

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN

Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik
Institut für Werkstoffkunde

Oberflächenmodifikation von Polyetheretherketon (PEEK)
für das strukturelle Kleben in der Luftfahrt

Dipl.-Ing. Elisa Sophie Arikan

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik der Universität der Bundeswehr München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) eingereichten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing Philipp Höfer, LRT6

Erstgutachter: Prof. (i. R.) Dr.-Ing. habil. rer. nat. H.-J. Gudladt, LRT5

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. K. Dilger, IFS, TU Braunschweig

Die Dissertation wurde am 11.02.2020 bei der Universität der Bundeswehr München eingereicht und durch die Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik am 03.06.2020 angenommen. Die mündliche Prüfung fand am 16.07.2020 statt.

Für meine Eltern

Vorträge, Veröffentlichungen und betreute studentische Arbeiten

Vorträge auf internationalen Konferenzen:

Arikan, E.; Holtmannspötter, J.; Hofmann, T.; Gudladt, H.-J.: *Structural adhesive bonding of high performance thermoplastics (PEEK)*. AJP2019 - 1st International Conference on Advanced Joining Processes, Ponta Delgada, Oktober 2019.

Arikan, E.; Holtmannspötter, J.; Hofmann, T.; Gudladt, H.-J.: *Washability of surface functionalization after physical surface treatment of polymers without reducing adhesion*. AB2019 - 5th International Conference on Structural Adhesive Bonding, Porto, Juli 2019.

Arikan, E.; Holtmannspötter, J.; Hofmann, T.; Gudladt, H.-J.: *The role of chemical surface modification for structural adhesive bonding - washability of polymer functionalization without reducing adhesion*. 42nd Annual Meeting of the Adhesion Society, Savannah, SC, USA, Februar/ März 2019. Ausgezeichnet mit dem „Distinguished Paper Award“ der Adhesion Society.

Arikan, E.; Holtmannspötter, J.; Hofmann, T.; Gudladt, H.-J.: *The use of high performance thermoplastics as a stress reduction feature for structural adhesive bonding of CFRP structures*. EURADH/CLBA 2018 - 12th European Adhesion Conference and 4th Luso-Brasilian Conference on Adhesion and Adhesives, Lissabon, September 2018.

Arikan, E.; Holtmannspötter, J.; Hofmann, T.; Gudladt, H.-J.: *Surface modification of polyetheretherketone (PEEK) by Vacuum-UV pre-treatment to improve structural adhesive bonding*. WCARP - 6th World Congress on Adhesion and Related Phenomena and the Annual Meeting of the Adhesion Society, San Diego, CA, USA, Februar/ März 2018.

Arikan, E.; Holtmannspötter, J.; Hofmann, T.; Gudladt, H.-J.: *Vacuum-UV pretreatment of polyetheretherketone (PEEK) for structural bonding*. AB2017 - 4th International Conference on Structural Adhesive Bonding, Porto, Juli 2017.

Veröffentlichungen (peer-reviewed)

Arikan, E.; Holtmannspötter, J.; Hofmann, T.; Gudladt, H.-J.: *Vacuum-UV of polyetheretherketone (PEEK) as a surface pre-treatment for structural adhesive bonding*. Journal of Adhesion, 2018, DOI: 10.1080/00218464.2018.1545646.

Arikan, E.; Holtmannspötter, J.; Zimmer, F.; Hofmann, T.; Gudladt, H.-J.: *The role of chemical surface modification for structural adhesive bonding on polymers - washability of chemical functionalization without reducing adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2019, DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.102409.

Betreute studentische Arbeiten

Welker, R.: *Charakterisierung der Klebbarkeit von Polymeroberflächen anhand ihres Benetzungsverhaltens*. Studienarbeit, Universität Dresden, 2018.

Kurzfassung

Thermoplastische Faserverbundwerkstoffe (FVK) weisen eine Reihe an Vorteilen gegenüber duroplastischen FVK auf, sodass der Einsatz dieser Werkstoffgruppe als Strukturmaterial für Anwendungen in der Luftfahrt zunehmend steigt. Insbesondere der Hochleistungsthermoplast Polyetheretherketon (PEEK) erfüllt dabei die hohen luftfahrtindustriellen Materialanforderungen. Um das Leichtbaupotential von FVK möglichst optimal ausnutzen zu können, stellt das strukturelle Kleben gegenüber konventionellen Fügemethoden eine vielversprechende Alternative dar. Allerdings galt PEEK bislang als „schlecht klebbar“. Zudem gibt es derzeit innerhalb der Literatur keine einheitliche Erklärung, welche die Haftung zwischen Füge­teil und Klebstoff (Adhäsion) vollständig beschreiben kann. Für die luftfahrtindustrielle Zulassung und Umsetzung von strukturellen Klebungen ist dieses Verständnis von Adhäsion allerdings eine Voraussetzung, um sichere und robuste Klebungen zu gestalten.

Zunächst wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss verschiedener Vorbehandlungsverfahren (Vakuumsaugstrahlen, Vakuum-UV Strahlung, Niederdruckplasma) auf eine PEEK Oberfläche hinsichtlich der Modifikation der Oberflächeneigenschaften untersucht. Dabei konnten mit den physikalischen Vorbehandlungsverfahren und insbesondere der VUV Behandlung hochfeste und alterungsstabile Klebungen erzeugt werden.

Für ein detailliertes Verständnis bezüglich der Eigenschaften einer gut klebbaren Oberfläche, wurden die Vorbehandlungsprozesse gezielt variiert (Variation der Prozessgase, nachträgliches Spülen der Proben mit polaren Lösungsmitteln sowie eine Fluorbeschichtung der Proben). Entgegen der Lehrbuchmeinung und einer Vielzahl an aktueller Literatur konnte dabei experimentell gezeigt werden, dass Adhäsion nicht durch den Aufbau von kovalenten Bindungen stattfindet, sondern maßgeblich durch Van der Waals'sche (VdW) Wechselwirkungen bestimmt ist. Demnach bestimmt nicht die „Oberflächenchemie“ die adhäsive Festigkeit, sondern die „Oberflächenrauigkeit“. Um durch eine entsprechende Oberflächenvergrößerung möglichst viel VdW Wechselwirkung zuzulassen, ist der Maßstab dieser Rauigkeit entscheidend. Dieser Maßstab liegt im nm bzw. Molekularbereich, beispielsweise hervorgerufen durch einen chemischen Ätzprozess, welcher u.a. durch physikalische Vorbehandlungsverfahren initiiert werden kann.

Diese Erkenntnisse konnten zudem sowohl mit weiteren Thermoplasten (Polyetherimid, Polyethersulfon) als auch Duroplasten (RTM6, 8552/IM7) erfolgreich bestätigt werden. Der erarbeitete Erklärungsansatz (die Modellvorstellung zur Adhäsion) kann alle betrachteten Proben mit hoher Klebfestigkeit vollständig beschreiben. Diese Modellvorstellung ist allgemeingültig, d.h. sie ist unabhängig von dem Substratmaterial, der Behandlungsmethode, des verwendeten Prozessgases oder ob die Proben zusätzlich gespült oder mit Fluor beschichtet wurden.

Abstract

Thermoplastic fiber reinforced composites (FRP) exhibit a number of advantages that have led to the increased use of thermoset FRP materials in aerospace structural material applications. In particular, the high-performance thermoplastic polyetheretherketone (PEEK) fulfills the strict and demanding material requirements of the aerospace industry. To make the best possible use of the lightweight construction potential of FRP, structural adhesive bonding has been explored as a potential alternative to conventional joining methods. Unfortunately, PEEK has so far been considered to be too difficult to bond adhesively. Furthermore, no consistent explanation or model in the literature exists that can completely describe adhesion between the joining part and the adhesive. This understanding of adhesion is, however, a prerequisite for airworthiness certification and the implementation of structural bonds in order to create safe and reliable adhesive bonds.

At first, the influence of different pretreatment processes (vacuum blasting, vacuum UV radiation, low-pressure plasma) on PEEK was investigated with respect to the modification of the surface properties. The physical pretreatment processes and especially the VUV treatment, led to high-strength and ageing-stable adhesive bonds.

For a detailed understanding of a surface with good adhesive properties, the pretreatment processes were further varied (variation of the process gases, rinsing the samples with polar liquids and a fluorine coating of the samples). Contrary to the published textbook theory and popular opinions in the current literature, the results experimentally confirmed that adhesion does not take place through the formation of covalent bonds, but primarily determined by Van der Waals (VdW) interactions. Thus, the adhesive bond strength was found to be determined by the surface roughness instead of the surface chemistry. In order to allow as much VdW interaction as possible by increasing the surface area accordingly, the scale of this roughness was decisive. This scale lies in the nm or molecular range, for example, caused by a chemical etching process, which can be initiated e.g. by physical pretreatment processes.

The results could also be successfully substantiated through tests with other thermoplastics (polyetherimide, polyethersulfone) and thermosets (RTM6, 8552/IM7). The developed, generally valid model for adhesion can completely describe all regarded samples that showed high adhesive strength, regardless of the substrate material, the treatment method, the process gas used, or whether the samples were additionally rinsed or coated with fluorine.

Formelzeichen und Indizes

a_{VUV}	[m]	Materialabtrag durch Vakuum-UV Behandlung
A	[m^2]	Fläche
$A_{gem.}$	[m^2]	gemessene Oberfläche
$A_{proj.}$	[m^2]	projizierte Oberfläche
c	[m/s]	Lichtgeschwindigkeit
d	[m]	Dicke
$E_{rad.}$	[J]	Strahlungsenergie
f_i	[—]	Faktor zur Berechnung des Kontaktwinkels im Cassie-Baxter-Zustand
F	[N]	Kraft
F_Z	[N]	Zentrifugalkraft
g	[m/s^2]	Erdbeschleunigung
G_{Ic}	[J/m^2]	Energiefreisetzungsrate
h	[Js]	Plancksches Wirkungsquantum
h	[m]	Behandlungsabstand von Probe zur VUV Lampe
H_m	[J/g]	Schmelzenthalpie eines Probekörpers
H_m^0	[J/g]	Schmelzenthalpie der reinen Kristalle eines Materials
i	[—]	Zählvariable
I	[W/m^2]	Strahlungsintensität
I_0	[W/m^2]	Strahlungsintensität am Austrittsfenster ($h=0$)
K	[N/m]	Steifigkeitsmatrix
K_m	[$\%$]	Kristallinitätsgrad
l	[m]	Länge
m	[kg]	Masse
\dot{m}	[kg/s]	Massendurchsatz
m_Z	[kg]	Masse des Prüfgewichts des LUMiFrac Adhesion Analyzer
n	[—]	Zählvariable

n_{MinMax}	[—]	Anzahl aller lokalen Minima und Maxima
n_Z	[1/s]	Drehzahl der Zentrifuge (LUMiFrac Adhesion Analyzer)
N	[—]	Anzahl aller Messpunkte
p	[bar]	Druck
p_{kap}	[bar]	Kapillardruck
p_u	[bar]	Umgebungsdruck
$r; r_w$	[—]	Oberflächenfaktor; Wenzelfaktor
r_{kap}	[m]	Radius der Kapillaren
r_Z	[m]	Radius der Drehachse zum Schwerpunkt der LUMiFrac Kopfzugprobe
R_a	[m]	Rauigkeitswert
R_i	[m]	Hauptkrümmungsradien eines hängenden Tropfens
R_{MinMax}	[m]	mittlerer Abstand aufeinanderfolgender lokaler Minima und Maxima
RMS	[m]	Rauigkeitsfaktor (engl.: Root Mean Square)
SFE_i	[J/m ²]	freie Oberflächenenergie (engl.: Surface Free Energy; i: ges. - gesamt, p - polar, d - dispers)
t	[s]	Zeit
t_i	[s]	Höhe
t_k	[m]	Dicke der Klebstoffschicht
T	[°C]	Temperatur
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur
T_S	[°C]	Schmelztemperatur
u	[m]	Verschiebungsvektor
x	[m]	kartesische Koordinate
x_{MinMax}	[m]	Abstand aufeinanderfolgender lokaler Minima und Maxima
y	[m]	kartesische Koordinate
z	[m]	kartesische Koordinate
z_a	[m]	mittlerer Höhenwert aller Höhenwerte
z_i	[m]	Anzahl aller Höhenwerte
z_{rad}	[m]	Eindringtiefe von Strahlung in einen Körper
$z_{50\%}$	[m]	Halbwertslänge der Eindringtiefe von Strahlung in einen Körper
α	[—]	Absorptionsgrad eines Materials

ε_{Bruch}	[%]	Bruchdehnung
γ	[J/m ²]	Oberflächenenergie
γ_i^d	[J/m ²]	disperser Anteil der Oberflächenenergie
γ_i^p	[J/m ²]	polarer Anteil der Oberflächenenergie
γ_l	[J/m ²]	Oberflächenenergie einer Flüssigkeit
γ_s	[J/m ²]	Oberflächenenergie eines Festkörpers
γ_{sl}	[J/m ²]	Grenzflächenflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit
λ	[m]	Wellenlänge eines Photons
μ_i	[1/m]	Absorptionskoeffizient eines Materials
ν	[Hz]	Frequenz
Θ	[°]	Kontaktwinkel
Θ_{cb}	[°]	Kontaktwinkel korrigiert nach Cassie-Baxter
Θ_w	[°]	Kontaktwinkel korrigiert nach Wenzel
ρ	[kg/m ³]	Dichte eines Materials
$\sigma_{adh.}$	[MPa]	adhäsive Festigkeit
σ_{Bruch}	[MPa]	Bruchfestigkeit
$\sigma_{koh.,i}$	[MPa]	kohäsive Festigkeit
$\sigma_{max.}$	[MPa]	maximal auftretende Spannung
$\sigma_{nom.}$	[MPa]	nominelle Festigkeit
σ_{Zug}	[MPa]	Zugfestigkeit
σ_z	[MPa]	z-Normalspannung
σ_Z	[MPa]	Kopfzugfestigkeit
τ	[–]	Transmissionsgrad eines Materials
τ_{ZS}	[MPa]	Zugscherfestigkeit
ω	[1/s]	Kreisfrequenz der Zentrifuge
ξ	[–]	Reflexionsgrad eines Materials

Abkürzungen

a	<u>a</u> morph
ABS	<u>A</u> crylnitril- <u>B</u> utadien- <u>S</u> tyrol
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: <u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope)
Al	<u>A</u> luminium
Ar	Argon (chemisches Element)
C	Kohlenstoff (chemisches Element)
Ca	Calcium (chemisches Element)
CAD	rechenunterstütztes Konstruieren (engl.: <u>C</u> omputer- <u>A</u> ided <u>D</u> esign)
CAE	konstante Analysatorenergie (engl.: <u>C</u> onstant <u>A</u> nalyzer <u>E</u> nergy)
Cl	Chlor (chemisches Element)
DCB	Doppelbalkenprobe (engl.: <u>D</u> ouble <u>C</u> anteliver <u>B</u> eam)
DGL	<u>D</u> ifferential <u>g</u> leichung
DMF	<u>D</u> imethyl <u>f</u> ormamid
DMSO	<u>D</u> imethyl <u>s</u> ulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <u>D</u> ynamic <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry)
EP	<u>E</u> poxid
ESCA	Elektronenspektroskopie für Chemische Analyse (engl.: <u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy for <u>C</u> hemical <u>A</u> nalysis)
ESI	Elektronenspüh-Ionisation (engl.: <u>E</u> lektrospray- <u>I</u> onisation)
Ethl.	<u>E</u> thanol
F	Fluor (chemisches Element)
FE(M)	<u>F</u> inite <u>E</u> lemente (<u>M</u> ethode)
FTIR	<u>F</u> ourier- <u>T</u> ransformation- <u>I</u> nfrarot (Spektroskopie)
FVK	<u>F</u> aserverbund <u>k</u> unststoff
HAST	Stark beschleunigter Klimatest (engl.: <u>H</u> ighly <u>A</u> ccelerated <u>S</u> tress <u>T</u> est)

H	Wasserstoff (chemisches Element)
ICI	<u>I</u> mperial <u>C</u> hemical <u>I</u> ndustries (ehem. britisches Chemiunternehmen)
iE	in <u>E</u> xtrusionsrichtung der Folien
IFS	<u>I</u> nstitut für <u>F</u> üge- und <u>S</u> chweißtechnik
IR	<u>I</u> nfrarot
KB	<u>K</u> orundbruch
CLSM	konfokales Laserrastermikroskop (engl.: <u>C</u> onfocal <u>L</u> aser <u>S</u> canning <u>M</u> icroscope)
KW	<u>K</u> ontaktwinkel
lE	längs der <u>E</u> xtrusionsrichtung der Folien
LMWOM	Niedermolekulares, oxidiertes Material (engl.: <u>L</u> ow <u>M</u> olecular <u>W</u> eigh <u>O</u> xidized <u>M</u> aterial)
LRT	<u>L</u> uft- und <u>R</u> aumfahrttechnik
N	Stickstoff (chemisches Element)
Na	Natrium (chemisches Element)
NDP	<u>N</u> iederdruckplasma
O	Sauerstoff (chemisches Element)
OWRK	Methode nach <u>O</u> wens, <u>W</u> endt, <u>R</u> abel und <u>K</u> aelble
PA6	<u>P</u> olyamid <u>6</u>
PA66	<u>P</u> olyamid <u>66</u>
PAA	Phosphorsäureanodisierung (engl.: <u>P</u> hosphoric <u>A</u> cid <u>A</u> nodising)
PAI	<u>P</u> olyamidimid
PBT	<u>P</u> olybutylenterephthalat
PEI	<u>P</u> olyetherimid
PES	<u>P</u> olyethersulfon
PET	<u>P</u> olyethylenterephthalat
PI	<u>P</u> olyimid
PMMA	<u>P</u> olymethylnmethacrylat
POM	<u>P</u> olyoxymethylen
PP	<u>P</u> olypropylen
PPE	<u>P</u> olyphenylenether
PPS	<u>P</u> olyphenylensulfid

PSU	<u>P</u> olysulfon
PPSU	<u>P</u> olyphenylsulfon
PS	<u>P</u> olystyrol
PTFE	<u>P</u> olytetrafluorethylen
PVC	<u>P</u> olyvinylchlorid
PVDF	<u>P</u> olyvinylidenfluorid
REM	<u>R</u> asterelektronenmikroskop
RTM	Harzspritzpressen (engl.: <u>R</u> esin <u>T</u> ransfer <u>M</u> oulding)
RMS	Rauigkeitsfaktor (engl.: <u>R</u> oot <u>M</u> ean <u>S</u> quare)
S	Schwefel (chemisches Element)
SAA	Schwefelsäureanodisierung (engl.: <u>S</u> ulfuric <u>A</u> cid <u>A</u> nodising)
SFE	freie Oberflächenenergie (engl.: <u>S</u> urface <u>F</u> ree <u>E</u> nergy)
Si	Silizium (chemisches Element)
SIMS	<u>S</u> ekundärionen- <u>M</u> assenspektroskopie
tk	teilkristallin
TU	<u>T</u> echnische <u>U</u> niversität
UB	unbehandelt
UV	<u>U</u> ltraviolett
VdW	<u>V</u> an- <u>d</u> er- <u>W</u> aals Kräfte oder Wechselwirkungen
VE Wasser	<u>V</u> ollentsalztes Wasser
VSS	<u>V</u> akuumsaugstrahlen
VUV	<u>V</u> akuum- <u>U</u> ltraviolett
WIWeB	<u>W</u> ehrwissenschaftliches <u>I</u> nstitut für <u>W</u> erk- und <u>B</u> etriebsstoffe
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <u>X</u> -ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Stand der Technik und Forschung	5
2.1. Technische Polymere	5
2.1.1. Übersicht verwendeter Polymere	5
2.1.2. Thermoplastverarbeitung – Folienherstellung	10
2.2. Strukturelles Kleben von Polymeren	11
2.2.1. Modellvorstellungen zu Adhäsionsmechanismen	12
2.2.2. Verfahren zur Messung von Oberflächeneigenschaften	15
2.2.3. Verfahren zur Prüfung geklebter Verbunde	22
2.2.4. Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung	23
2.3. Zusammenhang der Oberflächeneigenschaften und der Klebfestigkeit bei Polymeren	31
2.4. Fazit	34
3. Methodik, verwendete Komponenten und Verfahren	35
3.1. Verwendete Komponenten	37
3.1.1. Substrate	37
3.1.2. Charakterisierung der PEEK Folien	38
3.1.3. Klebstoff	41
3.2. Fertigung von Probekörpern und zerstörende Prüfung	42
3.2.1. Zugscherversuch	42
3.2.2. Kopfzugversuch	44
3.3. Verwendete Vorbehandlungsverfahren	47
3.3.1. Vakuumsaugstrahlen	48
3.3.2. Niederdruckplasma	49
3.3.3. Vakuum-UV	49
3.4. Oberflächenanalytische Untersuchungsmethoden	54
3.4.1. Konfokale Laserrastermikroskopie	54
3.4.2. Rasterkraftmikroskopie	54
3.4.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie	56
3.4.4. Kontaktwinkelmessung	56
4. Oberflächenvorbehandlung von Polyetheretherketon	57
4.1. Einfluss auf die mechanischen Werkstoffeigenschaften	57

4.2.	Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften	59
4.2.1.	Oberflächentopografie	59
4.2.2.	Oberflächenchemie	64
4.2.3.	Benetzung	70
4.3.	Einfluss auf die Klebfestigkeit	71
4.4.	Alterung des geklebten Verbundes	77
5.	Spezielle Oberflächenvorbehandlung	81
5.1.	Variation der Prozessgase bei VUV Behandlung	82
5.2.	Reinigung der PEEK Proben durch Spülprozesse	83
5.2.1.	Oberflächeneigenschaften	85
5.2.2.	Klebfestigkeit	89
5.3.	Betrachtung weiterer Polymere	90
5.3.1.	Oberflächeneigenschaften	91
5.3.2.	Klebfestigkeit	96
6.	Adhäsionsbestimmende Oberflächeneigenschaften bei Polymerklebungen	101
6.1.	Entstehung von „LMWOM“ bei Polymerklebungen	101
6.2.	Zusammenhang gemessener Oberflächeneigenschaften und Festigkeiten	107
6.3.	Adhäsion und Rauigkeit	111
6.3.1.	Bewertung der Adhäsionskräfte	111
6.3.2.	Modellvorstellung zur Oberflächenrauigkeit	119
6.4.	Grenzen der Methoden zur Erfassung adhäsionsrelevanter Oberflächeneigenschaften	123
7.	Zusammenfassung und Ausblick	127
	Literaturverzeichnis	133
A.	Anhang	147
A.1.	FE Rechnung zur Kopfzugprobe	147

1

Kapitel 1.

Einleitung

Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe werden aufgrund der hohen gewichtsspezifischen Festigkeit und Dauerfestigkeit innerhalb der Luftfahrtindustrie eingesetzt. Neben mechanischen Fügemethoden, wie z.B. dem Nieten, stellt das strukturelle Kleben eine vielversprechende Alternative dar. Der Verzicht auf mechanische Fügeelemente bietet ein weiteres Leichtbau- und Kosteneinsparungspotential. Zudem ermöglicht das Kleben im Gegensatz zum Nieten oder Bolzen eine gleichmäßigere Spannungsverteilung und erlaubt neben der Einsparung der Verbindungselemente, zusätzliche Gewichtseinsparung durch die Ausführung dünnerer Wandstärken. [Hab09; Sch07; Ras12; Blo18; Sch+15]

Innerhalb der Luftfahrtindustrie werden aktuell hauptsächlich duroplastische Faserverbundkunststoffe (FVK) mit Epoxidharzmatrix verwendet. Das Interesse zur Verwendung faserverstärkter Hochleistungsthermoplaste steigt aber zunehmend. Derzeit werden thermoplastische FVK für kleine Bauteile in höherer Stückzahl verwendet wie z.B. „Click-Bonds“ oder „Clips“ zum Verbinden von Spanten und Stringern [Pre16]. Vermehrt werden aber auch Entwicklungs- und Forschungsprojekte für die Nutzung möglicher Großbauteile angestoßen [Blo18].

