz



Nachteile:

- Höhere Investitionskosten
- Zusätzliche Abschirmung gegen Röntgen- und Bremsstrahlung



Ausgehend von den bauteilspezifischen CAD-Daten und den Kalibrierungsparametern des zum Einsatz kommenden Elektronenemitters (räumliche Dosisleistungsverteilung) werden mit einem speziellen Programmierungstool die Modifizierungsbahnen für komplexe dreidimensionale Kunststoffteile berechnet, um deren gleichmäßige und reproduzierbare Funktionalisierung zu gewährleisten.

Das neue Verfahren führt zu reproduzierbaren langzeitstabilen Oberflächenenergien sowie geringerem Energieverbrauch und CO₂-Ausstoß.

Kompakte Niederenergiebeschleuniger nutzen Linien- (Flächenemitter) und Punktkathoden (Fingeremitter) sowie eine einstufige Beschleunigung, sodass kein Scanner zur Strahlauffächerung benötigt wird.

Das für die Erzeugung freier Elektronen erforderliche Vakuumsystem wird in Strahlaustrittsrichtung durch ein dünnes Elektronenaustrittsfenster abgeschlossen. Die niederenergetischen Elektronen geben beim Verlassen des Vakuumsystems einen Teil ihrer kinetischen Energie im Elektronenaustrittsfenster ab und erwärmen dieses. Bei einer Elektronenenergie von 100 keV werden in einer 11 µm dicken Titanfolie ca. 40 % der Elektronenenergie absorbiert.

Zu hohe Betriebstemperaturen des Elektronenaustrittsfensters führen zur Ermüdung und später zum mechanischen Versagen. Im Interesse einer langen Lebensdauer wird die flächenspezifische Strahlleistung begrenzt. Somit ist die maximale Strahlleistung kompakter Elektronenemitter auch von der Fläche des Elektronenaustrittsfensters abhängig. Die geforderte 3D-Fähigkeit eines kompakten Elektronenemitters nimmt mit zunehmender Fläche des Elektronenaustrittsfensters und Strahlleistung ab.

Eine wirtschaftliche Funktionalisierung dreidimensionaler Kunststoffteile erfordert somit den Einsatz effizienter Flächenemitter in Kombination mit einem 3D-fähigen Fingeremitter (siehe Abb. 12).

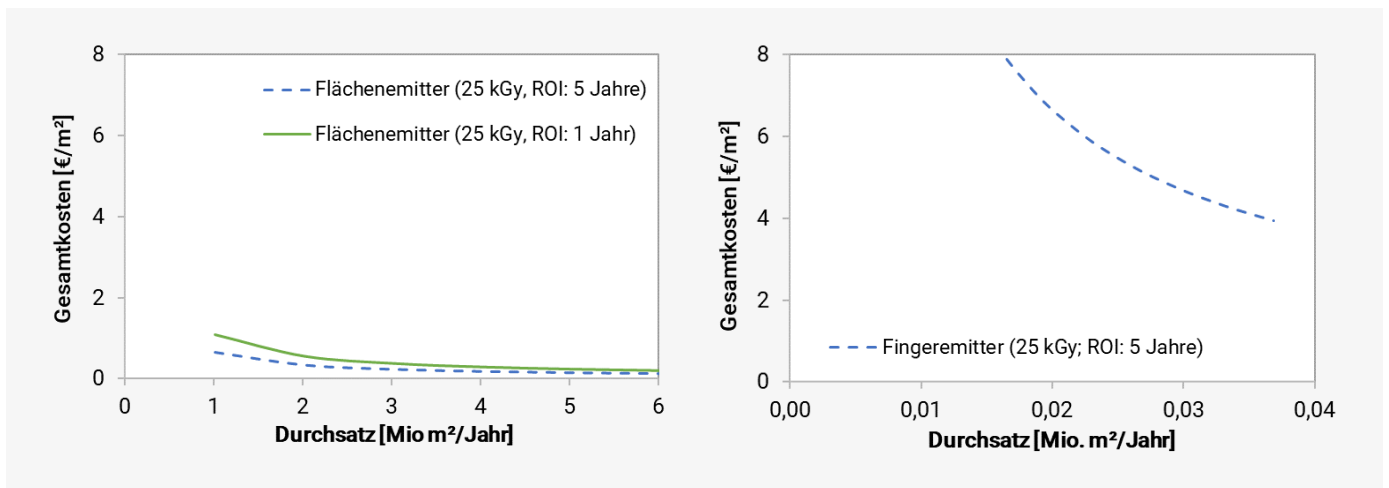


Abb. 12: Zusätzliche Gesamtkosten bei einer Elektronenenergie von 100 keV für einen Flächen- (links) und einen Fingeremitter (rechts)

6. Zusammenfassung

Die Kopplung niederenergetischer kompakter Elektronenemitter mit einem Industrieroboter ermöglicht die Funktionalisierung dreidimensionaler Kunststoffteile.

Diese nichtthermische Funktionalisierungsmethode erzeugt reproduzierbare, gleichmäßige und langzeitstabile Oberflächenenergien bei geringem Energieverbrauch und CO₂-Ausstoß.

Eine wirtschaftliche Funktionalisierung komplexer dreidimensionaler Kunststoffteile erfordert den Einsatz effizienter Flächenemitter in Kombination mit einem 3D-fähigen Fingeremitter.

Die Gesamtkosten der Elektronenbehandlung inklusive Investitions- (ROI: 1 Jahr), Energie- und Wartungskosten sind kleiner 0,30 € pro m², wenn jährlich mehr als 4 Mio m² Oberfläche zu funktionalisieren sind.

Bei diesem Jahresdurchsatz betragen die CO₂-Einsparung mindestens 18,6 t und die Energieeinsparung mindestens 56 MWh.

7. Kontakt

Für weitergehende Informationen oder Fragen zur Elektronenbehandlung wenden Sie sich an:



Dr. rer.-nat. Uwe Gohs

u.gohs@asis-gmbh.de

ASIS GmbH
Kiem-Pauli-Straße 3
84036 Landshut

www.asis-gmbh.de



Otto Pritscher

o.pritscher@asis-gmbh.de

ASIS GmbH
Kiem-Pauli-Straße 3
84036 Landshut

www.asis-gmbh.de

8. Literatur

- [1] D. Schulz. Anforderungen an Oberflächen steigen – Ausschussarmes Lackieren von Kunststoffen. Plastverarbeiter, 20.03.2018
- [2] M. Hilt, B. Joos-Müller. Aktivierungsverfahren für Kunststoffe auf dem Prüfstand. Besser Lackieren, 17. Mai 2013, Seite 5
- [3] G. Fourches. An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part I: Fundamentals. Polym. Eng. Sci. June 1995, vol. 35, no. 12, pp. 968, <https://doi.org/10.1002/pen.760351202>
- [4] M. Khan, et al. Friction and wear behaviour of electron beam modified PTFE filled EPDM compounds. Wear 266 (2009) 175-183
- [5] P. Rittlewski. Polyolefinformteile aktivieren - Prozesssichere Vorbehandlung durch Simulation. Besser Lackieren, 11. Dezember 2020, Seite 6
- [6] M.T. Müller et al. Surface modification and edge layer post curing of 3D sheet moulding compounds (SMC). Radiat. Physics and Chemistry, 2020, 173, 108872, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108872>
- [7] K.W. Stöckelhuber, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.