Die thermoplastischen Matrices überzeugen gegenüber den Epoxidharzen hauptsächlich durch ein schadenstolerantes Materialverhalten. Neben der hohen Festigkeit und der hohen Duktilität, sind die ungekühlte Lagerfähigkeit und die Möglichkeit zur nachträglichen thermischen Umformung von Bauteilen vorteilhafte Eigenschaften, welche duroplastische Harze nicht bieten. Zudem sind Thermoplaste leichter zu recyceln und im Vergleich zu den Epoxidharzen (Monomere von Harz und Härter) in der Verarbeitung weniger gesundheitsschädlich. [Wie00; MMB92; WG13; Cog92; EHE08; Pla03]

Allerdings weisen thermoplastische Matrices auch Nachteile gegenüber Epoxidharzmatrices auf. So stellen der begrenzte Temperatureinsatzbereich und das Kriechen die größten Nachteile dar. Insbesondere die hohen Anforderungen an das mechanische und thermische Materialverhalten, den Temperatureinsatzbereich sowie die chemische Beständigkeit schränken die Auswahl an Thermoplasten ein. Im Bereich der Luftfahrt liegen die Betriebstemperaturen typischerweise zwischen ca. -60 und +80 °C, können aber auch beispielsweise in Turbinennähe bis zu 135 bis 160 °C erreichen [Air16; Blo18]. Dies erfordert den Einsatz der meist höherpreisigen „Hochleistungs- oder Hochtemperaturthermoplaste“. [Nei04; Cog92; EHE08; Pla03]

Der teilkristalline Hochleistungsthermoplast Polyetheretherketon (PEEK) erfüllt mit seinen mechanischen Eigenschaften sowie der thermischen und chemischen Beständigkeit die luftfahrtindustriellen Materialanforderungen [Cog92; Eli03]. PEEK galt allerdings bislang als schlecht klebbar. Zudem werden bei der thermoplastischen Halbzeugherstellung (Organobleche) trennende Substanzen wie Silikone oder Fette eingesetzt. Diese können als Rückstände auf der Oberfläche verbleiben und einen Haftungsaufbau zusätzlich erschweren [EHE08; Nen06].

Kleben ist ein oberflächensensitiver Prozess. Ein Haftungsaufbau mit dem Klebstoff findet demnach an der Oberfläche der Fügeteile im Bereich bis ca. 0,1 mm statt. Bei FVK bzw. Organoblechen wird Haftung beim Kleben somit hauptsächlich durch die Wechselwirkung zwischen dem Klebstoff und der Polymermatrix aufgebaut [Sch07; Ras12; Nei04]. Um die Haftung des Klebstoffes auf dem Substrat zu verbessern, stehen eine Vielzahl an Oberflächenvorbereitungsverfahren zu Verfügung. Je nach Wahl des Verfahrens werden dabei die herstellungsbedingten Kontaminationen entfernt und die Oberflächeneigenschaften hinsichtlich der Topografie, der Chemie und der Benetzbarkeit modifiziert. Die Vorbereitungsverfahren sind in ihrer Wirkung teilweise völlig verschieden, sodass sehr unterschiedliche Oberflächen entstehen. [dÖA11; Bro+09; Lak09]

Ein Großteil der Literatur beschreibt die chemische Modifikation der Oberfläche, in Form von angelagerten funktionellen Gruppen sowie eine verbesserte Benetzung als grundlegende Voraussetzung bei Klebungen von Thermoplasten. Für duroplastische Harze hingegen werden rein mechanische Vorbereitungsverfahren wie Schleifen oder Strahlen als ausreichend genannt. Hohe Klebfestigkeiten werden dabei auf die Reinigung der Oberfläche von Trennmittelrückständen sowie auf eine vergrößerte Oberfläche zurückgeführt. Für Thermoplaste bzw. PEEK sei die rein mechanische Vorbereitung dagegen ungenügend, sodass z.B. mit physikalischen Vorbereitungsverfahren die Oberfläche chemisch modifiziert werden muss, um verbesserte Haftung zu erzielen. [Bud+17; Bro+09; Lak09]

Derzeit gibt es innerhalb der Literatur keine einheitliche Erklärung, sondern allenfalls Ansätze, die zur Beschreibung der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Substrat und Klebstoff genannt werden. Dementsprechend gibt es auch keine experimentell abgesicherte Vorstellung wie eine Polymeroberfläche hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften (Topografie, Chemie und Benetzung) gestaltet sein muss, um „optimal klebbar“ zu sein. Dies gilt speziell für PEEK, als auch für Polymerklebungen im Allgemeinen. [Bud+17; Bro+09; dÖA11; Ras12]

Für die luftfahrtindustrielle Zulassung und Umsetzung von strukturellen Klebungen ist dieses Verständnis von Adhäsion allerdings Voraussetzung für die Gestaltung robuster Klebprozesse und hochfester, langzeitstabiler Klebungen [Sch+15]. Ziel dieser Arbeit ist es daher Zusammenhänge zwischen den Oberflächeneigenschaften und der Klebfestigkeit anhand von PEEK zu erarbeiten, um eine möglichst allgemeingültige Modellvorstellung bezüglich des Adhäsionsmechanismus abzuleiten. Um ein Verständnis bezüglich der Eigenschaften einer gut klebbaren Oberfläche aufzubauen, ist es notwendig hochfeste Klebungen mit PEEK zu erzeugen.

Da unbehandeltes PEEK als schlecht klebbar gilt, sollen zunächst geeignete Möglichkeiten zur Vorbehandlung von PEEK gefunden werden. Welche Oberflächeneigenschaften von PEEK in Bezug auf „optimales Kleben“, hinsichtlich der Topografie (Rauigkeit), Chemie und Benetzung dabei modifiziert werden, ist von zentraler Bedeutung. Für Thermoplaste bzw. PEEK kommt neben den genannten Attributen noch die Morphologie (Kristallinität) an der Oberfläche als Einflussfaktor hinzu.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird daher zunächst die Wirkung drei verschiedener Vorbehandlungsverfahren sowohl auf die PEEK Oberflächen als auch auf das Vollmaterial untersucht. Es wurde ein mechanisches Vorbehandlungsverfahren, das Vakuumsaugstrahlen und zwei physikalische Verfahren, das Niederdruckplasma mit Sauerstoff und die Vakuum-Ultraviolett (VUV) Strahlung unter Umgebungsbedingungen (Luft) ausgewählt. Da die VUV Bestrahlung für die Vorbehandlung von Thermoplasten eine Reihe an Vorteilen aufweist, liegt ein Fokus dieser Arbeit auf der Vorbehandlung mittels VUV Strahlung [Lak09; Rud12; Sch15]. Das etablierte Niederdruckplasma und das Vakuumsaugstrahlen dienen als Referenz.

Als Substratmaterial wurden für die Untersuchungen PEEK Folien ausgewählt. Sie sind günstiger als Plattenware und bieten ein hohes Maß an Vergleichbarkeit, da alle Versuche mit einer Herstellungscharge (Materialrolle) durchgeführt werden können. Zur zusätzlichen Variation der Morphologie wurden Folien mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad verwendet.

Zur Charakterisierung der Oberflächen werden im Wesentlichen drei verschiedene oberflächenanalytische Verfahren verwendet. Dabei wird die Oberflächentopografie mittels der Rasterkraftmikroskopie (AFM), Informationen zur chemischen Zusammensetzung mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Benetzbarkeit der Oberfläche durch die Kontaktwinkelmessung (KW) bestimmt.

Die mechanische Güte einer Klebung lässt sich allerdings nur durch zerstörende Tests bewerten. Zur Berücksichtigung verschiedener Belastungsmodi wurden daher zwei verschiedene Prüfkörper (Zugscherversuch und Kopfzugversuch) verwendet, um den Einfluss der unterschiedlich modifizierten Oberflächeneigenschaften auf die Klebfestigkeit zu erfassen. Aufgrund der Anforderungen an Steifigkeit und Festigkeit, sind für strukturelle Klebungen innerhalb der Luftfahrt derzeit nur die Epoxidharzklebstoffe relevant. Daher wird als Klebstoff ein luftfahrtzugelassener Epoxidharzklebstoff verwendet.

Um anschließend die Auswirkungen der durch Behandlung modifizierten Oberflächenbeschaffenheit auf den Haftungsaufbau (Adhäsionsmechanismus) im Detail zu verstehen, wurden die Vorbehandlungsprozesse gezielt variiert. Dies erfolgte sowohl durch die Variation der Prozessgase während der VUV Behandlung (Argon, Stickstoff) als auch durch nachträgliches Spülen der Proben mit verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, Wasser). Um abschließend eine möglichst allgemeingültige Modellvorstellung zu den Eigenschaften einer gut klebbaren Oberfläche sowie des Wechselwirkungsmechanismus abzuleiten, ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf weitere Polymere Voraussetzung. Die Übertragbarkeit wurde daher neben weiteren Thermoplasten (Polyetherimid, Polyethersulfon) auch für Duroplaste (RTM6 und 8552) überprüft.

2

Kapitel 2.

Stand der Technik und Forschung

Ein Problem bei strukturellen Klebungen stellt die Anbindung zwischen dem Klebstoff und der Oberfläche dar, was zu einem adhäsiven Versagen der Klebung führen kann. Die adhäsive Festigkeit wird daher hauptsächlich durch die Oberflächeneigenschaften des Substrats sowie die Anhaftung des Klebstoffes bestimmt. Die Oberflächeneigenschaften können bei PEEK, bedingt durch Herstellungs- und Weiterverarbeitungsprozesse sowie insbesondere durch Vorbehandlungsverfahren, stark variieren. Zur qualitativen Bewertung der Klebfestigkeit sind neben der Geometrie und der Belastungsart der geklebten Prüfkörper, die Werkstoffeigenschaften der Substrate entscheidend. Eine gute Kenntnis des Substratmaterials hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften ist daher grundlegende Voraussetzung zur Bewertung der Klebung.

2.1. Technische Polymere

2.1.1. Übersicht verwendeter Polymere

Polymere sind organische Werkstoffe aus Makromolekülen mit einer Grundstruktur überwiegend basierend auf Kohlenwasserstoffen. Die chemische Reaktion der Monomere zu Makromolekülen kann entweder durch Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation erfolgen. Die Molekülstruktur von Polymeren ist ketten- oder netzartig und legt die Haupteigenschaften des Polymeres fest. In Tabelle 2.1 sind die Molekülstrukturen der für diese Arbeit relevanten Polymere schematisch dargestellt.

Die Makromoleküle von Duroplasten entstehen durch eine irreversible, exotherme Reaktion aus funktionellen Monomeren (Harz und Härter). Diese Reaktion wird als Vernetzung bzw. Aushärtung bezeichnet und bedarf einer Aktivierungsenergie, welche in Form von Wärme, Strahlung oder Katalysatoren aufgebracht werden kann. Die Aushärtung führt zu einem räumlichen, engmaschigen Netz. Durch diese Struktur aus starken kovalenten Primärbindungen verhalten sich Duroplaste unterhalb der Glasübergangstemperatur eher spröde, mit geringer Kriechneigung und Duktilität. Sie besitzen eine sehr gute thermische sowie chemische Beständigkeit. [Ehr11; Nen06; Eli01a]

Epoxidharze sind in der Luftfahrtindustrie die meist verwendeten Matrixsysteme. Sie gehören zu den Polyadditions-Duroplasten. Ein Epoxidharz kann einsatzbedingt neben Harz und

Härter noch weitere optionale Bestandteile wie z.B. Zähmodifikatoren enthalten. Zähmodifikatoren sind Additive, um schadenstolerantere und duktilere Werkstoffe zu erhalten. Innerhalb der Luftfahrt werden hierfür meist Hochleistungsthermoplaste wie Polyetherimid (PEI) oder Polyethersulfon (PES) verwendet. [Ehr11; Nen06; Eli01a; Hab09]

Tabelle 2.1.: Schematische Darstellung der Molekülstruktur von Duroplasten und Thermoplasten. In Anlehnung an [Sch07; Nei04].

Thermoplaste		Duroplaste
		
amorph Kettenmoleküle	teilkristallin Kettenmoleküle	Raumnetzwerkstrukturen

Thermoplaste bestehen aus linearen oder verzweigten Makromolekülen, die räumlich nicht miteinander vernetzt sind. Neben einer räumlichen Verschlaufung der Moleküle, welche wie eine Verklammerung wirkt, herrschen bei den Thermoplasten sekundäre Bindungskräfte (Van der Waals-Kräfte) zwischen den Ketten vor. Die so gebundenen Ketten lassen sich durch äußere Krafteinwirkung gegeneinander bewegen. Daher besitzen Thermoplaste eher ein duktileres Materialverhalten mit hohen Bruchdehnungen.

Bei teilkristallinen Thermoplasten entstehen durch die Kristallisation, Faltenmizellen oder Lamellen aus gefalteten Molekülketten, wie in Tabelle 2.1 schematisch dargestellt ist. Die Übergänge und Zwischenbereiche innerhalb kristalliner Strukturen sind amorph (ungeordnet). Kristalline Lamellen können sich an der Oberfläche auch zu Überstrukturen anordnen, den sogenannten Sphärolithen (Säulenstrukturen), deren Durchmesser mehrere μm betragen können. [Nei04; Eli01b; EHE08]

Der Kristallisationsgrad hat entscheidenden Einfluss auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften. Im Trend weisen teilkristalline Thermoplaste im Vergleich zu amorphen, höhere Steifigkeiten auf und sind beständiger gegen Chemikalien, Temperatur, Feuchtigkeitsaufnahme (Quellung) sowie Thermooxidation. Der Kristallisationsgrad wird hauptsächlich durch das mittlere Molekulargewicht und die Erstarrungsgeschwindigkeit bestimmt. Somit ist herstellungsbedingt der Kristallisationsgrad eines Bauteils nicht konstant über den Querschnitt. Die Abkühlung des Bauteils erfolgt meist von außen über das formgebende Werkzeug. Somit steht der Oberfläche bzw. den außenliegenden Bereichen weniger Zeit zur Kristallisation zur Ver-

fügung und der Kristallisationsgrad ist im Kern höher als an der Oberfläche. [Nei04; Eli01a; EHE08]

Thermoplaste zeigen bei mechanischer Beanspruchung ein stark ausgeprägtes viskoelastisches und plastisches Verhalten. Dies hat zur Folge, dass mechanische Werkstoffkenngrößen nicht nur von der Beanspruchungsart, sondern auch von der Beanspruchungszeit, -geschwindigkeit und der Temperatur abhängen. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g spricht man vom energieelastischen Verhalten, welches meist durch eine höhere Sprödigkeit gekennzeichnet ist. Oberhalb von T_g werden die sekundären Bindungskräfte zwischen den Molekülketten durch Brown'sche Molekularbewegung geschwächt. Bei Verformung stellen sich neue Ordnungszustände ein, sodass ein entropieelastisches (weich-, zähelastisches) Verhalten vorliegt. Dabei verliert der Thermoplast drastisch an Festigkeit und Steifigkeit. Teilkristalline Thermoplaste besitzen eine klar definierte Schmelztemperatur. Ab der Schmelztemperatur sind die kristallinen Bereiche vollständig aufgelöst und der Thermoplast beginnt zu fließen. [Nei04; EHE08]

Die Klassifizierung der Thermoplaste kann über den Temperatureinsatzbereich erfolgen. Abbildung 2.1 zeigt technisch relevante Thermoplaste, geordnet nach ihrer Einsatztemperatur und Morphologie [Nei04; Eli01a; EHE08].

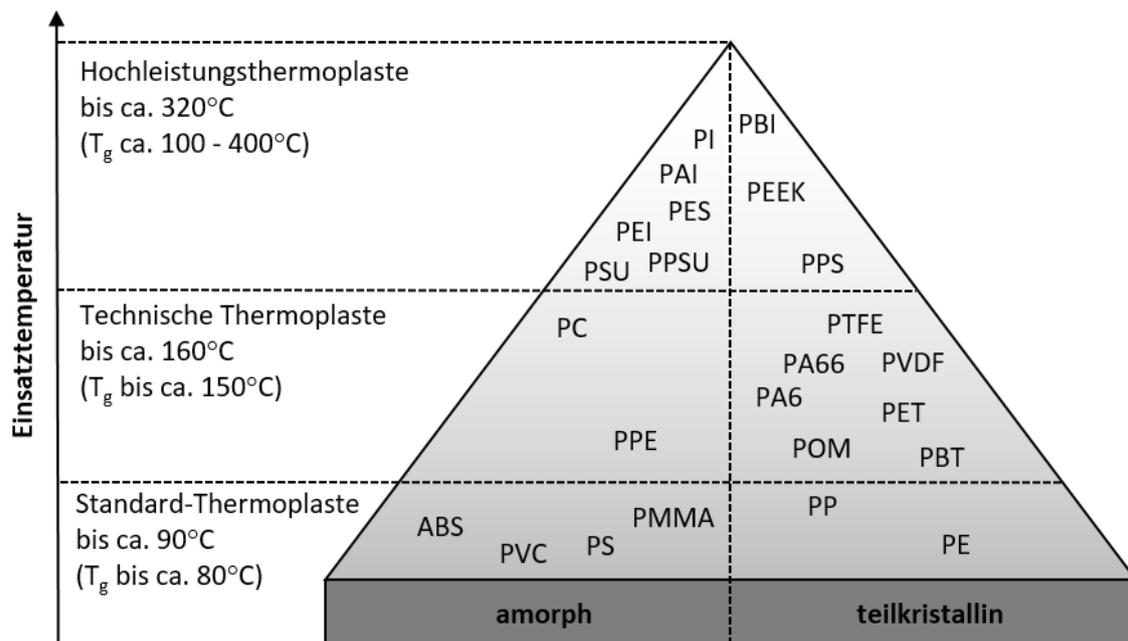


Abbildung 2.1.: Klassifikation der Thermoplaste unterteilt nach Morphologie und Temperatureinsatzbereich. In Anlehnung an [Kai+15]. Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis angegeben.

Für die hohen Materialanforderungen der Luftfahrtindustrie in Bezug auf Festigkeit, Steifigkeit, chemische und thermische Beständigkeit, kommen meist nur die höherpreisigen Hochleistungs-

thermoplaste mit hoher T_g in Frage. Durch die hohe Temperaturbeständigkeit sind aber auch Prozesse zur Halbzeugherstellung (Platten, Folien, Organobleche) oder Prozesse zur nachträglichen Umformung der Halbzeuge energieintensiv. Neben den meist höheren Materialkosten neigen zudem Thermoplaste gegenüber den eng vernetzten Duroplasten stärker zum Kriechen. Dennoch besitzen Thermoplaste gegenüber den Duroplasten auch entscheidende Vorteile. Da keine Aushärtung aus niedermolekularen Komponenten (Harz, Härter) erfolgen muss, können sie deutlich schneller verarbeitet werden, sind weniger gesundheitsschädlich und bei Raumtemperatur lagerfähig. Aufgrund ihrer Molekularstruktur sind sie zudem thermisch umformbar und deutlich leichter zu recyceln. Dies ist insbesondere bei hybriden Werkstoffen wie Faserverbundwerkstoffen (FVK) von Interesse. Ein weiterer Vorteil thermoplastischer FVK im Vergleich zu den duroplastischen ist das duktilere Matrixverhalten, welches sich bei Organoblechen insbesondere durch eine geringere Schadensausbreitung in Form von Delaminationen nach beispielsweise Schlagbelastung („Impact“) zeigt. [Nei04; Eli01b; EHE08]

Das in dieser Arbeit verwendete Polyetheretherketon (PEEK) ist eine spezielle Form der Polyaryl-ether-ketone (PAEKs). Industriell werden eine ganze Reihe von Polyaryletherketonen hergestellt. Die einzelnen Typen z.B. PEK, PEEK, PEKK, PEEKK, usw. werden durch die Reihenfolge der Ether (E) und Ketone (K) in der Wiederholeinheit benannt. Polyetheretherketon PEEK wird durch Umsetzen des Dielektrikumsalzes des Hydrochinons (1,4-Dihydroxybenzols) mit 4,4'-Difluorbenzochinon in Diphenylsulfon (polares Lösungsmittel) nahe dem Schmelzpunkt bei ca. 330 °C (nukleophile aromatische Substitution) hergestellt. [Eli01b; Att+81; RS82] Victrex PEEK wurde 1982 vom ICI unter Verwendung dieser Methode erstmals kommerzialisiert [Bel+87].

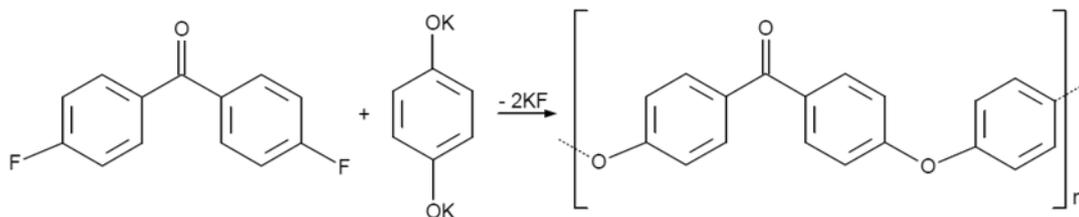


Abbildung 2.2.: Nucleophile aromatische Substitution von Polyetheretherketon [Eli01b].

PEEK ist ein teilkristalliner Hochleistungsthermoplast mit hervorragenden mechanischen und thermischen Eigenschaften und wird mittlerweile industrieübergreifend (Luftfahrt, Raumfahrt, Automobilbereich und Medizin) für Anwendungen mit hohen Materialanforderungen verwendet [Pla03]. Basierend auf Messungen zum Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Blundell und Osborn lässt sich feststellen, dass die Erstarrungsmorphologie spärolitisch ist [BO83].

Handelsübliches teilkristallines PEEK weist einen Kristallinitätsgrad von ca. 33 % auf. Auch eine „amorphe“ Ausführung von PEEK mit ca. 16 % Kristallinitätsgrad ist möglich [Eli01b]. Bei einem Kristallinitätsgrad von ca. 33 % weist PEEK einen E-Modul von ca. 3200 MPa, eine

Streckgrenze von ca. 90 MPa, eine Zugfestigkeit von ca. 130 MPa, eine Glasübergangstemperatur von ca. 145 °C sowie eine Schmelztemperatur von ca. 364 °C auf [Pla03; LIT16b].

PEEK ist im hohen Maße hydrolysebeständig und zeigt eine hohe Beständigkeit gegen chemischen und biochemischen Abbau [Hab09; Kun19]. Freie Halogene und Ozon hingegen können den Kunststoff bis zur völligen Zersetzung abbauen. Deshalb ist PEEK in Gegenwart von Sauerstoff gegenüber UV-Strahlung nur bedingt beständig [Eli01b]. Dies ist für eine Luftfahrtindustrie allerdings nachteilig. Durch die erhöhte Strahlenbelastung im Flugbetrieb müssen daher Schutzmaßnahmen, in Form von UV-Strahlung abschirmenden Schichten (z.B. Lackierung), getroffen werden.

Wie in der Einleitung angesprochen, werden zusätzlich zu PEEK ausgewählte Versuche mit weiteren luftfahrtrelevanten Thermoplasten wie Polyetherimid und Polyethersulfon durchgeführt. Der amorphe Hochleistungsthermoplast Polyetherimid (PEI) gehört zu den Polyimiden und weist hervorragende thermische wie mechanische Eigenschaften auf. Es werden von vielen Firmen Typen mit unterschiedlichen Handelsnamen angeboten wie z.B. KaptonTM SP1, TorlonTM4000T oder UltemTM1000. Im Rahmen dieser Arbeit wird für ausgewählte Versuche das PEI „UltemTM1000“ verwendet. Die Strukturformel ist in Abbildung 2.3 (a) dargestellt. PEI besitzt einen E-Modul von ca. 3000 MPa sowie eine Zugfestigkeit von ca. 65 MPa und eine Bruchfestigkeit von ca. 105 MPa. Die Glasübergangstemperatur liegt bei ca. 220 °C. PEI weist eine gute chemische sowie hydrolytische Beständigkeit auf und ist sehr beständig gegenüber UV Strahlung. [Eli01b]

Aromatisches Polyethersulfon (PES) gehört zu der Gruppe der Polyarylsulfone und besitzt als amorpher Hochleistungsthermoplast eine Glasübergangstemperatur von ca. 230 °C, einen E-Modul von ca. 2400 MPa und eine Zugfestigkeit von ca. 85 MPa. Polyethersulfon ist thermisch und hydrolytisch stabil, allerdings tritt in organischen Lösungsmitteln (DMF¹, DMSO²) Spannungsrissbildung auf. Gut beständig ist PES in wässrigen Lösungen von Mineralsäuren, Alkalien und Salzen. Hauptsächlich wegen der Sulfongruppen ist PES bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit Wellenlängen $\lambda < 320$ nm nur bedingt beständig. [Eli01b]

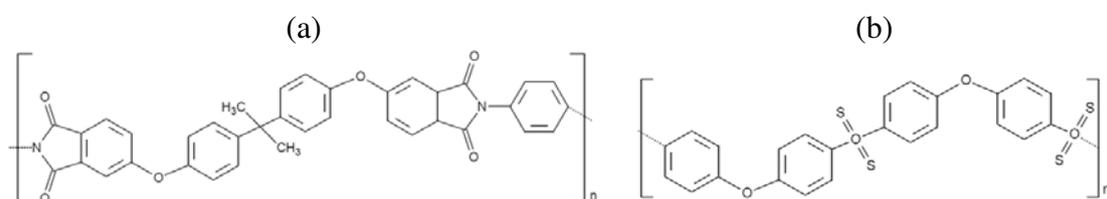


Abbildung 2.3.: Strukturformel der Wiederholeinheit von (a) Polyetherimid (Ultem1000) und (b) Polyethersulfon (PES)

¹Dimethylformamid

²Dimethylsulfoxid

2.1.2. Thermoplastverarbeitung – Folienherstellung

Zur Weiterverarbeitung werden Thermoplaste nach der Synthese meist zerkleinert oder granuliert. Beim Urformen wird das Material aus dem getrockneten formlosen Zustand als Granulat oder Pulver in ein geformtes Teil wie beispielsweise eine Folienbahn oder Platte überführt. Das Umformen bezeichnet die Veränderung einer bereits vorhandenen Form ohne Massenänderung. Verfahren hierfür sind das Thermoformen, das Schlauchformen oder das Falten. [Nen06]

Gänge Urformverfahren zur Herstellung von Folien sind das Gießen, Extrudieren, Kalandrieren, Spritzgießen und Blasformen. Bei dem Verfahren Foliengießen werden dem Ausgangsmaterial Lösungsmittel beigesetzt, welche später wieder verdampfen. Werden für die Verarbeitung keine Lösungsmittel eingesetzt, kommt die thermoplastische Verarbeitung zum Tragen. Hierzu zählen die Verfahren Kalandrieren und Extrudieren. [Nen06; Eli03]

Zur Herstellung von extrudierten Folien werden Extruder mit den entsprechenden, formgebenden Werkzeugen ausgestattet. Bei der Verwendung einer Flachdüse handelt es sich um Flachfolienextrusion und unter der Verwendung einer Ringdüse um Blasfolienextrusion. Dies kann auch in Coextrusion erfolgen, der gleichzeitigen Verarbeitung von mehreren Kunststoffsorten zu einer Mehrschichtfolie. [Nen06]

Bei den in dieser Arbeit verwendeten PEEK Folien handelt es sich um extrudierte Flachfolien. Die Flachextrusion ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Hier wird der Thermoplast im Extruder (a) aufgeschmolzen und durch einen Filter (b) zur formgebenden Breitschlitzdüse (c) geführt. Mit Hilfe einer Luftbürste (d) wird die Folienbahn auf die Kühlwalze (e) angelegt. Von dort läuft die Folie durch eine Dickenkontrolle (f) bis zur Aufwicklung (g).

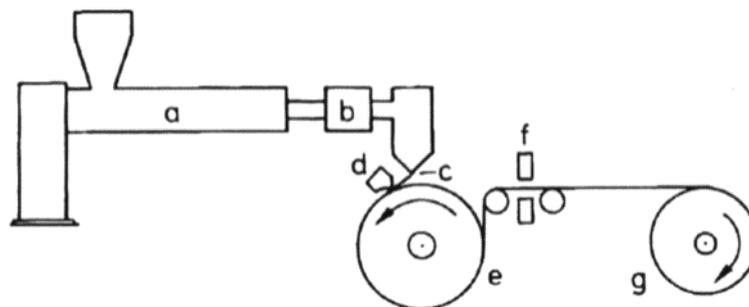


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Flachfolienextrusion [Nen06].

Die Formen und Walzen müssen mit sogenanntem „äußeren Gleitmitteln“ oder Trennmitteln benetzt sein, um Reibung zwischen dem Polymer und dem Fließkanal zu minimieren. Diese sind mit dem Basispolymer wenig verträglich, sodass sie nicht in dieses eindiffundieren, sondern überwiegend an der Grenzfläche zwischen Polymer und Werkzeug verbleiben. Meist werden

unpolare Substanzen verwendet wie höhere Fettsäuren, gehärtete Fette oder Esther. Diese können auf der Polymeroberfläche als haftungsmindernde Kontamination zurückbleiben und müssen vor dem Klebprozess durch entsprechende Reinigung oder Vorbehandlung entfernt werden. [EHE08; Eli03; Nen06]

2.2. Strukturelles Kleben von Polymeren

Kleben ist neben dem Schweißen und Löten als stoffschlüssige Fügemethode bekannt [Ras12]. Gleiche oder unterschiedliche Materialien (Fügepartner) werden mithilfe einer nichtmetallischen Substanz (Klebstoff) durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) miteinander verbunden. Lasten werden so von dem einen Fügepartner über den Klebstoff als Kraftvermittler auf den anderen übertragen. [Bro+09; Deu04]

Technisch relevante Klebstoffe werden meist in nicht-aushärtende (drucksensitive) sowie physikalisch und chemisch härtende Klebstoffe unterteilt [Ras12; MR09]. Die mechanischen Eigenschaften eines Klebstoffes werden maßgeblich durch die Art und den Grad der Vernetzung sowie durch beigemengte Additive bestimmt. Ein struktureller Klebstoff ist ein Klebstoff, welcher erhebliche Lasten aufnehmen kann und verantwortlich für die Festigkeit und Steifigkeit des geklebten Verbundes ist [ACW97]. Aufgrund ihrer hohen Festigkeit stellen Epoxidharzklebstoffe (EP) den wichtigsten Vertreter der Luftfahrtklebstoffe dar. EP Klebstoffe bestehen meist aus zwei Komponenten, einem Harz mit Epoxidgruppen und einem Härter, welcher häufig Amin-Gruppen aufweist. Bei der Polyadditionsreaktion beider Komponenten bildet sich dann ein quervernetztes Duroplast [Eli01b]. Bei kohäsivem Versagen liegt die Zugfestigkeit typischerweise im Bereich von ca. 50-80 MPa [Bro+09], die Zugscherfestigkeit bei ca. 20-35 MPa und der nach DIN EN 1464 definierte Schälwiderstand bei ca. 20-100 N/25mm [Sch19; Hen13a; Hen13b; Deu10].

Häufig genannte Nachteile wie signifikantes Kriechen im Temperatureinsatzbereich von ca. -50 °C bis +80 °C treten bei der Verwendung von EP Klebstoffen nicht auf. Die Alterung des EP Klebstoffes sowie die geringe Schälfestigkeit von Klebverbindungen bleiben allerdings als Nachteile bestehen. Auch ist die Vorbereitung und Vorbehandlung der Fügeteileoberflächen sowie der Einsatz von Hilfsvorrichtungen zum Kleben oft aufwändig. Das Kleben bietet dennoch eine Vielzahl an Vorteilen, insbesondere ein hohes Maß an Designflexibilität. Im Hinblick auf die Luftfahrt stellt das Kleben eine Fügemethode mit hohem Gewichtseinsparungspotential dar. Im Gegensatz zum Nieten oder Bolzen ermöglicht das Kleben eine gleichmäßigere Spannungsverteilung und erlaubt neben der Einsparung der Verbindungselemente, zusätzliche Gewichtseinsparung durch die Ausführung dünnerer Wandstärken. Bei dem strukturellen Kleben von FVK führen im Vergleich zu beispielsweise metallischen Strukturen, die ähnlichen Temperaturendeckungskoeffizienten sowie Materialsteifigkeiten von Klebstoff und Matrix zu weiteren Spannungsreduktionen innerhalb der Fügezone. [Hab09; Sch07]

Bei thermoplastisch verstärktem FVK bewirkt das Kleben bei niedrigen Füge­temperat­uren unterhalb von T_g eine Minimierung der thermisch induzierten Spannungsgradienten im Füge­bereich. Hohe Füge­temperat­uren wie sie beim Schweißen oder Löten auftreten, können die Füge­teile thermisch degradieren, die Faser-Matrix-Anbindung durch z.B. hohe Temperaturdehnung schwächen und Eigenspannungen in der Fügezone hervorrufen. [Fah06]

Die notwendige Kraftübertragung (Wechselwirkung) zwischen Klebstoff und Fügepartner findet an der Oberfläche des zu klebenden Bauteils statt. Durch eine entsprechende Vorbehandlung kann eine gut klebbare Oberfläche erzeugt werden, um verfrühtes Versagen der Grenzfläche (adhäsives Versagen) zu vermeiden. Aus diesem Grund soll die Adhäsion näher betrachtet werden.

2.2.1. Modellvorstellungen zu Adhäsionsmechanismen

Adhäsionskräfte sind Wechselwirkungskräfte auf atomarer und molekularer Ebene. Diese Kräfte können nur wirksam werden, wenn sich die Oberflächen der Körper (Grenzflächen) entsprechend nahekommen. In einem geklebten Verbund kann dies mithilfe eines flüssigen Klebstoffes umgesetzt werden, welcher die Oberfläche ausreichend gut benetzt. Die Adhäsionskräfte zwischen Klebstoff und Füge­teiloberfläche können sich aus primären und sekundären Bindungs­kräften zusammensetzen. Die verschiedenen Bindungs­arten mit ihren jeweiligen Bindungs­energien und Reichweiten sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2.: Physikalische Wechselwirkungskräfte an Grenzflächen nach [Isr11; BK83; Bro+09].

	Bindungsart	Bindungsenergie [kJ/mol]	Reichweite [nm]
Hauptvalenz­bindungen	Ionische Bindungen	600 - 1000	0,1 - 0,2
	Kovalente Bindungen	60 - 700	
Nebenvalenz­bindungen	Disperse Wechselwirkungen (London)	0,1 - 40	0,3 - 0,5
	Permanente Dipole (Keesom)	< 20	
	Induzierte Dipole (Debye)	< 2	0,3 - 0,5
	Wasserstoffbrückenbindungen	< 50	

Aufgrund der vielen Kombinationsmöglichkeiten von Substratmaterial (Metalle, Polymere, etc.), Klebstoff (Epoxid, Polyurethan, usw.) und Oberflächenvorbehandlungsprozess (mechanische, chemische, physikalische Verfahren) existiert eine Vielzahl an „Oberflächen“. Diese Oberflächen weisen, im Sinne von hohen Klebfestigkeiten, unterschiedlichste Oberflächeneigenschaften hinsichtlich der Topografie, der Chemie und der Benetzbarkeit auf. Somit gibt es derzeit keine gesicherte Vorstellung, in welchen Anteilen die verschiedenen Bindungsarten am Wechselwirkungsmechanismus zum Adhäsionsaufbau auftreten. Im Sinne der Van der Waals'schen

Wechselwirkungskräfte kann davon ausgegangen werden, dass die allgegenwärtigen London'schen Kräfte wirken, wenn Klebstoff und Füge­teil in engem Kontakt stehen. Eine eindeutige, experimentell nachweisbare Wirkung der einzelnen Bindungskräfte existiert allerdings nicht. Daher existiert eine Vielzahl an Modellvorstellungen zum Adhäsionsmechanismus, welche das Verhalten einer Klebung an der Grenzfläche jeweils nur unvollständig beschreiben. Abbildung 2.5 zeigt die wichtigsten Adhäsionsmodelle im Überblick.

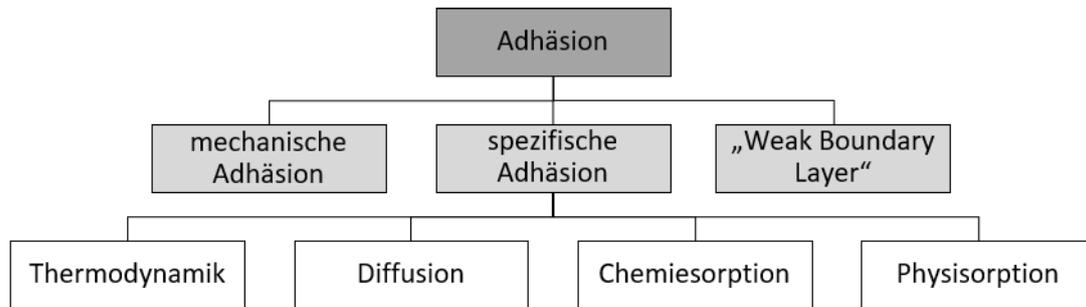


Abbildung 2.5.: Überblick der wichtigsten Adhäsionsmodelle.

Bei der mechanischen Adhäsion handelt es sich um eine Verklammerung der aus der flüssigen Phase erstarrten Klebschicht mit der rauen Oberflächenstruktur wie z.B. Poren oder Hinterschnitte. Letztere können auf Polymeren beispielsweise durch mechanische Vorbehandlungsverfahren wie z.B. Strahlen oder Schleifen oder durch den Abdruck eines Abreißgewebes sowie rauen Walzen erzeugt werden. Voraussetzung für die Wirksamkeit ist eine gute Benetzung der Oberfläche durch den Klebstoff. Ist diese unvollständig können z.B. ungefüllte Hohlräume der rauen Oberflächenstruktur Spannungskonzentrationen hervorrufen und die Klebung schwächen [GL95]. Adhäsion findet aber nachweislich auch auf mikroskopisch glatten Oberflächen statt. Dieses Modell ist somit nicht in der Lage Adhäsion vollständig zu beschreiben. [BK83; dÖA11]

Unter dem Begriff der spezifischen Adhäsion werden sowohl die auf physikalischen und chemischen Wechselwirkungen, als auch auf thermodynamischer Betrachtung beruhenden Adhäsionsmodelle zusammengefasst.

Die thermodynamische Betrachtung beschreibt die Adhäsion in Form von Arbeit, welche verrichtet werden muss, um zwei unterschiedliche Medien voneinander zu trennen. Bei dieser Trennung zweier Medien wird Energie freigesetzt und zwei neue Grenzflächen geschaffen. Rein energetisch betrachtet, ist demnach die Adhäsionsarbeit größer, je größer die Anziehung durch physikalische Wechselwirkung von zwei Grenzflächen ist. Die thermodynamische Betrachtung findet auch Verwendung zur Beschreibung von Be- und Entnetzungs Vorgängen einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit. Sie ist die Grundlage von Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie unter bestimmten Annahmen (vgl. Kapitel 2.2.2). [Isr11; You05; Fow64a; Fow64b; Zis63]

Adhäsion kann durch Diffusion von Molekülen aus der Grenzfläche des einen Partners in den anderen stattfinden. Der Transport beruht auf dem Prinzip der Molekulardurchdringung über die Brown'sche Molekularbewegung. Damit sich die Moleküle von Fügepartnern und Klebstoff gegenseitig durchdringen ist die Beweglichkeit der Makromoleküle von mindestens einem der beteiligten Fügepartner notwendig. Zudem muss auch der andere Fügepartner genügend Raum in seiner molekularen Struktur aufweisen oder ebenfalls aus mobilen Molekülen bestehen [Voj63]. Die Beweglichkeit der Moleküle kann beispielsweise durch erhöhte Temperatur geschaffen werden. Gerade bei Thermoplasten mit amorphen Strukturen kann so, auch unterhalb T_g , prinzipiell Diffusion stattfinden. Für Epoxidharze mit einer engmaschigen Vernetzung ist die Diffusion durch den Vernetzungsgrad begrenzt. [Nik05; Hay04]

Die grundlegende Annahme bei der Adsorption ist, dass wann immer zwei Materialien auf molekularer Ebene in Kontakt kommen, Adhäsionskräfte wirken. Die physikalische Adsorption oder auch Physisorption genannt, beschreibt die intermolekulare Wechselwirkung beruhend auf Van-der-Waals-Kräften. Eine gute Benetzung der Oberfläche durch den Klebstoff wird dabei als notwendige Voraussetzung für gute Adhäsion genannt. Der Klebstoff muss der Oberfläche nahe genug kommen (<1 nm vgl. Tabelle 2.2), damit Wechselwirkung stattfinden kann. Im Fall der Chemisorption sind die Materialien über chemische Primärbindungen verbunden. Dazu können auch Wasserstoffbrückenbindungen, Säure-Base-Verbindungen und ionische Dipole beitragen. Kovalente- oder Ionenbindungen setzen allerdings freie, reaktive Stellen als Bindungspartner voraus. Prinzipiell können diese reaktiven Stellen auf Polymeroberflächen durch physikalische oder chemische Vorbehandlung erzeugt werden, oder bei Epoxidharzen durch nicht vollständige Aushärtung vorhanden sein. [Isr11; Zal+10; ACW97]

Die Vorstellung der „geschwächten Grenzschicht“ („Weak Boundary Layer“) in Bezug auf Adhäsion beruht auf der Annahme, dass ein Versagen der Klebung, im Volumen einer 3-dimensionalen Grenzschicht (bis mm Dicke) stattfindet [Bik67]. Alle mechanischen Eigenschaften der Strukturklebung werden dann auf das „Strukturverhalten“ der Grenzschicht, als schwächstes Glied in der Kette der Strukturfestigkeit, zurückgeführt. Eine „schwache Grenzschicht“ kann durch Migration von thermodynamisch instabilen Additiven oder niedermolekularen Klebstoffanteilen während des Klebevorgangs zustande kommen oder (zusätzlich) aus Kontaminationen wie z.B. Schmierstoffen, adsorbierten Wasser, Oxiden oder trennenden Verarbeitungshilfsstoffen bestehen. Eine Reinigung und entsprechende Oberflächenvorbehandlung ist demnach zwingende Voraussetzung für gute Adhäsion. Eine ideale Säuberung ist theoretisch nur im Ultrahochvakuum möglich [WRH11]. Somit existiert dieser Theorie nach praktisch immer eine geschwächte Grenzschicht, deren Dicke stark schwanken kann.

Die adhäsive Festigkeit zwischen Klebstoff und Substrat wird wesentlich von den Oberflächeneigenschaften bestimmt. Deren Erfassung und Charakterisierung stellt daher eine grundlegende Voraussetzung zur Beschreibung adhäsiver Wechselwirkungen dar.

2.2.2. Verfahren zur Messung von Oberflächeneigenschaften

Die Anforderung an die Analytik zur Erfassung von Oberflächeneigenschaften liegt in der zu betrachtenden Dimension, da Wechselwirkungen zwischen Fügepart und Klebstoff auf molekularer bzw. atomarer Ebene stattfinden. Für die Charakterisierung von Polymeroberflächen stehen eine Vielzahl an oberflächenanalytischen Verfahren zu Verfügung, welche allerdings den geforderten Maßstab derzeit nicht abbilden können. Im Hinblick auf die Oberflächensensitivität sind in Tabelle 2.3 die wichtigsten Verfahren zusammengefasst. Abgesehen von der Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder der Kontaktwinkelmessung (KW), basieren oberflächenanalytische Verfahren häufig auf dem Prinzip einer physikalischen Anregung des Materials und der Detektion der dabei entstandenen Emissionen. Je nach Verfahren und Probenmaterial dringt die zur Anregung verwendete Energie, z.B. in Form von Strahlung oder als Materiewelle (Elektronen), unterschiedlich tief in das Material ein. Die detektierten Emissionen (z.B. Sekundärelektronen, -ionen) stammen also nicht von der Oberfläche, sondern aus einem oberflächennahen Volumen. Somit ergibt sich für jedes Messverfahren sowohl eine laterale Auflösung, als auch eine Tiefenauflösung.

Um nun spezifische Oberflächenanalysen durchzuführen, ist neben der Kombination verschiedener Messverfahren sowohl die Berücksichtigung der Oberflächensensitivität als auch die laterale Auflösung der Verfahren von hoher Bedeutung.

Tabelle 2.3.: Analytische Messverfahren zur Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften.
*nach Herstellerangaben: [CSS13; Oxf14; CM92; Key13; Bri98; Krü16a; Zei07]

Verfahren	gemessene Eigenschaft	laterale Auflösung*	Tiefenauflösung*
CLSM	Topografie (3D)	nm - μm	nm - μm
REM	Topografie/ Morphologie (2D)	nm	nm
AFM	Topografie/ Morphologie (3D)	nm	nm
XPS	Chemie - Spektroskopie	μm - mm	nm
IR/ FTIR	Chemie - Spektroskopie	μm - mm	μm
SIMS	Chemie - Massenspektroskopie	μm	nm
KW	Oberflächenenergie/ Benetzung	mm	nm

Die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften lässt sich im Rahmen dieser Arbeit in drei Gruppen unterteilen:

- Oberflächentopografie – in Bezug auf die Welligkeit, Rauigkeit und Morphologie in verschiedenen Maßstäben (μm , sub- μm , nm bis molekular)
- Oberflächenchemie – in Bezug auf die chemische Zusammensetzung
- Oberflächenenergie – in Bezug auf das Benetzungsverhalten

Die Benetzung einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit wird dabei sowohl von der Chemie als auch der Topografie beeinflusst und kann als makroskopische Größe durch die Kontaktwinkelmessungen (KW) unter bestimmten Voraussetzungen ermittelt werden [You05; Wen36]. Die laterale Auflösung der Kontaktwinkelmessung wird durch die Menge der applizierten Testflüssigkeit begrenzt und liegt typischerweise im mm Bereich. Die Kontaktwinkelmessung mit kleineren Tropfen im μm Bereich ist möglich, aber durch das schnelle Verdampfen der Flüssigkeit an Luft sehr aufwändig [Krü16a].

Aufgrund der hohen Anforderung an die Oberflächensensitivität eignet sich für die Charakterisierung der Oberflächenchemie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Andere spektroskopische Verfahren wie die Fourier-Transformierte-Infrarotspektroskopie (IR/ FTIR) weisen zu große Eindringtiefen auf [CSS13]. Massenspektroskopische Verfahren wie das oberflächensensitive Verfahren „Sekundärionen-Massenspektroskopie“ (SIMS) haben durch die Fragmentierung der aus der Oberfläche ausgelösten Moleküle den Nachteil, dass eine Bestimmung der Spezies sehr komplex und teilweise nicht sicher möglich ist. Insbesondere nach physikalischen Vorbehandlungsverfahren wie z.B. mittels Plasma können eine Vielzahl an unterschiedlichen Molekülen und chemisch veränderten Polymerfragmenten entstehen.

Für Untersuchungen der Topografie eignen sich bei Rauigkeiten im μm Maßstab (z.B. nach mechanischer Vorbehandlung) das konfokale Laserrastermikroskop (CLSM) und für Maßstäbe im sub- μm bis nm Bereich das Rasterkraftmikroskop (AFM). Beide Verfahren liefern eine Höheninformation und lassen eine quantitative Erfassung der Topografie bzw. Rauigkeit zu.

Konfokale Laserrastermikroskopie (CLSM)

Bei konventionellen optischen Mikroskopen werden die Oberfläche und damit alle erfassten Bildpunkte gleichzeitig ausgeleuchtet. Bei dem konfokalen Laserrastermikroskop wird die Probe dagegen punktwise oder zeilenweise durch eine konfokale Blende (Lochblende) abgerastert und die Fokusebene nachgefahren. Durch die Lochblende wird nur Licht aus dem scharf abgebildeten Bereich (Fokusebene) zum Photodetektor geleitet und das Streulicht aus den unscharfen Ebenen ist abgeschwächt. Für eine starke Fokussierung wird kohärentes Licht (Laserstrahlung) eingesetzt. Durch das Verschieben der Fokusebene und der Signalüberlagerung (Interferenz) lassen sich dann mikroskopische Aufnahmen mit hoher Tiefenschärfe bzw. Höheninformation im μm -Bereich erzeugen [Wil+10; Paw06]. Die Auflösung der Höheninformation ist dabei stark vom Hersteller abhängig, kann aber mit im oberen nm bis in den einstelligen μm Bereich angenommen werden [Key13]. Eine höhere laterale Auflösung ohne den Verlust der Höheninformation kann mit dem Rasterkraftmikroskop umgesetzt werden.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie eignet sich zur Untersuchung von Oberflächentopografien und Oberflächenkräften bei einer lateralen Auflösung im sub- μm Bereich. Der Aufbau ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Die Oberfläche wird mit Hilfe einer auf einem Federbalken (Canteliver) angebrachten sehr kleinen Spitze (meist 5-7 nm Spitzenradius) abgerastert. Durch die Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche wird diese ausgelenkt (Abstoßung und Anziehung). Diese Auslenkung wird am Canteliver durch dessen Durchbiegung mittels eines reflektierenden Laserstrahls gemessen.

Der Canteliver kann zum Abrastern der Oberfläche durch einen Manipulator verschoben oder durch das integrierte Piezoelement in Schwingung versetzt werden. Grundlegend wird bei den Messmodi zwischen dem Kontakt-Modus, Nicht-Kontakt-Modus und Intermittierender Modus (Tapping Mode) unterschieden [Rub02; Di 94].

Für die Topografiemessungen bei Polymeren wird meist der Tapping Mode verwendet, da die Kräfte auf Oberfläche und Tastspitze geringer sind als im Kontakt-Modus [JA06]. Die Spitze wird dabei in Schwingung nahe ihrer Eigenschwingung versetzt und über die Probe bewegt. Durch die anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche werden Amplitude, Eigenfrequenz und Phasenwinkel der schwingenden Spitze verändert und erfasst [Wie12; Rub02]. Das Höhenbild wird durch die Längenänderung des X-Y-Z Piezoröhrchens am Probenträger aufgezeichnet. Die eingehende Piezospaltung ist dabei proportional zur Längenänderung. Kleine Radien bei Kanten, Senken und Erhebungen sind nicht darstellbar, wenn sie die Dimension der Messspitze unterschreiten. Die laterale Auflösung liegt dennoch im sub- μm bis nm Bereich, wenn entsprechend kleine Spitzen zum Einsatz kommen.

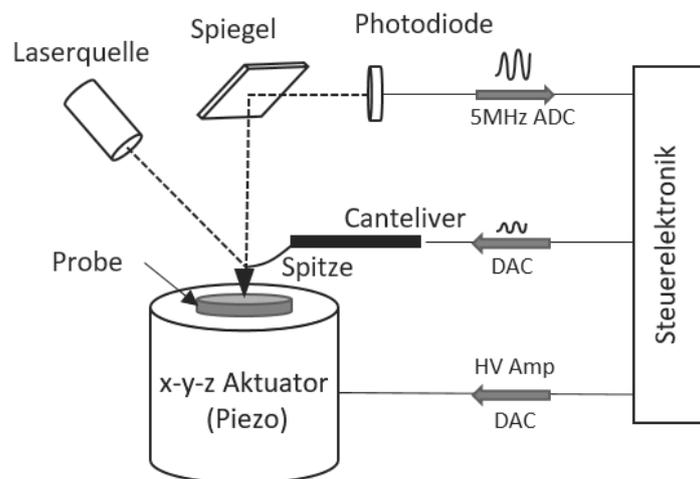


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines AFM im AC Mode. In Anlehnung an [Oxf13].

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie können Informationen über die chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches gewonnen werden. Dabei wird eine Probe in einem Ultrahochvakuum mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Bei der Adsorption der Röntgenstrahlung werden Photoelektronen freigesetzt (Photoionisation), welche im oberflächennahen Bereich zunächst an die Oberfläche der Probe transportiert werden und im nächsten Schritt mit einer charakteristischen kinetischen Energie aus der Probe in das Vakuum übergehen. Ein Analytator (meist ein Halbkugelanalytator) kann über elektrostatische Linsen und Gegenspannungen so eingestellt werden, dass ihn nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie passieren können. Die Bindungsenergie, die aus der kinetischen Energie der Photoelektronen bestimmt werden kann, ist charakteristisch für das Atom bzw. das Orbital aus dem das Elektron stammt. Durch Variation der am Halbkugelkondensator angelegten Spannung kann dann ein Spektrum aufgenommen werden.

Die laterale Auflösung liegt je nach System, Röntgenquelle und verwendeter Blenden im oberen μm bis mm Bereich. Die Informationstiefe liegt im Bereich weniger Atomlagen bei ca. 3-5 nm. Die Nachweisgrenze liegt je nach Element bei ca. 0,1 % bis 1 %. [Tas18; Bri98]

Für die Quantifizierung der Elemente wird die Fläche unter dem Spektrum bis zum Untergrund ermittelt. Durch Entfaltung einzelner Detailpeaks („Peak-Fit“) lässt sich zudem die chemische Umgebung (Bindungszustände, Oxidationszustände) des entsprechenden Elementes bestimmen. Beim „Peak-Fit“ wird eine Modellfunktion errechnet, welche sich aus den Einzelpeaks der Elementverbindungen und dem Hintergrund zusammensetzt. Diese Methode ist insbesondere für die Charakterisierung von Polymeren sowie vorbehandelter Polymere am Kohlenstoff C 1s Peak sinnvoll.

Das Maximum des Kohlenstoff C 1s Peaks (C-C; C-H) liegt für Polymere bei einer Bindungsenergie von 285 eV. In Abbildung 2.7 sind die Verschiebungen („chemical shift“) wichtiger Kohlenstoffverbindungen und funktioneller Gruppen nach D. Briggs und J.F. Moulder et al. am C 1s Peak dargestellt [Bri98; CM92]. Aromatisch gebundener Kohlenstoff, wie er in der Strukturformel von PEEK vorkommt, ist leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Für PEEK ist die Verschiebung mit ca. 0,2 eV marginal [Bri98]. Weiterhin kommen in der Strukturformel von PEEK Ether (C-O-C) und Ketone (C=O) vor. Für die Untersuchungen von PES und PEI ist neben den Benzolringen und dem Ether, insbesondere für PES die Sulfongruppe (C-S) und für PEI die Imidgruppe (C=O-N) von Interesse.

Durch physikalische Vorbehandlung mit Sauerstoff oder Luft können bei Polymeroberflächen Alkohole (C-OH), Carboxylgruppen (-COOH) oder Carbonate (-COOR) entstehen. Werden Polymere mit anderen Gasen wie beispielsweise mit Fluor-Carbon behandelt, können C-F, -CF₂, CF₃ Verbindungen wiederum am C 1s Peak bestimmt werden.

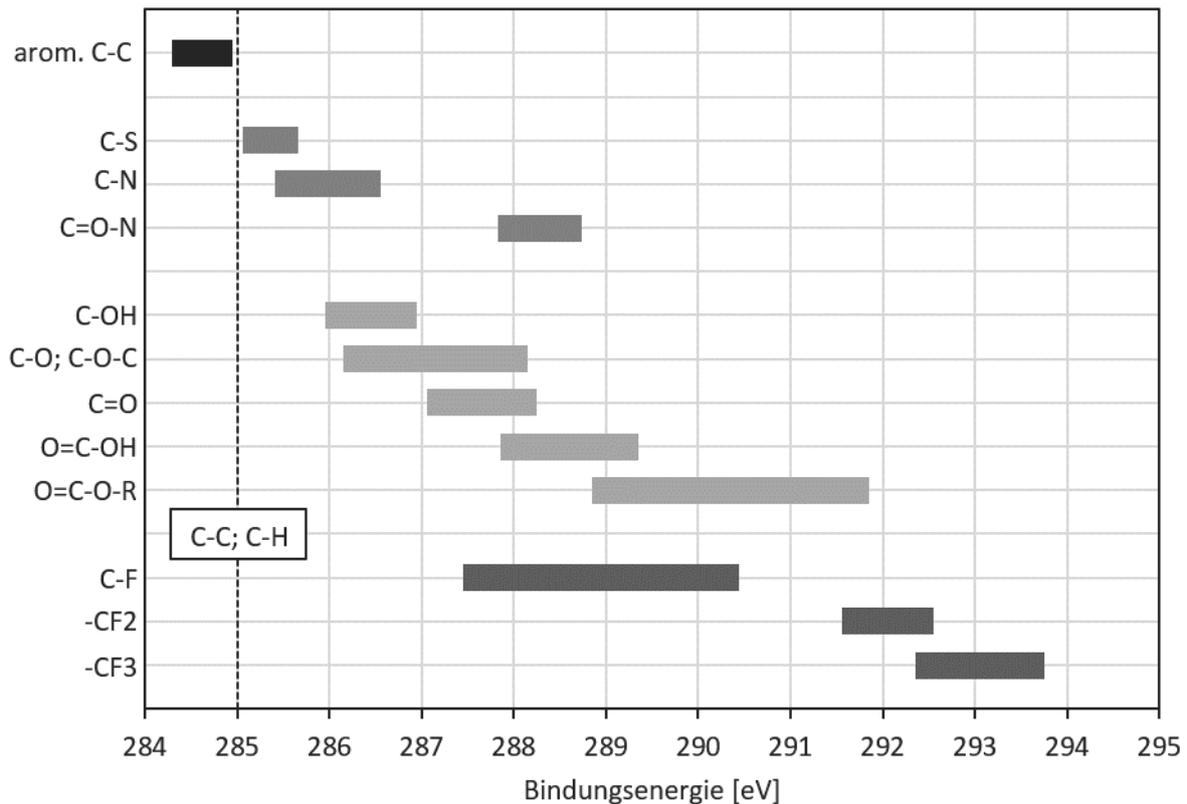


Abbildung 2.7.: Bindungsenergien unterschiedlicher Bindungszustände und funktioneller Gruppen des Kohlenstoffs nach [Bri98; CM92].

Kontaktwinkelmessung (KW)

Damit Wechselwirkung im Sinne von Adhäsion stattfinden kann, müssen sich Klebstoff und Substratoberfläche nahe genug kommen. In der Literatur ist daher die Benetzung des Klebstoffes auf den Substratoberflächen als eine Voraussetzung zur Adhäsion genannt [Ras12; Hab09; Bro+09]. Mithilfe der Kontaktwinkelmessung kann das (makroskopische) Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf einer festen Oberfläche sowie die freie Oberflächenenergie des Festkörpers bestimmt werden. Wie gut ein Tropfen eine Oberfläche benetzt hängt sowohl von der Oberflächenchemie als auch von der Rauigkeit ab.

Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie durch Kontaktwinkelmessung ist streng genommen nur auf homogenen und ideal glatten Oberflächen möglich. Reale Oberflächen sind aber immer rau. Bedingt vergleichbar sind Kontaktwinkelmessungen demnach nur, wenn die Proben eine ähnliche Rauigkeit aufweisen. Die Kontaktwinkelmessung wird dennoch viel verwendet, da der Kontaktwinkel auf Veränderungen der Oberflächeneigenschaften beispielsweise durch Kontaminationen oder Oberflächenvorbehandlung sehr sensitiv reagiert. Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität werden bereits geringe Spuren von Kontaminationen, hervorgerufen

durch den herstellungsbedingten Einsatz von Trennmittel, zuverlässig erfasst. Die Grundlage für statische Kontaktwinkelmessungen ist die Young'sche Gleichung [You05]. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Benetzungswinkel θ , der freien Oberflächenenergie (oder -spannung) γ des Festkörpers (γ_s), der Flüssigkeit (γ_l) und der Grenzflächenenergie γ_{sl} (Festkörper und Flüssigkeit) in gasförmiger Umgebung (Luft).

$$\gamma_l \cos(\theta) = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2.1)$$

Bei einem statisch ruhenden Tropfen treten Spannungen in der Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper, der Flüssigkeit und der Umgebung sowie der Festkörperoberfläche und der Umgebung auf. Diese Grenzflächenspannungen (oder Energien) bestimmen den sich einstellenden Kontaktwinkel. Dieser nimmt bei keiner Benetzung 180° und bei perfekter Benetzung 0° an. Von (guter) Benetzung wird ab einem Kontaktwinkel von $\theta < 90^\circ$ gesprochen. Eine gute Benetzung der Oberfläche ist nur erfüllt, wenn die Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit größer als die zwischen Tropfen und Umgebung ist. Oberflächenenergien gängiger Klebstoffe im flüssigen Zustand liegen zwischen $\gamma = 30\text{-}60 \text{ mJ/m}^2$. Polymere weisen dagegen eher niedrigere Oberflächenenergien im Bereich von $\gamma = 17$ (Teflon) – 55 (Epoxid) mJ/m^2 auf. Die Benetzung einer Polymeroberfläche durch einen Klebstoff ist daher als moderat anzunehmen. Wie später in Kapitel 2.2.4 detailliert beschrieben wird, können aber Vorbehandlungsverfahren die Oberflächenenergie von Polymeren durch die Bildung von polaren, funktionellen Gruppen deutlich erhöhen und somit eine gute Benetzung bewirken.

Die Oberflächenenergie setzt sich aus einem polaren (p) und einem dispersen (d) Anteil zusammen.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.2)$$

Unter Verwendung von mindestens zwei Testflüssigkeiten mit bekannten polaren und dispersen Anteilen können mithilfe der OWRK Methode, als geometrisches Mittel der beiden Anteile der Testflüssigkeiten, über die Steigung der Geraden sowie dem y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden die polaren und dispersen Anteile des Festkörpers ermittelt werden. Andere Methoden wie z.B. von Zisman und Fowkes lassen keine differenzierte Betrachtung von polaren und dispersen Anteilen zu [Zis63; Fow64b; Fow64a].

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right) \quad (2.3)$$

Einsetzen von Gleichung (2.2) und (2.3) in (2.1) führt zu der Geradengleichung der Regressionsgeraden. Dabei ist m die Steigung und b der y-Achsenabschnitt der Geraden.

$$\underbrace{\frac{\gamma_l(1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_l^d}}}_y = \underbrace{\sqrt{\gamma_s^p}}_m \underbrace{\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}}_x + \underbrace{\sqrt{\gamma_s^d}}_b \quad (2.4)$$

Diese Berechnung wird mit zunehmender Zahl an verwendeten Flüssigkeiten sowie mit der Verwendung von stark polaren oder dispersen Flüssigkeiten genauer. Wasser ist mit 71-72 mJ/m² eine sehr polare Flüssigkeit und stellt somit das mit Hilfe der OWRK Methode messbare Maximum der Oberflächenenergie dar. [You05; OW69; Kae70; Rab71]

Diese Zusammenhänge der statischen Kontaktwinkelmessung gelten wie erwähnt nur auf ideal glatten und ideal homogenen Oberflächen. Bei mikroskopischer Betrachtung zeigt sich, dass der tatsächliche Kontaktwinkel von dem gemessenen und somit scheinbaren Kontaktwinkel abweicht, je nachdem ob sich die Tropfenkontur gerade in einer Vertiefung oder einer Erhebung befindet. Die Theorie von Robert N. Wenzel berücksichtigt die Vergrößerung der Oberfläche durch Rauigkeit im Mikrometermaßstab. Dabei wurde die Young'sche Gleichung um das Verhältnis der tatsächlichen zur projizierten Oberfläche, dem sog. Wenzel Faktor, erweitert. [Wen36]

$$\cos(\theta_w) = r_w \cdot \cos(\theta) \quad \text{mit } r_w = \frac{\text{reale Oberfläche}}{\text{projizierte Oberfläche}} \quad (2.5)$$

Gleichung (2.5) gilt allerdings nur bei guter Benetzung ($\theta < 90^\circ$) bzw. bei einer Benetzung der Topografie, dem sog. Wenzelzustand. Bei niedrigen Oberflächenenergien und tiefen/schlanken Oberflächenstrukturen benetzt der Tropfen die Oberfläche nicht vollständig, sodass dieser auf einer Art Hybrid-Oberfläche aus Festkörper und eingeschlossener Luft liegt (Cassie-Baxter-Zustand). Die Cassie-Baxter Gleichung (2.6) beschreibt nun den gemessenen Kontaktwinkel als den gewichteten Mittelwert des Kontaktwinkels auf Substrat und Luft. [CB44]

$$\cos(\theta_{cb}) = f_1 \cdot \cos(\theta) + f_2 \quad (2.6)$$

$$\text{mit } f_1 = \frac{\text{Kontaktfläche „s“}}{\text{projizierte Oberfläche}} \quad \text{und } f_2 = \frac{\text{Kontaktfläche „l“}}{\text{projizierte Oberfläche}}$$

Inhomogenität sowie der Einfluss einer Topografie unterhalb vom μm -Bereich können jedoch auch mit dem Wenzelfaktor nicht beschrieben werden, da die Durchmesser der Tropfen um mehrere Größenordnungen über dieser Rauigkeit liegen. Dennoch hat auch die Rauigkeit im sub- μm -Bereich Einfluss auf den Kontaktwinkel. Prinzipiell verstärkt Rauigkeit den vorherrschenden Benetzungsfall. Bei Benetzung ($\theta < 90^\circ$) im Wenzel-Zustand, verstärkt Rauigkeit die Benetzung und führt bei Wasser zu kleineren Kontaktwinkeln [LY09]. Bei niederenergetischen Oberflächen bzw. im Cassie-Baxter Zustand verstärkt die Rauigkeit, oder auch eine hierarchische Überlagerung verschiedener Größenordnungen, die hydrophobe Eigenschaft hin zu größeren Kontaktwinkeln [MOG89].

Der Einfluss von Rauigkeit auf den Kontaktwinkel muss also bei der Interpretation der Ergebnisse von gemessenen Kontaktwinkeln berücksichtigt werden. Im Fall von Kontaminationen ist die Betrachtung einfacher. Die Kontaktwinkelmessung reagiert hier sehr sensitiv auf chemische Veränderungen der Oberfläche. Somit werden meist Kontaminationen wie z.B. Rückstände von Trennmitteln zuverlässig erfasst.

Sind die Probenoberflächen ähnlich rau, so ist die Erfassung der Oberflächenenergie mit dispersem und polarem Anteil qualitativ gesehen möglich und lässt dann auch Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu.

Die vorgestellten Verfahren charakterisieren Oberflächeneigenschaften hinsichtlich Chemie, Rauigkeit und Benetzung. Diese Oberflächeneigenschaften haben maßgeblichen Einfluss auf die Güte einer Klebung. Quantitativ lässt sich diese nur durch zerstörende Tests bestimmen.

2.2.3. Verfahren zur Prüfung geklebter Verbunde

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 eingeführt, findet die Wechselwirkung zur Kraftübertragung im molekularen Maßstab statt. Adhäsion ist demnach unabhängig von der Belastungsart oder der geometrischen Gestaltung des Probekörpers [BP83]. Zerstörend geprüfte Festigkeiten liefern integrale Aussagen zur Adhäsionskraft und somit keinen absoluten Wert für die Adhäsion. Die geprüften Festigkeiten können dennoch qualitativ als Maß der Adhäsion angesehen werden, solange die Klebung adhäsiv, d.h. in der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Füge teil, versagt. In diesem Fall gilt:

$$\sigma_{adh.} < \sigma_{koh.,Substrat} \cap \sigma_{koh.,Klebstoff} \quad (2.7)$$

Die adhäsive Festigkeit kann nach hinreichend guter Vorbehandlung bei Polymerklebungen recht hoch sein und im Bereich der Substrat- oder Klebstofffestigkeit liegen. Um aus einer zerstörend geprüften Festigkeit Rückschlüsse auf die Adhäsion ziehen zu können, ist die Beurteilung des Bruchbildes von zentraler Bedeutung.

Der zerstörend bestimmte Festigkeitswert hängt grundsätzlich von dem sich einstellenden Spannungszustand ab. Im Sinne der Bruchmechanik bestimmt der Spannungstensor und damit die entsprechenden Bruch-Modi (I, II und III) die Festigkeit des Verbundes. Es gibt demnach eine Vielzahl an Festigkeitswerten, welche sich aus der Probekörpergeometrie, der Belastungsart, der verwendeten Materialien (Festigkeit, Steifigkeit) und den Prüfbedingungen zusammensetzen.

Die entsprechend vielen verschiedenen Prüfkörper lassen sich ihrer Belastungsart nach in drei Gruppen einteilen [Ras12; Hab09]:

- Schub – Scherbelastung (Mode II, III)
- Zug/ Druck - Normalbelastung (Mode I)
- Schäl – Linienlasten (Mode I, II)

Geklebte Konstruktionen werden am häufigsten durch einschnittig überlappte Klebungen umgesetzt [Hab09]. Der Zugscherversuch ist derzeit die am häufigsten angewendete Prüfung für Klebeverbindungen auf Schubbelastung [Ras12]. Durch das unter Belastung einsetzende Biegemoment wird allerdings eine Querkomponente (Normalspannung) induziert, welche zu einer zusätzlichen Schälbeanspruchung der Probe führt. Die Spannungsverteilung über den Querschnitt der Probe ist daher nicht konstant, sondern durch Spannungsüberhöhungen an den Enden der Überlappung charakterisiert. Diese Spannungsüberhöhungen hängen dabei von der Fügeteildicke bzw. Steifigkeit, der Überlappungslänge und auch von der Exzentrizität der Lastangriffspunkte ab. Dadurch ist die messbare Klebfestigkeit der Zugscherprobe begrenzt [THG19; Sch19; Vol38; Kle13; GR44; Har73]. Trotz der ungleichmäßigen Spannungsverteilung wird oft als Festigkeit ein makroskopisch gemittelter Wert, als Quotient der gemessenen Kraft und geklebten Fläche angegeben [Deu07; Deu09a; Deu06].

Die Ermittlung der Zugfestigkeit einer Klebung erfolgt durch Belastung senkrecht zur Klebfläche beispielsweise mittels des Kopfzugversuches. Im Gegensatz zum Zugscherversuch sind die Spannungsverhältnisse über den Querschnitt der Klebung hier deutlich homogener. Rand- und Geometrieeffekte können zusätzlich abgeschwächt werden, wenn die Probe zylindrisch gefertigt wird. Zudem sollte darauf geachtet werden die Substrate so steif wie möglich auszuführen, um Sekundärbiegung zu vermeiden. Diese kann in zusätzlicher Schälbelastung der Probe resultieren. Auch die (Kopf-) Zugfestigkeit wird makroskopisch als Quotient der gemessenen Kraft und geklebten Fläche angegeben. [Deu09b; Hab09]

„Klassische“ Versuche auf Schälbelastung z.B. der Double Canteliver Beam (DCB) Test lassen nach Norm die Bestimmung des G_{IC} -Wertes in J/m^2 oder des Schälwiderstandes in $N/25mm$ zu [Deu13a; Deu16; Deu93a; Deu93b]. Typische Vertreter für Schälversuche sind der T-Schälversuch oder der Rollenschälversuch. Durch die starke Biegung des flexiblen Fügeteils, kann allerdings plastische Verformung in den Fügeteilen auftreten, welche in der Interpretation des Schälwiderstandes berücksichtigt werden muss [AST08; Deu10]. Durch diese am Rissgrund hervorgerufene Spannungskonzentration verlagern sich auftretende Spannungen zum flexiblen Fügeteil. Ist die Adhäsion seitens des starren Fügeteils von Interesse, sollte auf eine möglichst dünne Klebfuge geachtet werden [Hab09; Hol+11].

Die Festigkeit des geklebten Verbundes kann qualitativ als Maß der Adhäsion angesehen werden. Zur Steigerung der adhäsiven Festigkeit stehen für Polymere eine Vielzahl an verschiedenen Vorbehandlungsverfahren zu Verfügung.

2.2.4. Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung

Zur Verbesserung der Haftung kommen neben der klassischen Reinigung, weitere Oberflächenvorbehandlungsverfahren zum Einsatz. Die Reinigung der Oberfläche mittels Spülen oder Druckluft von Staub, Ölen oder Fetten ist Grundvoraussetzung für eine gute Benetzung und

einen Haftungsaufbau [Lak09; dÖA11; Hol+13]. Eine vollständige Entfernung aller (fertigungsbedingt vorhandenen) Trennmittelrückstände ist mit einer klassischen Reinigung im Allgemeinen nicht möglich. Zur weiteren Behandlung stehen eine Reihe an Vorbehandlungsmethoden, unterteilt in mechanische, chemische und physikalische Verfahren, zur Verfügung (vgl. Abbildung 2.8).

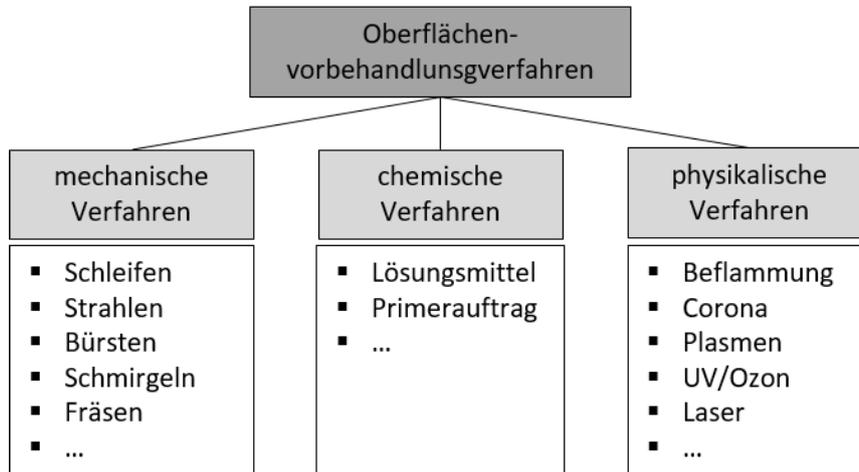


Abbildung 2.8.: Übersicht aktueller Vorbehandlungsverfahren für Polymere.

Bei den mechanischen Vorbehandlungsverfahren wird durch Schneiden oder ein beschleunigtes Strahlgut Material entfernt und eine frische, kontaminationsfreie und raue Oberfläche erzeugt. Dem Strahlen muss in Bezug auf die Einsatzfähigkeit eine besondere Aufmerksamkeit gelten, da es einen automatisierbaren Prozess darstellt, der einen reproduzierbaren Materialabtrag zulässt. Je nach Strahldruck und Körnergröße können die Rauigkeiten beim Strahlen im Bereich von ca. 50 bis 100 μm liegen [Lak09; Hab09]. Eine zusätzliche chemische Modifikation findet dabei nicht statt. [Kre+13; Kre+14; Sch19]

Chemische Verfahren sind bei Metallen beispielsweise das Beizpassivieren oder das Chromsäure-Phosphor-Anodisieren. Dabei werden spezielle Oberflächen erzeugt, die sowohl eine sehr feine sub- μm bis nm Struktur als auch eine chemische Modifikation aufweisen [Cri+06; CB95; YC09].

Für Polymere hingegen bewirken Säuren oder andere Lösungsmittel ein Ätzen der Oberflächen, welche dadurch chemisch verändert werden. Auch Primer gehören zu den chemischen Vorbehandlungsverfahren, da sie als dünne Schicht nach dem Verdampfen eines Lösungsmittels auf der Oberfläche verbleiben oder als reaktives System auf der Oberfläche aushärten. Dennoch wird versucht den Umgang mit diesen meist gesundheits- und umweltschädlichen Substanzen zu vermeiden. [Lak09]

Physikalische Vorbehandlungsverfahren wie Beflammung, Corona-, Plasma- oder UV/Ozon Behandlung haben sich in den letzten Jahren für Polymere und insbesondere für Thermoplaste als wirkungsvoll erwiesen. Die Verfahren initiieren durch Energien und eine reaktive Gasumgebung chemische Reaktionen auf der Oberfläche. Diese Energie kann thermisch oder in Form von

Strahlung auftreten. Durch Initiieren chemischer Reaktionen werden Kontaminationen entfernt und die Oberfläche chemisch modifiziert. Dabei stellt die Verwendung von Sauerstoff oder Luft als Prozessgas die wichtigste technische Anwendung dar [Hol+69; KG08; Kla+10]. Eine Behandlung ist aber auch mit anderen Prozessgasen möglich [Sch15].

Unabhängig der Art der Energieeintragung lässt sich also die Wirkung der meisten Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf eine Veränderung der oberflächlichen Molekülstruktur zurückführen. Dabei ist hauptsächlich das Brechen von Molekülbindungen gemeint. Von Überbehandlung wird dann gesprochen, wenn der oberflächennahe Bereich so stark „beschädigt“ wurde, dass er seine Tragfähigkeit verliert. Insbesondere bei physikalischen Verfahren kann, durch intensive oder lange Behandlung, die zu häufige Fragmentierung der Polymerketten zu dem Verlust einer tragfähigen Oberfläche führen. Sind diese Polymerfragmente oxidiert, spricht man von „Low Molecular Weight Oxidized Material“ (LMWOM) [Sch15; Str+92; Str+03; Hil+95; Wal+95]. Zudem können bei den physikalischen Verfahren sehr hohe Temperaturen und Strahlungsintensitäten, sowohl durch die Strahlungsquelle als auch in Form von sekundärer Zerfallsstrahlung, auftreten. Dies kann zum Schmelzen des oberflächennahen Bereiches oder zum Degradieren des Polymersubstrates tiefer im Material führen.

Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Vorbehandlungsverfahren vorgestellt. Dabei ist insbesondere der Einfluss auf die Modifikation einer PEEK Oberfläche von Interesse.

Vakuumsaugstrahlen (VSS)

Das Vakuumsaugstrahlverfahren wurde von der GP Innovation GmbH entwickelt und patentiert. Ähnlich dem konventionellen Überdruckstrahlen werden Partikel über einen Gasstrom (Luft) auf die Oberfläche des Fügeteils beschleunigt, allerdings durch Unterdruck in einer geschlossenen Haube (siehe Abbildung 2.9). Der Unterdruck wird dabei durch handelsübliche Sauger erzeugt und liegt meist bei ca. 130 mbar. [Kre+14; Kre+13; Sch19]

Das Strahlgut trifft mit einer bestimmten kinetischen Energie auf das Substrat auf und schlägt Partikel aus der Oberfläche heraus. Die kinetische Energie wird durch die Masse der Strahlpartikel und der sich aus der Druckdifferenz zwischen Haube und Atmosphäre einstellenden Geschwindigkeit bestimmt. Die Homogenität und Abtragstiefe hängt von der Bearbeitungsdauer, d.h. der Geschwindigkeit mit der sich die Haube über das Substrat bewegt, ab. Die Rauigkeit der gestrahlten Oberfläche wird maßgeblich durch die Strahlpartikelgröße sowie die Härte des Substrates beeinflusst [Sch19]. In der Literatur wird als großer Vorteil des Vakuumsaugstrahlens die direkte Absaugung von Strahlgut und Materialstaub genannt [Pie02; Böh96]. Aus praktischer Erfahrung muss allerdings häufig noch eine Reinigung (u.U. mit Ultraschall) erfolgen, um letzte Partikel oder Strahlgutreste zu entfernen [Sch19].

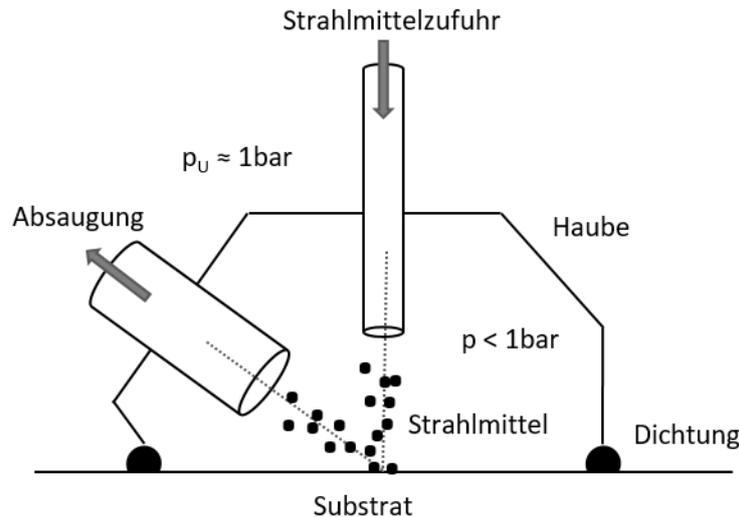


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des Vakuumsaugstrahlprozesses mit Haube. In Anlehnung an [Kre+13].

Speziell für das Vakuumsaugstrahlen von PEEK wurde keine Literatur gefunden. R. Ourahmoune et al. untersuchten die Oberflächen von reinem und mit Kurzfasern gefüllten PEEK Proben verschiedener Hersteller nach Druckstrahlen. Dabei stieg die Oberflächenrauigkeit mit zunehmender Aluminiumoxidpartikelgröße an. Die Strahldauer hatte nach einem Anlaufeffekt dagegen keinen Einfluss auf die messbare Rauigkeit. [Our+11]

Die zunehmende Rauigkeit (Rautiefe) mit zunehmendem Partikeldurchmesser stellten auch N. Lümekemann et al. für Aluminiumoxid gestrahlte PEEK Proben fest. Die mit dem Mikroskop untersuchten Oberflächen zeigten jedoch eine starke, zerstörende Einwirkung durch das Strahlgut. Es wurde trotz Ultraschallreinigung herausgelöstes, z.T. noch leicht verbundenes Substratmaterial sowie eingedrückte Strahlpartikel auf den Oberflächen gefunden. [Lüm+18]

Zhou et al. fanden ebenfalls nach dem Strahlen mit Aluminiumoxidpartikeln stark zerklüftete, mit Hinterschnitten und verbliebenen Strahlpartikeln versehene PEEK Oberflächen vor. [Zho+14]

Niederdruckplasma (NDP)

Bei Niederdruckplasma werden unter geringem Druck, meist 200 bis 300 mbar, in einer evakuierten Kammer durch Anlegen elektromagnetischer Felder zugeführte Gase oder Gasgemische ionisiert (vgl. Abbildung 2.10). Je nach Prozessgas liegen freie Ladungsträger wie Ionen, Elektronen und Radikale vor, welche sich durch Stoßionisation im gesamten Kammervolumen ausbreiten [Str11; Lak09]. Diese reaktiven Teilchen können mit der Substratoberfläche reagieren

und nach Lehrbuchmeinung durch Abtrag zu einer Reinigung (Plasmaätzen), zu einer Bildung funktioneller Gruppen (Aktivierung) oder zum Aufbau einer Beschichtung (Plasmapolymerisation) führen [FG80; Fri12; RPB10; TM13; dAg+07; Lak09].

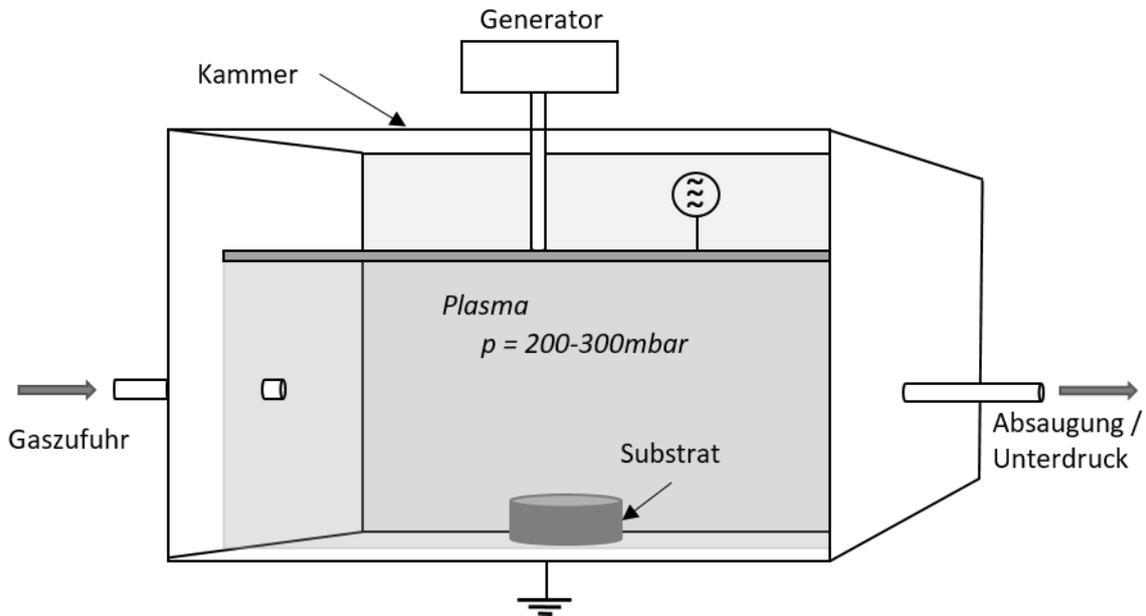


Abbildung 2.10.: Funktionsprinzip einer Niederdruckplasmakammer in Anlehnung an [Lak09].

Wird Sauerstoff oder sauerstoffhaltiges Gas als Prozessgas verwendet, kann die reaktive Umgebung zu einer Oxidation der Oberfläche (Aktivierung) führen. Die Bildung von funktionellen Gruppen findet an der CH_2 -Kette durch Wasserstoffdissoziation statt. Bei starker Oxidation kann eine Spaltung der Polymerketten bis hin zu einer Abspaltung von gasförmigem CO_2 auftreten. Dadurch wird das Polymer selektiv abgetragen (Plasmaätzen) [Fri12]. Der Abtrag und damit die Reinigung der Oberfläche liegt je nach Material und Plasmaintensität im μm Bereich. Die Oberfläche wird durch das Plasmaätzen im sub- μm Maßstab rauer [Hol+13]. Durch die Bildung von sauerstoffhaltigen, polaren Gruppen wird auch die Polarität gesteigert. Das Aufrauen und die gesteigerte Polarität führen zudem zu einer verbesserten Benetzung der Oberfläche. Die Substrattemperatur während des Plasmaprozesses liegt je nach Prozessgas und Dauer zwischen 20 und 50°C . Dies stellt neben der homogenen, flächigen Behandlung, einen Vorteil zur Vorbehandlung von Polymer substraten im Vergleich zum Atmosphärendruckplasma dar. Nachteilig gegenüber dem Atmosphärendruckplasma ist insbesondere die schlechte Automatisierbarkeit des Prozesses. Die Verwendung einer Kammer begrenzt entweder die Bauteilgröße oder erhöht durch entsprechende Vergrößerung den Zeit- und Kostenaufwand. [Lak09]

Literatur zur Untersuchung der Oberflächenmodifikation von PEEK mithilfe von Sauerstoffplasma, gibt es seit ca. 25 Jahren. Die Autoren führen eine Oxidation meist auf die Bildung von Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen zurück, die sie mittels XPS Messungen auf den Oberflächen nachgewiesen haben. Wie in Kontaktwinkelmessungen beobachtet wurde, steigt

dadurch der polare Anteil der Oberflächenenergie und führt somit zu einem verbesserten Benetzungsverhalten. [Com+96; EBG12; Ha+97; Kru+95; Jha+10; BKW94]

Comyn et al. untersuchten mit Hilfe von XPS Messungen die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches von reinen PEEK Folien nach unterschiedlich intensiver Niederdruckplasmabehandlung unter Verwendung verschiedener Prozessgase. Ammoniak- und Argonplasma führten dabei zu einer Erhöhung des Stickstoffanteils auf der Oberfläche, Sauerstoff- und Luftplasma dagegen zu einer Reduzierung. Ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes um ca. 12-14 at% konnte bei allen Prozessgasen, mit Ausnahme von Ammoniak (ca. 5 at%), beobachtet werden. Unter der Verwendung von Luft lag die Zunahme an Carboxylgruppen/ Carbonaten bei ca. 6 at%. Mithilfe von Kontaktwinkelmessungen wurde auf eine gesteigerte Polarität der Oberfläche durch den Anstieg des polaren Anteils der Oberflächenenergie geschlossen. Der disperse Anteil blieb innerhalb der Standardabweichung nahezu unverändert. [Com+96]

Evans et al. beobachten ebenfalls einen Anstieg des Sauerstoffanteils durch Sauerstoffplasmabehandlung auf PEEK Proben mittels XPS Messungen. Nach 30min Behandlung stieg der Sauerstoffanteil und führte zu einem Sauerstoff/Kohlenstoffverhältnis von O/C=0,7. Der Strukturformel nach weist PEEK ein O/C Verhältnis von 0,16 auf. [EBG12]

Ha et al. betrachteten mittels AFM zusätzlich die Veränderung der Oberflächenrauigkeit. Im Vergleich zu unbehandelten Proben bestimmten sie eine Oberflächenvergrößerung von ca. 28 % sowie eine Zunahme der Rauigkeit. Der Mittenrauwert R_a lag bei unbehandeltem PEEK bei ca. $R_a=14$ nm und stieg durch eine Plasmabehandlung mit Sauerstoff auf ca. $R_a=20$ nm an. [Ha+97]

Polymere können auch langzeitstabil beschichtet und mit beispielsweise Fluorgas hydrophob eingestellt werden. Wird z.B. Octafluorzyklobutan (C_4F_8) als Prozessgas eingesetzt, so werden die Ringe des C_4F_8 gebrochen und als lineare Kohlenwasserstoffe an der Polymerkette angelagert [Zim+19]. Die Dicke der Fluorbeschichtung wird maßgeblich durch die Fluorgaskonzentration und die Prozessdauer bestimmt [Lak09].// Für die Beschichtung mit Fluor zur hydrophoben Einstellung von PEEK wurde keine Literatur gefunden. Hydrophobe PES Oberflächen erzeugten Wei et al. durch eine Plasmabehandlung mit einem CF_4 -Gasgemisch. Sie stellten eine Anlagerung von Fluor mit ca. 50 at% nach Behandlung durch XPS Messungen fest. Mit dem gemessenen F/C Verhältnis von 1,09 besteht die Oberfläche also nahezu ausschließlich aus Kohlenstoff und Fluor. Die super-hydrophobe Eigenschaft der Oberfläche wurde durch einen Kontaktwinkel mit Wasser von ca. 120° nach wenigen Minuten Behandlungszeit bestätigt. Weiterhin beobachteten sie eine Oberflächenvergrößerung durch Rauigkeiten in sub- μ m Maßstab mithilfe von AFM Messungen. [Wei+12]

Kruse et al. führten verschiedene Klebfestigkeitsversuche fluorierter Polymerproben (PP³, PBT⁴,

³Polypropylen

⁴Polybutylenterephthalat

PBT-Blends und PEEK) durch. Das verwendete Gasgemisch (N_2F_2) beinhaltet Stickstoff und maximal 10 % Fluor. Dabei wurde die Oberfläche allerdings nicht hydrophob, sondern polar bzw. hydrophil eingestellt. Auf PBT wurden durch ellipsometrische Messungen Fluorschichten von 6 -10 nm Stärke nach 1-5 min Behandlungszeit gemessen. Mithilfe von Kontaktwinkelmessungen wurde durch das verwendete Fluorgas eine gestiegene Polarität und Oberflächenenergie festgestellt. [Kru+95]

Vakuum-UV Bestrahlung (VUV)

Die Reinigung und Modifikation der Oberfläche durch Bestrahlung mit hochenergetischer UV Strahlung wird als Fotooxidation beschrieben. Vakuum-Ultra-Violett (VUV) Strahlung wird dabei nach DIN EN 5031 einem Wellenlängenbereich von 100 – 200 nm zugeordnet [Deu13b]. Die VUV Behandlung eignet sich für die Behandlung von Polymeren, da sie im Vergleich zu anderen Verfahren wie Corona, Laser oder Atmosphärendruckplasma ein „kaltes“ Verfahren darstellt. Aufgrund der leichten Handhabung sowie dem hohen Automatisierungsgrad kann sie auch für industrielle Anwendungen eingesetzt werden. In Abbildung 2.11 ist das Funktionsprinzip einer VUV Excimer Lampe, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wird, dargestellt.

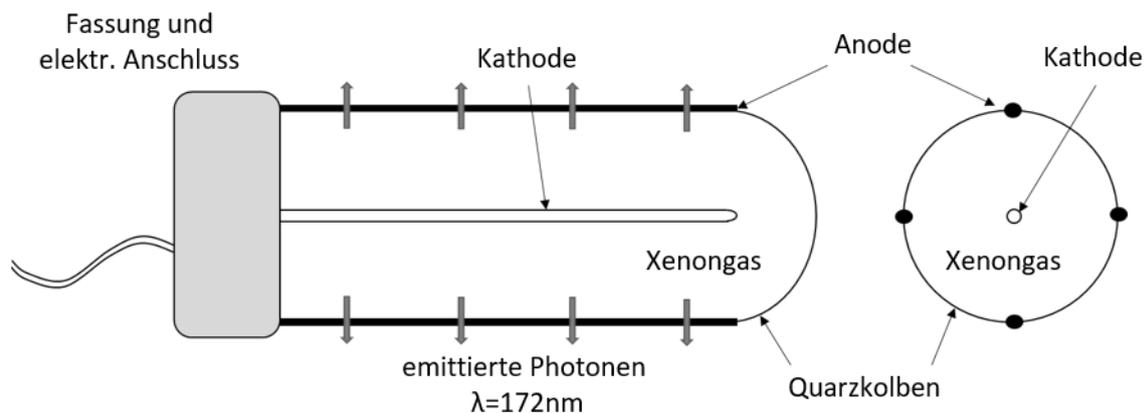


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung einer Vakuum-UV Excimer Lampe. In Anlehnung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Xenon Excimer Lampe Xeradex von Osram [Rud12].

Von einer Gas befüllten Excimer Lampe werden Photonen im UV Bereich emittiert, welche mit dem Substrat sowie den Prozessgasmolekülen interagieren und diese in hochreaktive Zustände versetzen können. Bei einer wie im Rahmen dieser Arbeit verwendeten mit Xenon gefüllten Excimer Lampe liegt die Wellenlänge bei $\lambda=172\pm 20$ nm.

$$E_{rad.} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.8)$$

Mithilfe von Gleichung 2.8 kann in Abhängigkeit von λ eine Energie von ca. $E_{rad.} = 696 + 72/\lambda - 92$ kJ/mol berechnet werden. Wobei ν die Frequenz und λ die Wellenlänge eines Photons, h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Somit können alle in Tabelle 2.4 angegeben, polymertypische chemische Verbindungen gebrochen werden. Dabei ist die Abspaltung von Wasserstoffatomen (Wasserstoffdissoziation) möglich, sodass reaktive Stellen, vermeintlich als Verbindungsstellen für den Klebstoff, entstehen können [Wan09; Ern72; NK32]. Auf PEEK bezogen, ist die Strahlung also in der Lage die Benzolringe (C-C/C=C Bindungen), die Ether (C-O Bindungen) und auch knapp im Grenzbereich die Ketone (C=O) zu brechen bzw. zu öffnen. Auch die Schwefel- (C-S, S=O) und Stickstoffverbindungen (C-N) wie sie in der Struktur von PES oder in den Imiden bei PEI vorkommen, können prinzipiell von der Strahlung gebrochen werden.

Tabelle 2.4.: Mittlere Bindungsenergien einer Auswahl polymertypischer Verbindungen gegenüber der zur Aufspaltung notwendigen Wellenlängen [APK18]. Wellenlänge der verwendeten VUV Excimer Lampe beträgt $\lambda = 172 \pm 20$ nm.

Bindung	Wellenlänge [nm]	mittlere Bindungsenergie [kJ/mol]
C-S	462	259
C-N	392	305
C-C	344	348
C-O	332	360
C-H	290	412
O-H	258	463
S=O	229	523
C=C	195	612
C=O	161	743

Bei der Verwendung der Excimer Lampe in Luft oder Sauerstoffumgebung werden Sauerstoffmoleküle durch Anregung eines Photons in zwei Radikale zerlegt (Photodissoziation). Durch die Rekombination mit Sauerstoff entsteht wiederum Ozon. Die vorhandenen hochreaktiven Radikale können ebenfalls mit der Polymeroberfläche reagieren. Dabei entstehen meist sauerstoffhaltige Gruppen wie Hydroxyl-, Carbonyl- oder Carboxylgruppen [Sch15; Com+96; Hoz+02; Kho+13; Hol+10; Li+16]. Durch den chemischen Ätzprozess werden die Oberflächen von Kontaminationen gereinigt und die Oberfläche im sub- μ m Maßstab aufgeraut [Sch15; KC15; SMS11; Shi+11; Klo+16].

Bei der Verwendung von anderen Prozessgasen wie z.B. Stickstoff oder Argon entstehen keine sauerstoffhaltigen Gruppen. Dafür können beispielsweise bei der Verwendung von Stickstoff primäre Aminogruppen (NH_2) entstehen [Com+96]. Allerdings ist durch die geringe Adsorption der Strahlung in Stickstoff eine erhöhte Strahlungsbelastung der Probe zu erwarten. Diese kann schnell zur Schädigung und Degradation des Substrates führen.

Mathieson et al. untersuchten die Veränderung des Benetzungsverhaltens und der chemischen Zusammensetzung von PEEK durch UV/Ozon Behandlung. Die Proben wurden dabei unter Luft in einem Abstand von 1 mm zum Photoreaktor für 1-10 min behandelt. Mithilfe von XPS Messungen wurde ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes um ca. 7 % nach 10 min gemessen. Dieser wurde dabei auf die Bildung von Ethern um ca. 9 at%, von Carbonylgruppen um ca. 6 % und auf die Entstehung von Carboxylgruppen von ca. 12 % zurückgeführt. Kontaktwinkelmessungen zeigten ebenfalls eine verbesserte Benetzung mit steigendem Sauerstoffanteil. [MB96; MB95]

Ähnliche Ergebnisse stellen Shi et al. durch die Bestrahlung von PEEK Proben mit UV-C Licht bei einer Wellenlänge von $\lambda=184,9-253,7$ nm und einer Bestrahlungsdauer von 5 bis 60 min fest. Mithilfe von FTIR Messungen beobachten sie die Entstehung von Esterbanden, was für die Bildung von Carboxylgruppen spricht. Die Intensität der Ether- oder Carbonylbanden hingegen zeigte einen leichten Rückgang. Auch Shi et al. konnten mit Kontaktwinkelmessungen eine verbesserte Benetzung in Abhängigkeit der Behandlungszeit beobachten. [SSB17]

Detaillierte Quellen zu quantitativen Rauigkeitsuntersuchungen nach VUV, UV/Ozon behandelten PEEK Proben sind nicht bekannt. Walzak et al., Hill et al. und Strobel et al. stellten jedoch mit Hilfe von AFM Messungen qualitativ eine Erhöhung der Rauigkeit durch UV/Ozon Behandlung auf Polyethylenterephthalat (PET) und Polypropylen (PP) Proben fest. Es bildeten sich halbkugelförmige Erhebungen auf den Oberflächen, welche sie mittels SIMS Messungen als LMWOM identifizierten. [Hil+95; Wal+95; Str+03]

Prinzipiell können Oberflächen allein mit UV bzw. VUV Strahlung oder auch nur mit Ozon vorbehandelt werden. Verschiedene Untersuchungen haben nun gezeigt, dass die Kombination aus beiden die effektivste Vorbehandlungsart zur chemischen Oberflächenmodifikation darstellt [Hil+95; Wal+95]. Walzak et al. untersuchten die Wirkung von UV-Strahlung, von Ozon und von UV-Strahlung in Kombination mit Ozon auf PET und PP. Dabei erwies sich die Kombination aus UV-Strahlung und Ozon als schnellste Methode, um eine konstante Sauerstoffkonzentration zu erreichen [Wal+95].

2.3. Zusammenhang der Oberflächeneigenschaften und der Klebfestigkeit bei Polymeren

Durch Vorbehandlung werden die Oberflächeneigenschaften topografisch und chemisch stark modifiziert. Wie aktuelle Literatur den Einfluss dieser Modifikationen auf die Klebfestigkeit beschreibt, soll im Folgenden insbesondere für PEEK vorgestellt werden.

Es gibt eine Vielzahl an Literatur, welche sich mit der Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften und deren Auswirkung auf die Klebfestigkeit von (faserverstärkten) Polymeren beschäftigt. Dabei werden durch die Vorbehandlung eine Vielzahl an unterschiedlichen Oberflächen hinsichtlich der Topografie, Chemie und Benetzung erzeugt. Zusammenhänge zwischen der Klebfestigkeit und den modifizierten Oberflächen werden dabei unterschiedlichen Ursachen zugeschrieben.

Banea und da Silva diskutierten u.a. die Einflussfaktoren auf FVK Klebungen im Rahmen von aktueller Literatur. Sie nennen die Bildung einer passenden Oberflächenchemie als wichtigste Eigenschaft zur Erzeugung fester und langzeitstabiler Klebungen [DB99]. Eine saubere (kontaminationsfreie) Oberfläche ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für stabile, langlebige Klebungen. Nach Meinung der Autoren schafft erst eine chemische Aktivierung, die mit der Erzeugung funktioneller Gruppen für chemische Wechselwirkung mit dem Klebstoff einhergeht, diese Voraussetzung. Dabei sind vor allem kovalente chemische Bindungen gemeint. Zusätzlich können auch sekundäre Bindungen wie Dipolwechselwirkung oder solche, die auf Van der Waals Kräften basieren, auftreten. Auch eine modifizierte Topografie (erhöhte Rauigkeit) wird als förderlich genannt, da sie mehr Wechselwirkungsmöglichkeiten im Sinne von chemischen Bindungen durch eine vergrößerte Oberfläche zulässt. Weiterhin ist es notwendig mithilfe der Vorbehandlung die Oberflächenenergie durch eine Steigerung der Polarität zu erhöhen, um somit eine bessere Benetzung der Oberfläche durch den Klebstoff zu ermöglichen [MBY01]. [Bd09]

Für Epoxide wird angenommen, dass eine rein mechanische Vorbehandlung ausreichend ist, da Epoxide bereits gut mit anderen Epoxiden wechselwirken. Für Thermoplaste hingegen wird eine rein mechanische Vorbehandlung als nicht ausreichend benannt. Sie führt zwar ebenfalls zu einer Reinigung und Vergrößerung der Oberfläche, erzielt allerdings im mechanischen Test nur moderate Festigkeitssteigerungen gegenüber unbehandelten Klebungen. Bei Thermoplasten oder thermoplastischen Matrices muss demnach die Oberfläche zwingend chemisch modifiziert bzw. funktionalisiert werden. Im Sinne von Kontaktwinkelmessungen muss also das Benetzungsverhalten so stark wie möglich erhöht werden. [Bd09]

In Bezug auf die rein mechanische Reinigung der Oberfläche stellten Hamdan und Evans in ihren Untersuchungen lediglich eine geringe Festigkeitssteigerung durch Sandpapierschleifen und Sandstrahlen von unverstärkten und kurzglasfaserverstärkten PEEK mittels Zugscherversuchen fest. Erst nach einer Niederdruckplasma Behandlung mit Sauerstoff fanden sie eine deutliche Festigkeitssteigerung mit gemischt adhäsiv-kohäsivem Bruchbild. [HE87]

Bei der physikalischen Oberflächenvorbehandlung wie beispielsweise mit Plasma, führen insbesondere Verfahren unter der Verwendung von Sauerstoff oder Luft als Prozessgas bei PEEK zu hohen Klebfestigkeiten [Our+11; SSB17; MB96; Occ+92; BKW94; Dav+91; Com+96; Iqu+12; HE87]. Dies spricht zunächst einmal für die Modellvorstellung, dass Adhäsion primär von chemischen, kovalenten Bindungen dominiert ist.

Comyn et al. untersuchten den Einfluss von Oberflächenbehandlung mittels von Sauerstoff-, Luft-, Argon- und Ammoniak-Plasma in Bezug auf die Festigkeitssteigerung bei Zugscher- und T-Schäl-Proben. Dabei wurden für die Schälversuche zwei 125x25x0,25 mm dicke PEEK Folienstreifen verwendet. Bei den Zugscherversuchen wurden die PEEK Folien zwischen zwei Stahlfügeteilen (25x100 mm, Überlapp 12 mm) eingeklebt. Ohne Vorbehandlung konnte keine Schälfestigkeit gemessen werden. Nach Luft-, Argon und Ammoniakplasmabehandlung jedoch, wurden Schälfestigkeiten von 4-5 kN/m erreicht. Die Zugscherfestigkeit konnte durch Plasmabehandlung von 17 MPa (unbehandelt) auf ca. 30-32 MPa gesteigert werden. Da auch ohne die Verwendung von sauerstoffhaltigen Gasen hochfeste Klebungen erzeugt werden konnten, muss die chemische Aktivierung nicht zwangsläufig mit einer Anlagerung von Sauerstoff einhergehen. Die höchste Zugscherfestigkeit von 35 MPa bei gemischt kohäsivem Versagen im Klebstoff und in der Folie erhielten Comyn et al. allerdings nach der Plasmabehandlung mit Sauerstoff. [Com+96].

Auch weitere Autoren wie beispielsweise Davies et al., Iqbal et al., Blackmann et al. und Occhiello et al. beobachteten eine Festigkeitssteigerung bei PEEK bzw. faserverstärktem PEEK für unterschiedliche Probekörper und Belastungsarten (DCB, Zugscher, Kopfzug) infolge einer Atmosphären- oder Niederdruckplasmabehandlung mit Sauerstoff oder Luft als Prozessgas. [Dav+91; Iqu+12; BKW94; Occ+92]

Mathieson et al. beobachtete eine Festigkeitssteigerung bei PEEK Zugscherproben nach einer UV/Ozon Behandlung. Ähnlich wie bei Comyn et al. waren die PEEK Folien zwischen zwei Stahlsubstraten eingeklebt (60x20x3 mm, bei einem Überlapp von 10 mm). Die Festigkeit stieg dabei von ca. 2,5 MPa auf ca. 13 MPa nach 1 min Bestrahlungsdauer. [MB96; MB95]

Shi et al. stellte mit Hilfe von DCB Proben ebenfalls eine signifikante Haftungsverbesserung bei PEEK Folien nach einer UV-C Bestrahlung unter Luft nach ca. 15 min fest. [SSB17]

Weitere Autoren führen die Festigkeitssteigerung unter der Voraussetzung einer kontaminationsfreien Oberfläche ebenfalls im Wesentlichen auf die chemische Aktivierung zurück. Dabei werden einheitlich die geschaffenen funktionellen Gruppen als Stellen zur Wechselwirkung mit dem Klebstoff genannt. Durch die gesteigerte Polarität und Oberflächenenergie wird dabei gleichzeitig das Benetzungsverhalten verbessert. Dies gilt gleichermaßen für PEEK [SSB17; MB96; MB95; Dav+91; HE87; Com+96; EBG12; Iqu+12; BKW94; Occ+92; Jha+10; IBB10; Kru+95; Hal+12; Lüm+18; KL02; Zho+14; Rot+95; Kra+17] als auch für eine Vielzahl weiterer Thermoplaste [Bd09; Bud+17; Shi+11; MB96; MB95; IBB10; Kru+95; Hoz+02; KC15; SMS11; Kra+17; KL02; Akr+16], die mit unterschiedlichen physikalischen Verfahren wie Plasma, VUV/ UV/Ozon, Corona und Laser behandelt wurden.

2.4. Fazit

Derzeit gibt es für Polymere keine einheitliche Erklärung dafür, welche Oberflächeneigenschaften material-, und verfahrensübergreifend zu hohen Klebfestigkeiten führen. Daher existiert eine hohe Anzahl an Modellvorstellungen zum Adhäsionsmechanismus, welche bereits in Kapitel 2.2.1 vorgestellt wurden. Bereits für nur ein Material gibt es derzeit keine einheitliche Erklärung. Beispielsweise können die Klebfestigkeiten von gestrahlten oder plasmabehandelten Epoxidharzproben auf gleich hohem Niveau liegen, obwohl die Oberflächen hinsichtlich der Chemie und Rauigkeit völlig unterschiedlich sind [Hol18].

Speziell für PEEK ist die Literatur zumindest insofern einheitlich, als dass eine chemische Funktionalisierung zur Erzeugung hochfester Klebungen vermeintlich notwendig sei. Dabei wird allerdings nicht berücksichtigt, dass bei einer physikalischen Vorbehandlung mehrere Oberflächeneigenschaften gleichzeitig verändert werden. Rauigkeiten im sub- μm Bereich, hervorgerufen durch den chemischen Ätzprozess bei physikalischer Vorbehandlung, werden nur teilweise angesprochen [Com+96; Akr+16; Wil+15; Rot+95; Kra+17]. Der mögliche Einfluss auf die Adhäsion wird dabei nicht weiter diskutiert.

Die Fragestellung wie eine gut klebbare PEEK Oberfläche hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften Topografie (Rauigkeit), Chemie und der Benetzung gestaltet sein muss bzw. wie diese durch Vorbehandlung passend modifiziert werden muss, bleibt offen. Ob und welche Unterschiede sich von PEEK zu anderen Polymeren wie z.B. Duroplasten ergeben, ist ebenfalls unklar. Für eine allgemeingültige Modellvorstellung bezüglich des Adhäsionsmechanismus, muss die Übertragbarkeit aber auf andere Polymere, andere Vorbehandlungsverfahren und andere Prozessgase gewährleistet sein.

3

Kapitel 3.

Methodik, verwendete Komponenten und Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Zusammenhänge zwischen den Oberflächeneigenschaften und der Klebfestigkeit anhand des Hochleistungsthermoplasten PEEK erarbeitet werden, um eine möglichst allgemeingültige Modellvorstellung bezüglich des Adhäsionsmechanismus abzuleiten. Um ein Verständnis für die Eigenschaften einer gut klebbaren Polymeroberfläche aufzubauen, ist es notwendig hochfeste Klebungen mit PEEK zu erzeugen. Da PEEK als schlecht klebbar gilt, sollen zunächst geeignete Vorbehandlungsverfahren gefunden werden und hinsichtlich der Adhäsionssteigerung optimiert werden.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde bewusst kein faserverstärktes PEEK ausgewählt. Bedingt durch die Fasern bestehen beim FVK Verbund Inhomogenitäten bezüglich der Steifigkeit und Festigkeit. Die während der zerstörenden Prüfung wirkenden Lasten können Spannungsspitzen an inneren Fehlstellen wie beispielsweise der Grenzfläche Faser-Matrix hervorrufen. Daher tritt bei FVK häufig ein Versagen an der Grenzfläche Faser-Matrix innerhalb der ersten Faserlage vor dem kohäsiven Versagen des Klebstoffes oder der Grenzfläche der Klebung ein [Sch19; Sch15; Hol18; Bd09]. Zudem ist bei Organoblechen herstellungsbedingt die oberste Faserlage meist durch eine Schicht Matrix bedeckt [Sch07]. Adhäsion findet also hauptsächlich zwischen der Matrix und dem Klebstoff statt. Somit lassen sich Folien verwenden, die erheblich günstiger als Plattenware sind. Bei Thermoplasten bzw. PEEK kommt neben den Oberflächeneigenschaften Topografie, Chemie und Benetzung noch die Morphologie bzw. der Kristallinitätsgrad als Einflussfaktor hinzu. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene PEEK Ausführungen untersucht; eine (quasi-) amorphe und eine höher kristalline PEEK Ausführung. Als Klebstoff wurde ein luftfahrtzugelassener Epoxidharzklebstoff verwendet. Aufgrund der hohen Anforderungen an Steifigkeit und Festigkeit sind für strukturelle Klebungen derzeit nur diese relevant.

Zur Vorbehandlung der PEEK Folien wurden drei Verfahren ausgewählt. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei allerdings auf der Vorbehandlung mittels VUV Strahlung. Da die VUV Strahlung in der Lage ist tief in das PEEK Material einzudringen, wurde zusätzlich der Einfluss der Strahlung auf PEEK im Volumen (z.B. Degradation) betrachtet. Das Niederdruckplasma und das Vakuumsaugstrahlen wurden als Referenzverfahren ausgewählt.

Das Vakuumsaugstrahlen erzeugt eine im μm Maßstab raue Oberfläche, ohne weitere chemische Modifikation. Das Niederdruckplasma mit Sauerstoff als Prozessgas modifiziert dagegen die Oberflächenchemie. Es stellt zudem ein bereits etabliertes Verfahren dar, welches sehr ho-

mogen wirkt und der Literatur nach hohe Klebfestigkeiten mit PEEK erzielt.

Um Zusammenhänge zwischen der Klebfestigkeit und den Oberflächeneigenschaften ableiten zu können, wurden die modifizierten Oberflächen in Bezug auf Chemie, Topografie und Benetzung quantifiziert. Da Adhäsion ein Grenzschichtphänomen ist, muss eine entsprechende Oberflächensensitivität der analytischen Verfahren gewährleistet sein (vgl. Kapitel 2.2.2). Zur Erfassung von Informationen zur chemischen Zusammensetzung wurde daher die Röntgenphotoelektronenspektroskopie gewählt.

Zur Erfassung der Topografie im μm Bereich wurde das konfokale Laserrastermikroskop verwendet und für die Topografie im sub- μm Maßstab das Rasterkraftmikroskop. Beide Verfahren liefern eine Höheninformation und ermöglichen somit eine direkte quantitative Beschreibung der Rauigkeit.

Die freie Oberflächenenergie gilt als Maß für die Benetzbarkeit der Oberfläche und wird durch Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Trotz der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen eingeschränkten Gültigkeit auf realen (inhomogen und rauen) Oberflächen wurde sie im Rahmen dieser Arbeit angewendet, da die makroskopische Benetzbarkeit nach der Literatur eine anerkannte Voraussetzung dafür ist, dass Klebstoff und Oberfläche miteinander wechselwirken können [MBY01; Bd09; Bro+09; dÖA11].

Zur qualitativen Erfassung der Klebfestigkeit und damit der Adhäsionskräfte wurden mechanische Tests durchgeführt (vgl. Kapitel 2.2.3). Um mehrere Belastungsarten zu berücksichtigen, wurden zwei verschiedene Arten von Prüfkörpern ausgewählt. Da Klebeverbindungen konstruktionsbedingt meist auf Schub (Mode II,III) ausgelegt sind, wurde zum einen die einfach überlappte Zugscherprobe gewählt. Für Normalbelastungen (Mode I) wurde zum anderen eine Art Kopfbzugprobe gewählt. Der Test fand mittels dem sogenannten LUMiFrac Adhesion Analyzer statt. Beide Probekörper zeigten gute Ergebnisse in Bezug auf die erzielbare Festigkeitssteigerung und Reproduzierbarkeit.

Die Langzeitstabilität der erzeugten Grenzflächen im geklebten Verbund wurde durch entsprechende Alterungsprüfungen untersucht. In dieser Arbeit wurde zum Altern der Proben der „Highly Accelerated Stress Test“ (HAST) verwendet. Es handelt sich hierbei um einen stark beschleunigten Klimatest, bei dem die Sättigung des Systems mit Feuchte sehr schnell erfolgt. Zwar stellt der HAST keine Simulation realer Umweltbedingungen dar, dennoch lassen sich mögliche Alterungseffekte schnell abschätzen.

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben wird der Oberflächenchemie für den Haftungsaufbau, insbesondere bei PEEK, eine große Bedeutung zugesprochen. Um die Auswirkungen der durch Behandlung modifizierten Oberflächenbeschaffenheit auf den Haftungsaufbau (Adhäsionsmechanismus) im Detail zu verstehen, wurde der Vorbehandlungsprozess gezielt erweitert. Dabei wurden zur VUV Behandlung inerte Prozessgase (Argon, Stickstoff) eingesetzt. Zudem wurden Proben nach der VUV Behandlung in Luft sowie nach der Plasmabehandlung mit Sauerstoff mit verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, Wasser) gespült. Erneut wurden die Oberflächeneigenschaften mit den erzielten Klebfestigkeiten verglichen.

Mithilfe dieser Untersuchungen soll ein Zusammenhang zwischen den jeweiligen Oberflächeneigenschaften und der Festigkeitssteigerung hergestellt werden. Daraus kann im Anschluss eine Theorie, in Form einer Modellvorstellung formuliert werden, wie Wechselwirkung stattfinden kann und somit auch, wie eine gut klebbare Oberfläche gestaltet sein muss.

Für eine möglichst allgemeingültige Modellvorstellung müssen die Ergebnisse auf andere Polymere übertragbar sein. Daher wurden ausgewählte Versuche mit weiteren Thermoplasten wiederholt. Hierfür wurden die beiden Hochleistungsthermoplaste Polyetherimid (PEI) und Polyethersulfon (PES) ausgewählt. Beide genügen den hohen Materialanforderungen der Luftfahrtindustrie bezüglich der thermischen und chemischen Beständigkeit sowie denen der mechanischen Eigenschaften. Im Vergleich zu PEEK, welches in seiner Wiederholeinheit der Strukturformel zwei Ether- und eine Ketongruppe enthält, kommen bei PEI die enthaltenen Imidgruppen und bei PES die chemisch sehr stabile Sulfongruppe als weitere Variation hinzu. Für den Vergleich zu den räumlich eng vernetzten Duroplasten wurde ein hochreines, luftfahrtzugelassenes Epoxidharz ausgewählt. Als technisch relevanter Duroplast wurde zusätzlich 8552/IM7, ein FVK mit Epoxidmatrix (Prepreg) verwendet.

Im Folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien, Verfahren und Prozesse genauer vorgestellt.

3.1. Verwendete Komponenten

3.1.1. Substrate

Der Fokus der Untersuchungen liegt auf dem Hochleistungsthermoplast PEEK. Darüber hinaus sind die für weiterführende Versuche im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Thermoplaste (Polyetherimid, Polyethersulfon) sowie Duroplaste (RTM6, 8552) aufgeführt. Die wichtigsten Materialeigenschaften nach Herstellerangaben sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Es wurden PEEK Folien mit einer Dicke von $250\ \mu\text{m}$ in einer (quasi-) amorphen (LITE K) und einer teilkristallinen (LITE TK) Ausführung der Firma Lipp Terler (LITE GmbH, Graflenz, Österreich) verwendet [LIT16b; LIT16a].

Die Thermoplaste PEI Ultem1000 von Sabic (Riad, Saudi Arabia) und PES Radel-A200 von Ajedim, Solvay (Brüssel, Belgien) sind ebenfalls extrudierte Folien, mit einer Folienstärke von $125\ \mu\text{m}$. [Sol11; Sab17]. Seitens des Herstellers waren nur halb so dicke Folien bei vergleichbarer Oberflächenrauigkeit lieferbar.

Die Oberfläche aller im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Folien ist makroskopisch glatt, da entsprechende Walzen im Extrusionsprozess verwendet wurden. Somit weisen alle Folien eine vergleichbare Oberflächenrauheit auf.

Tabelle 3.1.: Mechanische und thermische Materialkennwerte verwendeter Polymere nach Herstellerangaben [LIT16b; LIT16a; Sol11; Sab17; Hex16b; Hex16a]. tk – teilkristallin, a – amorph, *- ausgehärtetes Epoxidharz, **-bei Wasserlagerung, Handelsnamen: PEEK tk - LITE TK, PEEK a - PEEK K, PEI Ultem 1000, PES Radel A-200.

	σ_{Zug} [MPa]	σ_{Bruch} [MPa]	ϵ_{Bruch} [%]	E-Modul [MPa]	T_g [°C]	T_s [°C]	Feuchtigkeits- aufnahme** [%]	Kristallini- tätsgrad [%]
PEEK tk	90	130	170	3200	143	343	0,4 - 0,6	33
PEEK a	65	110	200	2300	143	343	0,4 - 0,6	16
PEI	110	60	80	3580	217	-	0,7	0
PES	83	-	25 - 75	2650	225	-	0,7	0
RTM6*	75	-	3,4	2890	170	-	2,5	-
8552*	121	-	1,7	4670	200	-	1,5	-

Als Duroplast wurde zum einen das hochreine RTM Epoxidharz HexFlowRTM6 von Hexcel Composites (Stamford, USA) in Form von 2 mm dicken Proben (Plättchen) verwendet [Hex16b]. Für die Probenherstellung wurden zunächst 120x120 mm² große Platten in einer Aluminiumform hergestellt (Aushärtung für 2 Stunden bei 180 °C im Ofen). Um auf Trennmittel zu verzichten, war am Boden der Aluminiumform PEEK als Trennfolie eingelegt [Zim+19]. Abschließend wurden die gegossenen Platten einseitig auf 2 mm Probendicke gefräst. Alle Untersuchungen wurden auf der nicht-gefrästen und damit makroskopisch glatten Seite durchgeführt.

Als technisch relevanter Duroplast wurde das Prepreg HexPly8552/IM7 von Hexcel Composites, verwendet. Dabei ist „8552“ die Bezeichnung des Harzsystems und „IM7“ die der Kohlenstofffaser. Die 2 mm dicken, quasi-isotropen Platten wurden nach dem vom Hersteller empfohlenen Aushärtezyklus im Autoklaven gehärtet (180 °C für 2 Stunden mit 7 bar Druck im Autoklaven und 0,2 bar Plattenvakuum) [Hex16a]. Auch hier wurden alle Untersuchungen auf der makroskopisch glatten mit Trennfolie (A5000, Richmond Aerovac, Santa Fe Springs, USA) belegten Seite durchgeführt.

3.1.2. Charakterisierung der PEEK Folien

Die PEEK Folien wurden eingangs mittels Zugprüfung und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) hinsichtlich der mechanischen und thermischen Materialeigenschaften charakterisiert und mit den Herstellerangaben verglichen. Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der verwendeten Folien wurden je fünf Prüfkörper nach DIN EN ISO 527-2 entsprechenden Zugproben (Typ 1BA) hergestellt [Deu12b]. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur mit der Universalzugprüfmaschine ZwickRoell 1445 durchgeführt. Zur Ermittlung der Zugspannung

und des E-Moduls lag die Prüfgeschwindigkeit bei 1 mm/min. Nach Erreichen der Streckgrenzenüberhöhung wurde die Prüfgeschwindigkeit bis zum Versagen der Probe (Bruchspannung) auf 100 mm/min hochgeregelt [Deu03].

Die Dehnung der Folienprüfkörper wurde mit dem optischen Extensometer lighXtens von ZwickRoell (Ulm, Deutschland) aufgenommen. Bei diesem Messsystem wird die Bewegung zweier Messpunkte, welche in einem Abstand 25 mm im Bereich der Prüflänge auf die Probe geklebt werden, zueinander erfasst. Die Folienzugprüfkörper wurden mittels Laser ausgeschnitten, um eine möglichst glatte, kerbfreie Schnittkante zu erzeugen. Verwendet wurde hierfür die TruMark Station 5000 der TRUMPH Laser Marketing Systems AG (Grüsch, Schweiz).

Abbildung 3.1 zeigt das Spannungs-Dehnungsverhalten einer amorphen und teilkristallinen PEEK Folienzugprobe. Die hier gezeigten Proben wurden in Extrusionsrichtung ausgeschnitten und auf Zug belastet. Zu erkennen ist der für PEEK typische Verlauf, gekennzeichnet durch einen Spannungsabfall nach Überschreiten der Zugspannung, gefolgt von einem Plateau und anschließend einer Verfestigung bis zum Bruch. Teilkristallines PEEK zeigt gegenüber amorphem PEEK die erwartete höhere Zugfestigkeit.

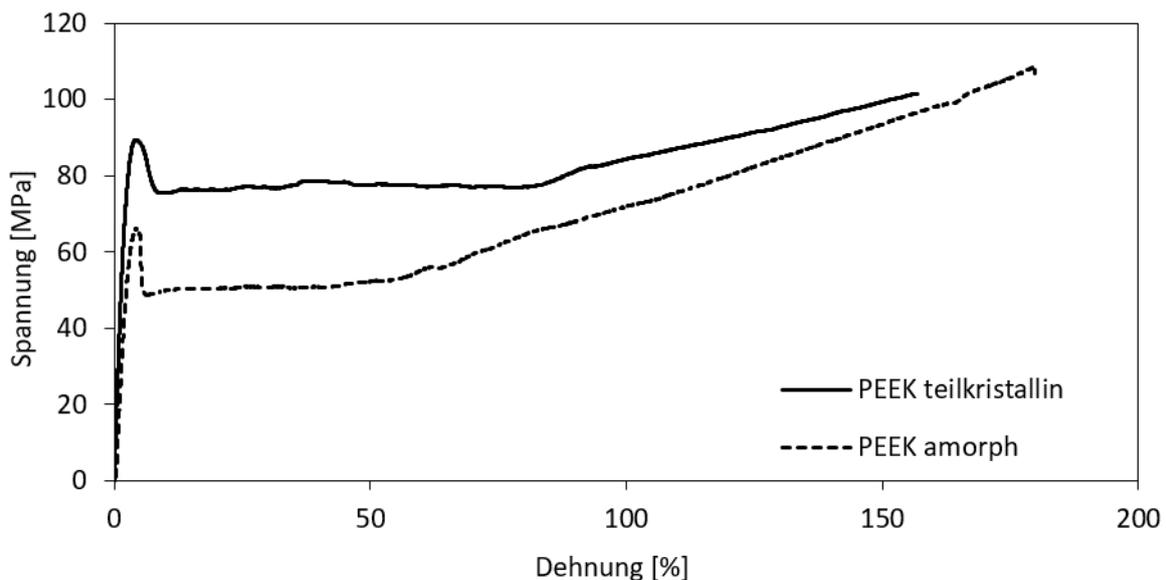


Abbildung 3.1.: Spannungs-Dehnungs-Kurven von amorphen und teilkristallinen Folien-Prüfkörpern nach DIN EN ISO 527-1 bei Raumtemperatur $T=25\text{ °C}$ [Deu03]. Zugbelastung längs der Extrusionsrichtung der Folien.

Abbildung 3.2 zeigt die gemittelten mechanische Materialkennwerte der PEEK Proben einer amorphen (a) und teilkristallinen (b) Ausführung bei Belastung längs (lE) und quer (qE) in Bezug auf die Extrusionsrichtung. Die Zugspannung, Zugdehnung sowie der E-Modul stimmen dabei mit den Herstellerangaben (Tabelle 3.1) überein. Unterschiede in der Belastungsrichtung der Folien (längs oder quer zur Extrusionsrichtung) sind nicht feststellbar.

3. Methodik, verwendete Komponenten und Verfahren

Die DSC Messungen zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur wurden mit dem DSC 204F1 Phoenix 240-12-0219-L von Netzsch Gerätebau (Selb, Deutschland), mit ca. 12 mg PEEK Folie (Referenz Luft) von 25 °C bis 400 °C und einer Temperaturrampe von 10 K/min durchgeführt. Die Auswertung des Glasüberganges und die Flächenauswertung der „Enthalpie-Peaks“ erfolgte mit der Herstellersoftware Proteus61.

Die ermittelte Glasübergangstemperatur T_g mit ca. 154 °C für teilkristallines und 144 °C für amorphes PEEK stimmt gut mit den Herstellerangaben von 143 °C (vgl. Tabelle 3.1) überein. Der Kristallinitätsgrad der PEEK Folien K_m in % wurde nach Gleichung 3.1 aus den DSC Messdaten berechnet.

$$K_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

Wobei ΔH_m die gemessene Schmelzenthalpie der Probe als Integration der Fläche unter dem Schmelzpeak und ΔH_m^0 die Schmelzenthalpie der reinen Kristallite als Literaturwert ist. Für PEEK ist $\Delta H_m^0=130$ J/g [Kai+15; ERT03]. Die gemessene Schmelzenthalpie für amorphes PEEK beträgt $\Delta H_{m,a}=22,1$ J/g und für teilkristallines PEEK $\Delta H_{m,tk}=44$ J/g. Somit ergibt sich für teilkristallines PEEK ein Kristallinitätsgrad von ca. 33 % und für die (quasi-) amorphe Ausföhrung einer von ca. 17 %.

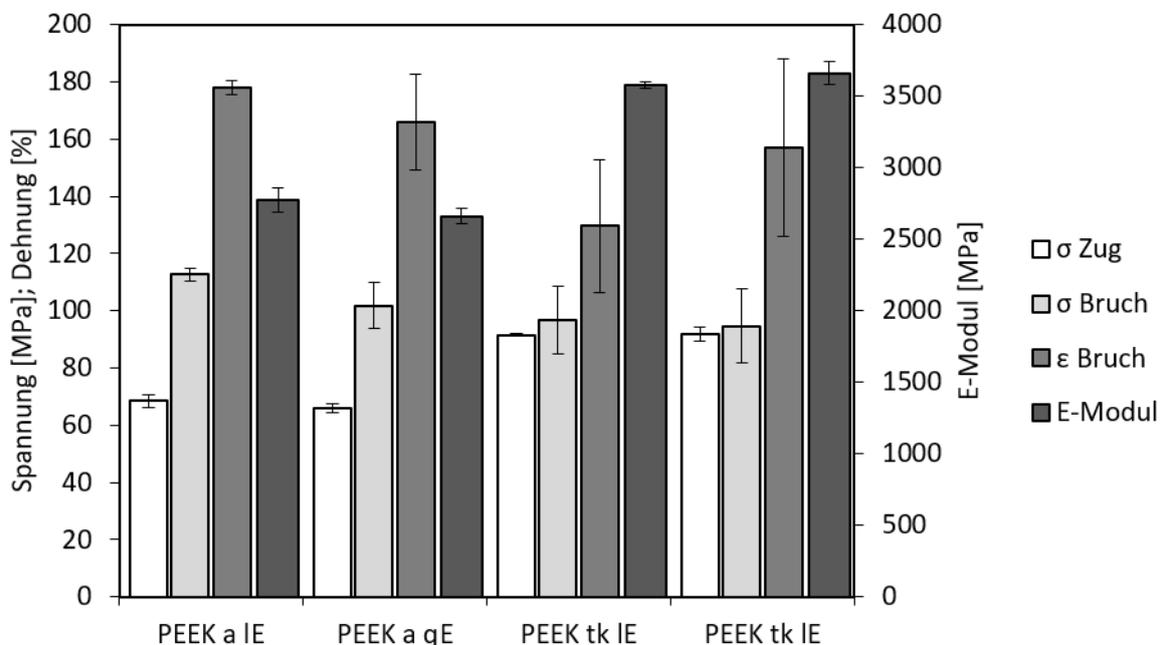


Abbildung 3.2.: Bei Raumtemperatur ($T=25$ °C) Ermittelte Zug- und Bruchspannung, E-Modul sowie die Bruchdehnung für amorphe (a) und teilkristalline (tk) Folienzugproben längs (IE) der und quer (qE) zur Extrusionsrichtung.

3.1.3. Klebstoff

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Mischung aus zwei 2K-Epoxidklebstoffen Hysol EA 9395 und Hysol EA 9396 der Firma Henkel (Düsseldorf) verwendet [Hen13a; Hen13b]. Bei dem Mischungsverhältnis 20:80 (EA 9395 : EA9396) erhält man einen pastösen Klebstoff. Beide Klebstoffe basieren auf Bisphenol-A-Epichlorhydrin und einem aminischen Härter. Hysol EA 9395 unterscheidet sich durch enthaltene silikatischen Füllstoffe (pyrogene Kieselsäure und Quarz) von dem ungefüllten Hysol EA 9396.

Schneider bestimmte mittels Zugversuchen nach DIN EN ISO 527-2 (Probekörper Typ 1BA) die mechanischen Kennwerte dieser ausgehärteten Klebstoffmischung. Die Aushärtung der Proben erfolgte für 1 Stunde bei 66 °C im Ofen. Die ermittelte Bruchfestigkeit betrug 60,4 MPa, die Bruchdehnung ca. 2,5 % und der E-Modul 4395,5 MPa. [Sch19]

Für die Bestimmung der Oberflächenenergie des Klebstoffes wurde die „Pendant Drop“ Methode (hängender Tropfen) angewandt. Hierbei wird ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit bzw. des flüssigen Klebstoffes auf ein bestimmtes Volumen vergrößert, bis er frei hängt und von der Schwerkraft verformt wird. Die Tropfenform ist charakteristisch für den Gleichgewichtszustand der Schwerkraft und der Oberflächenspannung. Die sich einstellende Form des hängenden Tropfens kann durch zwei Hauptradien (R_1 , R_2) sowie seine Länge l geometrisch beschrieben werden. Mit Hilfe der Young – Laplace Gleichung (Gleichung 3.2) kann dann, bei bekannter Dichte der Flüssigkeit, die Oberflächenspannung gegenüber Luft bestimmt werden. [NS96; KE10; Krü16b; Krü10]

$$\gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho g l \quad (3.2)$$

Wobei:

γ – Oberflächenspannung der Flüssigkeit

R_1 , R_2 – Hauptkrümmungsradien des hängenden Tropfens

ρ – Dichte der Flüssigkeit

g – Erdbeschleunigung

l – (vertikale) Länge des Tropfens

Für den Klebstoff Hysol EA 9396 wurde mit Hilfe der „Pendant Drop“ Methode eine Oberflächenenergie von ca. $35 \pm 3 \text{ mJ/m}^2$ bestimmt. Die Messung mit Hysol EA 9395 sowie der Mischung des Hysol EA 9395 und des Hysol EA 9396, war aufgrund der hohen Viskosität nicht möglich. Kopczyńska und Ehrenstein untersuchten mehrere flüssige Reaktionsharze (Epoxid und Polyurethan) mit Hilfe verschiedener Methoden (hängender Tropfen, Wilhelmy Platte und Noüy Ring [Krü16b; Krü10]). Sie stellen methodenübergreifend nur sehr geringe Unterschiede in den gemessenen Oberflächenenergien fest. Im Mittel bewegten sich die ermittelten Oberflächenenergien der verschiedenen Reaktionsharze ebenfalls alle bei ca. 35 mJ/m^2 [KE10]. Es ist also davon auszugehen, dass auch die Oberflächenenergien des Hysol EA 9395 sowie der verwendeten Klebstoffmischung im Bereich von Epoxidharzen zwischen 30-40 mJ/m^2 liegen.

3.2. Fertigung von Probekörpern und zerstörende Prüfung

Um Zug- und Scherfestigkeiten der geklebten Verbunde testen zu können, wurden entsprechende Prüfkörper ausgewählt. Für die Belastung auf Schub wurde eine einfach überlappte Zugscherprobe und für Normalbelastung eine Art Kopfzugprobe festgelegt, welche mittels des LUMiFrac Adhesion Analyzers getestet wurde. Werden wie im Rahmen dieser Arbeit dünne, flexible Folien verwendet, müssen die genormten Versuche modifiziert werden. Für den gewählten Kopfzugversuch müssen die biegeschlaffen Folien durch Aufdopplung versteift werden. Eine noch stärkere Abwandlung vom genormten Versuch ist dagegen für den Zugscherversuch notwendig. Um ihn bei vergleichbarer Steifigkeit wie bei Metallklebungen auch für Folien nutzen zu können, klebten beispielsweise Comyn et al. oder Matthiesen et al. die Polymerfolien zwischen zwei Stahl-Substrate. Dabei konnten sie nur leicht verminderte Klebfestigkeiten gegenüber Prüfkörpern ohne eingelegte Folie messen. [Com+96; MB95]

3.2.1. Zugscherversuch

Wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist, wurden die Folien-Zugscherprobekörper in Anlehnung an Comyn et. al sowie an die DIN EN 1465 unter zu Hilfenahme von zwei Aluminiumsubstraten (2024, plattiert, Abmaße: 100x25x3 mm) hergestellt [Com+96; Deu09a].

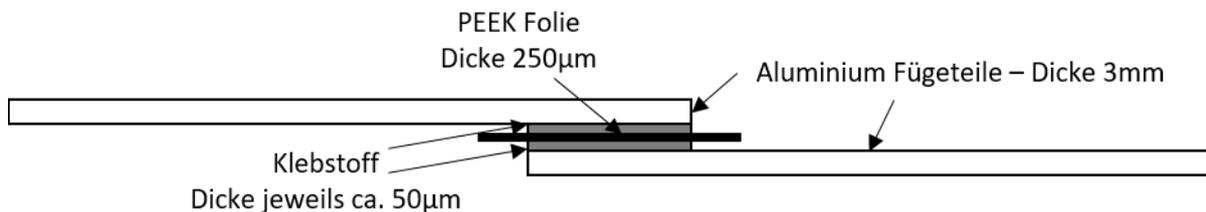


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Folien-Zugscherprüfkörper mit 25 mm Breite und 12,5 mm Überlappung.

Zum Sicherstellen einer hohen Adhäsion zwischen Klebstoff und Aluminium, wurden die Aluminiumsubstrate mit dem UV Laser TruMark Station 5000 der Firma Trumpf bei einer Pulsfrequenz von 20 kHz, einer Leistung von 95 %, einem Vorschub von 100 mm/s sowie einer Spurbreite von 0,05 mm vorbehandelt. Anschließend wurden die sich mit 12,5 mm überlappenden Klebflächen ($25 \times 12,5 \text{ mm}^2$) mittels eines sehr dünnen Teflon-Klebebandes von 0,05 mm Dicke maskiert. Der Klebstoff wurde dünn auf beide Fügebauteile aufgebracht und die PEEK Folie darin eingelegt. Zur Fixierung wurden Klemmen verwendet, welche zusätzlich eine Druckkraft auf die Klebfläche aufbringen, sodass sich eine Klebfugendicke beidseitig der Folie auf die Größe der Füllstoffpartikel von ca. $50\text{-}60 \mu\text{m}$ einstellte. Der austretende Klebstoff wurde entfernt. Die Aushärtung des Klebstoffes erfolgte unmittelbar nach dem Fügen für 1 Stunde bei

66 °C im Ofen. Der Stichprobenumfang für die Versuchsgruppe betrug jeweils fünf Proben. Die zerstörende Prüfung erfolgte in der Universalzugprüfmaschine ZwickRoell Z020 bei einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Folien mit einer Stärke von 250 μm verwendet. Darüber hinaus wurden noch andere Foliendicken getestet, um den Einfluss unterschiedlicher Foliendicken auf die Festigkeit bewerten zu können. Es wurden drei Folien von 250 μm , 625 μm und 1000 μm Dicke getestet. Um adhäsives Versagen zu vermeiden wurden diese beidseitig plasmabehandelt (vgl. Kapitel 3.3.2). Abbildung 3.4 zeigt den Einfluss der Foliendicke auf die Zug-scherfestigkeit. Die höchste Festigkeit (kohäsives Versagen) wurde für die Klebung ohne eingelegte Folie gemessen. Durch die Verwendung einer Folie nimmt die Festigkeit ab und sinkt im Trend mit zunehmender Foliendicke weiter leicht ab. Die Proben mit Folie zeigen ebenfalls ein kohäsives Versagen im Klebstoff. Das bedeutet, dass für beide Probenvarianten (mit und ohne Folie) trotz unterschiedlich hoher Festigkeiten, die Strukturfestigkeit des Klebstoffes erreicht wurde.

Für die Zugscherprobe ist bekannt, dass unter Belastung eine Schubspannung aufgebaut wird, welche zu den Enden des überlappenden Bereichs ansteigt. Die Exzentrizität des Lastangriffspunktes an den Fügeteilen verursacht ein Biegemoment, sodass zusätzlich Schälspannungen auftreten. Durch die Verwendung einer Folie werden diese Lastangriffspunkte weiter nach außen, aus der Symmetrieebene des Probekörpers, verschoben. Dadurch wird das unter Belastung hervorgerufene Moment verstärkt und die Rotation der Fügeteile vergrößert. Somit nimmt auch die Schälbelastung in der Probe zu [Hab09; GR44; Har73]. Vermutlich führt dies zu der Festigkeitsabnahme bei Verwendung der Folien. Die Abnahme liegt bei der dieser Arbeit verwendeten Foliendicke von 250 μm bei ca. 15-20 %.

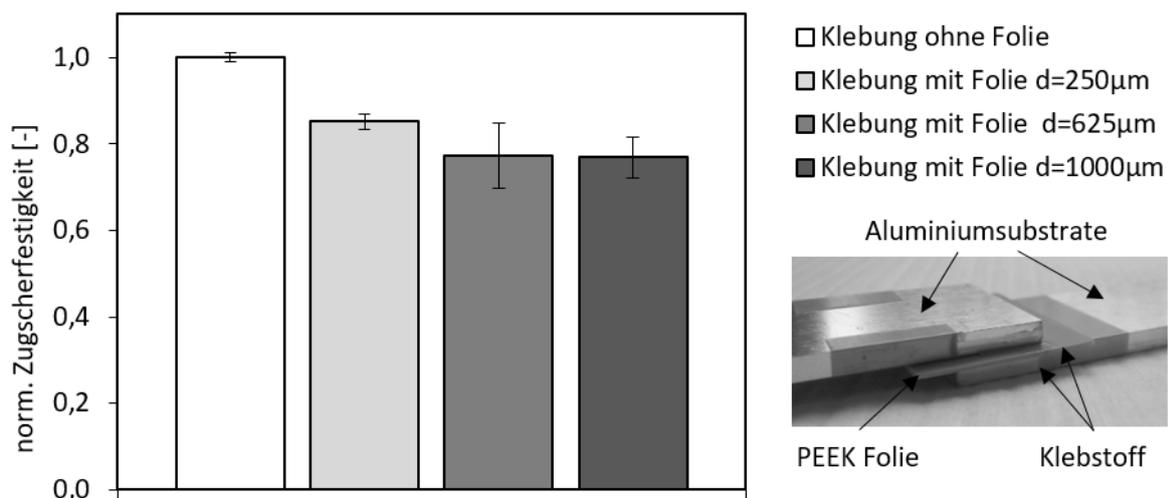


Abbildung 3.4.: Einfluss der Verwendung einer eingeklebten Folie sowie der Foliendicke auf die erzielbare Zugscherfestigkeit. Die Festigkeiten sind dabei auf die mittlere Zugscherfestigkeit der Probe ohne eingeklebte Folie normiert.

3.2.2. Kopfzugversuch

Um die Normalspannungsbelastung (Mode I) geklebter PEEK Proben testen zu können, wurden spezielle Kopfzugversuche mit dem LUMiFrac Adhesion Analyzer der Firma LUM GmbH (Berlin) durchgeführt. Die Kraft wird hierbei durch einen mittig auf die PEEK Probe (25x25 mm) geklebten Aluminiumstempel senkrecht zur Klebefläche $A=78,5 \text{ mm}^2$ aufgebracht. Hierfür muss die Probe steif genug sein, um Durchbiegung und dabei auftretende Schällasten zu minimieren. Die PEEK Folien wurden daher mit Aluminiumplättchen verstärkt (Laserparameter: Pulsfrequenz 20 kHz, Leistung 95 %, Vorschub 100 mm/s, Spurbreite 0,05 mm). Die verwendeten runden Prüfstempel haben einen Durchmesser von $d=10 \text{ mm}$. Die Stempel und Aluminiumplättchen wurden ebenfalls laservorbehandelt, um adhäsives Versagen zu vermeiden.

Anschließend wurde der Klebstoff auf die Stempelfläche aufgetragen (25-30 mg) und dieser auf die Probe gesetzt. Ein Gewicht von ca. 35 g stellte über die Druckkraft von ca. 4 MPa eine Klebschichtdicke von ca. 60-70 μm ein. Die Aushärtung des Klebstoffes erfolgte für 1 Stunde bei 66 °C.

Zur Prüfung wird auf den Stempel ein Gewicht geschraubt und mit einer Hülse versehen. Der gesamte Probenaufbau wird dann in den Adhesion Analyser (Zentrifuge) eingebracht. Die Hülse liegt dabei um den Stempel auf der Probe auf und hält das Gewicht in einer kleinen Distanz zu einem Detektor. Bei Rotation wird die Probe durch das Gewicht eine Zentrifugalkraft F_Z erzeugt, welche senkrecht auf die Klebung wirkt. Versagt die Klebung, trifft das Gewicht auf den Detektor. Über die Masse des Prüfgewichts m_Z , die Drehzahl beim Versagen n_Z und den Abstand zur Rotationsachse r_Z kann die Kraft beim Versagen ermittelt werden. Die zerstörende Prüfung erfolgte kraftgeregelt mit 20 N/s. Mit der Klebefläche A des Stempels wurde weiter die Festigkeit nach Gleichung 3.3 berechnet. Der Stichprobenumfang i betrug für jeden Parameter $i=5$.

$$\sigma_Z = \frac{F_Z}{A_s} = \frac{m_Z \omega^2 r_Z}{\frac{\pi d_s^2}{4}} = 16\pi \frac{m_Z n_Z^2 r_Z}{d_s^2}, \text{ mit } \omega = 2\pi n_Z \quad (3.3)$$

Wie bei der Zugscherfestigkeit, soll auch für die Kopfzugfestigkeit der Einfluss verschiedener Foliendicken auf die Festigkeit betrachtet werden. Abbildung 3.5 zeigt den Einfluss der Foliendicke auf die erzielbare Festigkeit.

Die Folien wurden dafür plasmabehandelt um adhäsives Versagen zu vermeiden (vgl. Kapitel 3.3.2). Die höchste Kopfzugfestigkeit wird wie erwartet für die Aluminiumprobe (ohne Folie) bei kohäsivem Klebstoffversagen gemessen. Durch die Verwendung der Folie sinkt die Kopfzugfestigkeit zwar um ca. 10 % ab, aber auch diese Proben zeigen ein kohäsives Versagen im Klebstoff. Für die unterschiedlichen Foliendicken sind innerhalb der Standardabweichung keine Unterschiede in der Festigkeit zu erkennen.

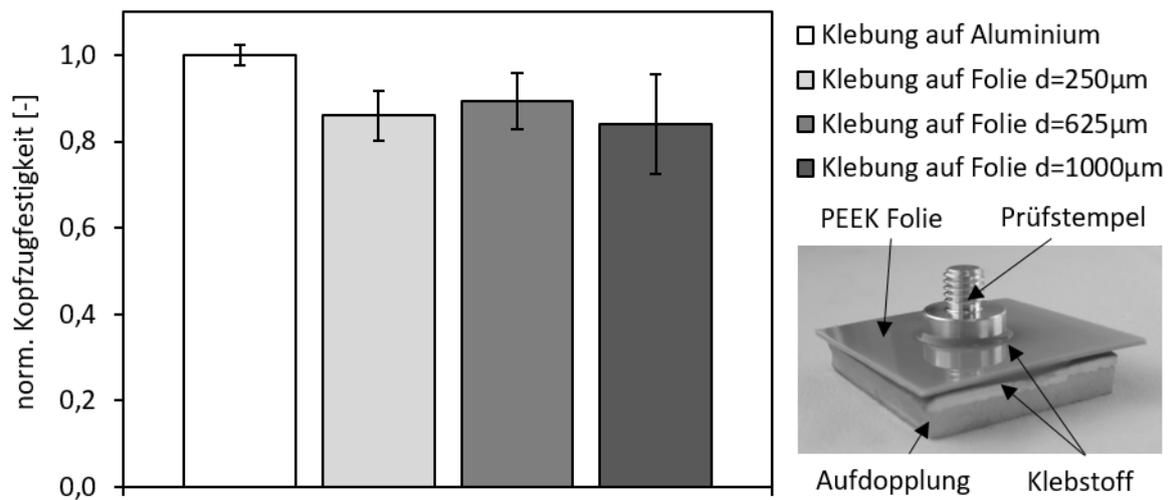


Abbildung 3.5.: Einfluss der Verwendung einer eingeklebten Folie sowie der Folienstärke auf die erzielbare Kopfbzugfestigkeit. Die Festigkeiten sind dabei auf die mittlere Kopfbzugfestigkeit der Probe ohne eingeklebte Folie normiert.

Bei den Folienproben wird im Vergleich zu den Aluminiumproben die Folie sowie der zur Aufdopplung verwendete Klebstoff unter Last möglicherweise leicht verformt. Wie schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt ist, bewirkt eine Durchbiegung zusätzliche Schällasten am Rand der Klebung, welche die erzielbare Festigkeit gegenüber den Aluminiumproben ohne Folie reduziert.

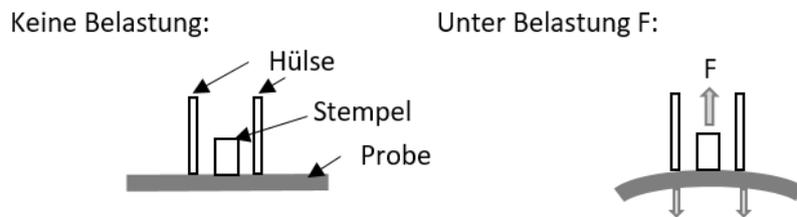


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Durchbiegung der (LumiFrac) Kopfbzugprobe bei Belastung.

Da das Prinzip der mittels dem LUMiFrac Adhesion Analyzer getesteten Kopfbzugproben relativ neu ist, soll im Folgenden der zu erwartende Spannungszustand anhand einer einfachen Finite Elemente Rechnung (FE Rechnung) betrachtet werden. Die statisch-mechanischen (impliziten) FE Analysen wurden in ANSYS 2019 R1 für die in dieser Arbeit verwendeten (teilkristallinen) PEEK Proben durchgeführt. Da PEEK eine sehr hohe Bruchdehnung aufweist, wurde mit einem abschnittsweise linearen Materialmodell gerechnet. Die hierfür notwendigen Materialdaten beruhen auf den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Zugversuchen. Im Kopfbzugversuch wird die Folie allerdings in Dickenrichtung belastet und entspricht somit nicht einer klassischen Zugprüfung. Diese Annahme muss also bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt wer-

den. Auch kann der für PEEK im Zugversuch typische Spannungsabfall nach Erreichen der Zugfestigkeit bei einer statisch-mechanischen Analyse nicht in ANSYS implementiert werden. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten wurde deshalb wie in Abbildung 3.7 (b) dargestellt, entsprechend vereinfacht. Im Anhang A.1 ist Modellerstellung und die FE Rechnung detailliert vorgestellt.

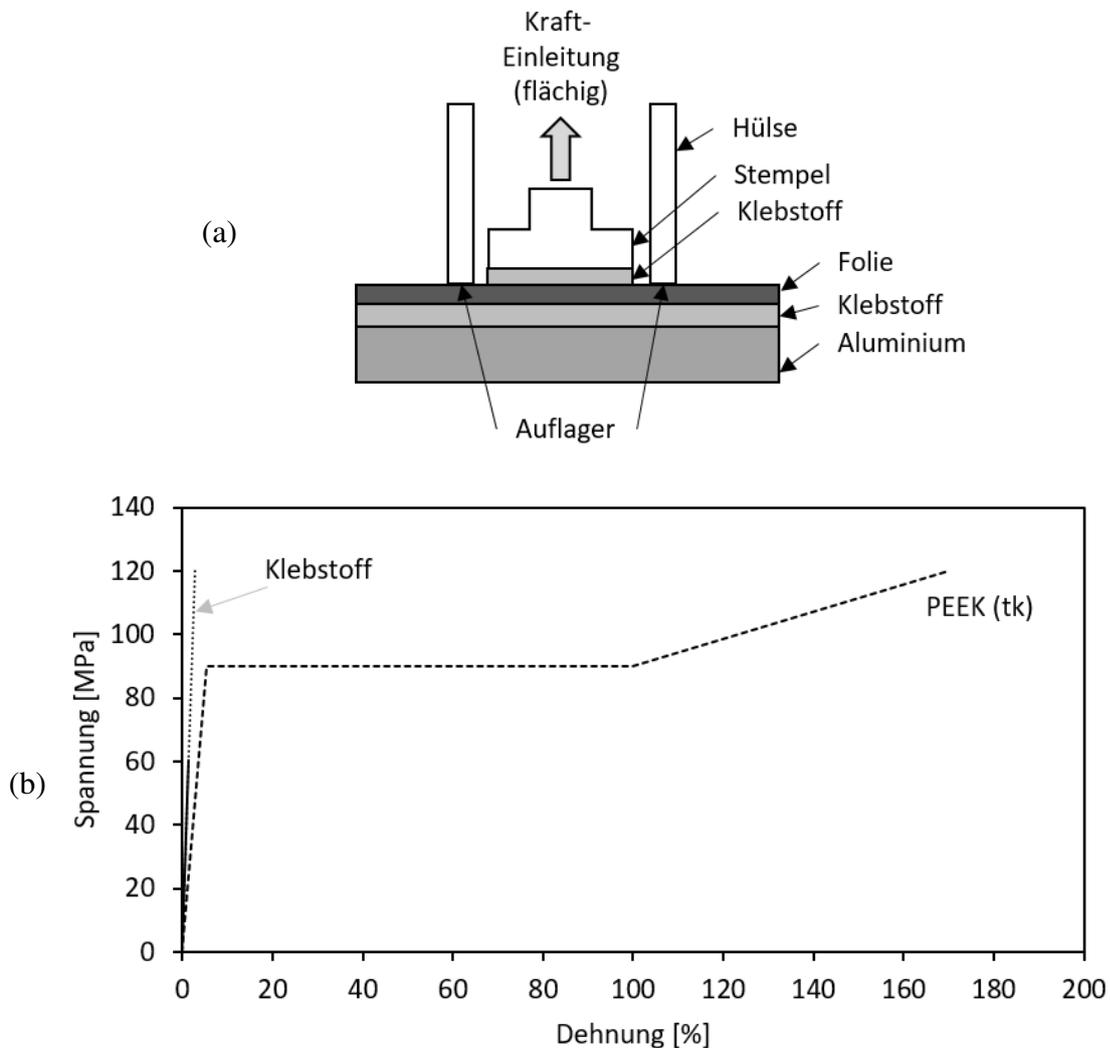


Abbildung 3.7.: (a) Schnitt mittig durch das 3D CAD-Modell, (b) vereinfachter (quasi-linearer) in ANSYS implementierter Spannungs-Dehnungs-Verlauf von teilkristallinem PEEK.

Abbildung 3.7 (a) zeigt einen Schnitt mittig durch das schematische 3D Modell. Dieses besteht aus einer 5 mm dicken Lage Aluminium, an die eine dünne Klebstoffschicht die 250 μm dicke PEEK Folie angebonden ist. Darüber ist der Stempel mit einer 100 μm dünnen Klebstoffschicht modelliert. Die Anbindung der verschiedenen Materiallagen ist jeweils „ideal fest“, d.h. es werden keine Verschiebungen der aneinander grenzenden Elemente zugelassen. Die gesamte Probe

ist über die Querschnittsfläche der Hülse aufliegend gelagert. Die angelegte Kraft von 5,5 kN (entspricht 70 MPa^1 bei $d_s=10 \text{ mm}$) wird flächig über das Ende des Prüfstempels normal zur Probenoberfläche eingeleitet.

In Abbildung 3.8 ist die auf die angelegte, nominale Last normierte z-Normalspannung dargestellt. Der Verlauf geht mittig durch das 3D Modell und liegt in z-Richtung ebenfalls mittig innerhalb der Klebschicht. Grundsätzlich zeigt die Auswertung der Spannungsverteilung zwar Spannungsgradienten am Rand der Probe, wobei der Spannungsverlauf dennoch wie vermutet recht homogen ist. Die z-Normalspannung zeigt die maximale Spannung mittig in der Probe und bestätigt mit einem Verhältnis der maximalen z-Normalspannung zur nominellen Spannung von $\sigma_{\max.}/\sigma_{\text{nom.}}=1,55$ die moderat ausfallenden Spannungsüberhöhungen. Die Kopfzugprobe eignet sich somit zur experimentellen Untersuchung von Klebeverbindungen in Zugbelastung.

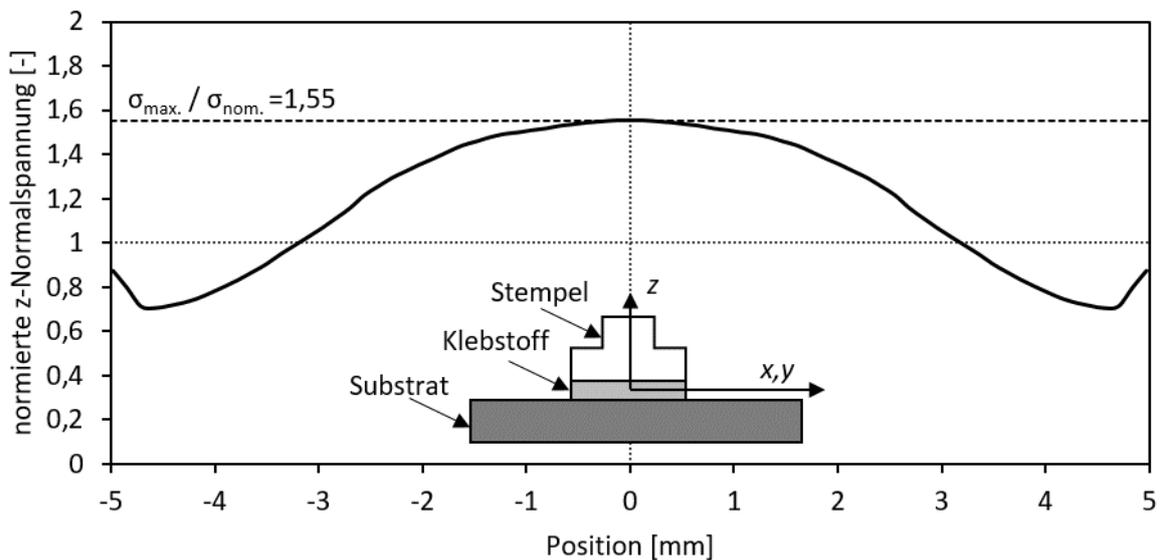


Abbildung 3.8.: Verlauf der normierten z-Normalspannung innerhalb der Klebschicht einer teilkristallinen PEEK Kopfzugprobe bei einer angelegten Last von 5,5 kN.

3.3. Verwendete Vorbehandlungsverfahren

Zunächst werden die Oberflächen der Komponenten mit destilliertem Wasser und Ethanol von losen Verunreinigungen und Kontaminationsrückständen gereinigt. Zur weiteren Behandlung kommt unter anderem die Behandlung mittels VUV Strahlung zum Einsatz. Als Referenzverfahren dienen das Vakuumsaugstrahlen und das Niederdruckplasma mit Sauerstoff.

¹70 MPa entsprechen ungefähr der höchsten gemessenen Kopfzugfestigkeit von PEEK. Die Unterschiede des sich einstellenden Spannungszustandes aufgrund der angelegten Last fallen gering aus.

3.3.1. Vakuumsaugstrahlen

Die Optimierung der Strahlprozessparameter erfolgte über Festigkeitsversuche mittels der Kopfzugprobe. Dabei wurden nur Strahlparameter berücksichtigt, welche bereits anhand von CLSM Messungen zu einem vollständigen und homogenen Abtrag der Oberfläche führten. Variiert wurden die Körnung des Strahlgutes (Korundbruch 13, 29, 75 μm), der Unterdruck ($p=60, 85, 130$ mbar) sowie der Massenstrom des zugeführten Strahlgutes ($\dot{m}=30$ g/min, 50 g/min). Die für Epoxidharze optimierte Behandlungsgeschwindigkeit, mit der sich die Strahlhaube über das Substrat bewegt, wurde mit $v=5$ mm/min von Schneider übernommen und nicht weiter variiert [Sch19]. Wie die Untersuchungen von Schneider zeigten, hängt die Intensität der Behandlung hinsichtlich Homogenität des Abtrages sowie der Abtragsrate vom eingestellten Unterdruck, dem Materialdurchsatz und der Strahlgutkörnung ab [Sch19].

Mit der Verwendung von Korundbruch 29 μm , einem Strahlgutdurchsatz von 50 g/min und einem Unterdruck von 85 mbar waren die Ergebnisse in Bezug Homogenität des vollständigen Abtrages der PEEK Oberfläche zufriedenstellend. Man erkennt in Abbildung 3.9 dass eine weitere Intensivierung der Behandlung durch Strahlgutkörnung und Unterdruck keinen weiteren Einfluss auf die Kopfzugfestigkeit besitzt. Alle Proben versagen allerdings adhäsiv. Da keine weitere Festigkeitssteigerung erkennbar ist, wurden die Parameter Korundbruch 29 μm , $\dot{m}=50$ g/min und $p=85$ mbar beibehalten. Zur besseren Übersicht sind hier nur die Relativwerte der Festigkeit dargestellt. Relevante Absolutwerte sind später in Kapitel 4.3 aufgeführt.

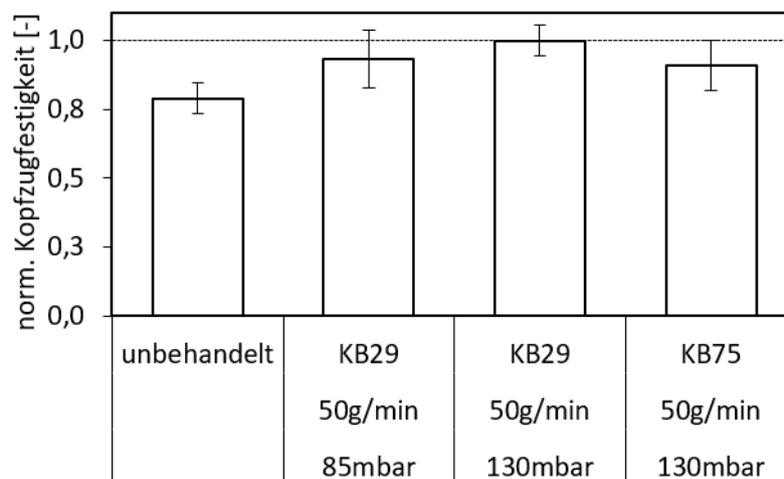


Abbildung 3.9.: Auswahl normierter Kopfzugfestigkeiten für unterschiedlich intensiv VSS gestrahlte teilkristalline PEEK Proben.

3.3.2. Niederdruckplasma

Die Niederdruckplasmabehandlung wurde mit der Nano SL PC Plasma Anlage von Diener Electronic (Ebhausen, Germany) mit einer Nennleistung von 300 W (Leistungslevel von 30 %) und einer Pulsrate von 100/0 bei einem Kammerdruck von 0,25 bar durchgeführt. Dabei wurde Sauerstoff als Prozessgas verwendet. Abbildung 3.10 zeigt zur besseren Übersicht die relative Kopfzugfestigkeit verschieden lang vorbehandelter teilkristalliner PEEK Proben. Relevante Absolutwerte sind in Kapitel 4.3 aufgeführt. Die unbehandelte Probe zeigt das erwartete adhäsive Versagen. Ab einer Behandlungsdauer von 5-10 min erreicht die Kopfzugfestigkeit ein Maximum mit kohäsivem Versagen im Klebstoff. Auch für längere Behandlungszeiten verbleibt die Festigkeit unverändert hoch. Die Prozessdauer wurde daher mit 10 min für alle weiteren Untersuchungen festgelegt.

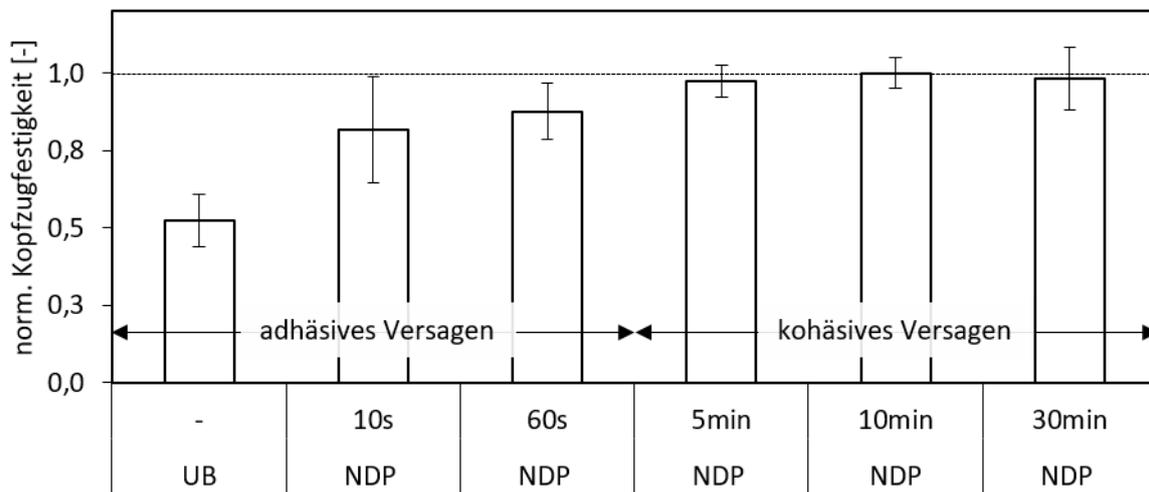


Abbildung 3.10.: Normierte Kopfzugfestigkeiten unterschiedlich intensiv plasmabehandelter teilkristalliner PEEK Proben.

3.3.3. Vakuum-UV

Für die VUV Vorbehandlung wurde eine Xenon Excimer Vakuum-UV Lampe (XERADEX) von Osram (München, Deutschland) verwendet. Dabei werden Photonen mit einer Wellenlänge von $\lambda=172\text{nm}\pm 20\text{ nm}$ emittiert [Ste03]. Der Kolben ist in einem Spiegelgehäuse mit einem nach unten gerichteten Austrittsfenster (7,5x13,5 cm) aus Quarzglas verbaut (vgl. Abbildung 3.11, (a)). Das Spiegelgehäuse wird vor jeder Behandlung mindestens 15 min mit 500 l/h Stickstoff gespült um die Luft zu verdrängen. Dadurch soll Absorption der Strahlung innerhalb des Spiegelgehäuses bis zum Austrittsfenster durch den Sauerstoff in der Luft vermieden werden. Das Spülen des Spiegelgehäuses wird auch während der Behandlung aufrechterhalten. Die Variation der Behandlungsintensität kann durch den Abstand der Proben zur VUV Lampe bzw.

dem Abstand zum Austrittsfenster des Spiegelgehäuses sowie durch die Behandlungsdauer erfolgen. Der Probenabstand zum Austrittsfenster ist innerhalb dieser Arbeit auf 2 mm festgelegt. Die Behandlungszeit wurde dagegen variiert: $t=3, 5, 10, 60, 360, 720$ s. Zur Behandlung werden je fünf Proben einzeln mittig unter dem Austrittsfenster positioniert. Die „Standard VUV Behandlung“ findet unter Umgebungsbedingungen (Luft) statt.

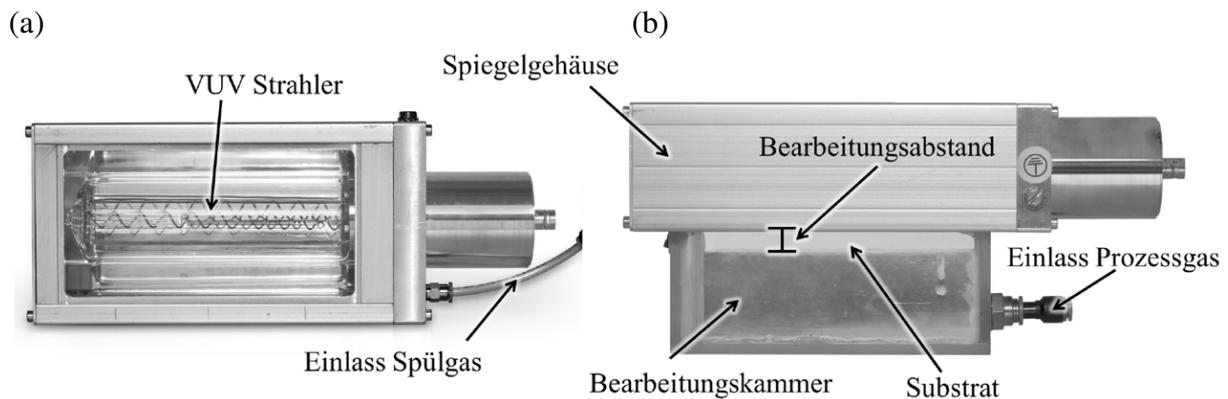


Abbildung 3.11.: Versuchsaufbau der (a) Vakuu-UV Lampe mit Spiegelgehäuse und (b) zusätzlich mit Kammer zur Bestrahlung unter anderen Prozess-Atmosphären. Abbildung von [Sch15].

Zur Behandlung in einer Prozessgasumgebung von Stickstoff oder Argon, werden die Proben in eine mit dem entsprechenden Gas geflutete Kammer gelegt (vgl. Abbildung 3.11 (b)). Die Kammer schließt dicht mit dem Austrittsfenster ab. Auch die Kammer wird für mindestens 10 min mit 500 l/h vor der Behandlung sowie fortlaufend während der Bestrahlung mit dem entsprechenden Prozessgas gespült.

Intensitätsvermessung der VUV Lampe

Bei einer Prozessgasumgebung von Luft absorbiert der Sauerstoff große Mengen der VUV Strahlung. Um diese Intensitätsverluste (Reichweite) sowie die laterale Homogenität der austretenden Strahlung zu überprüfen, wurde die Lampe mit Hilfe eines UV Radiometers der Firma JENOPTIK polymer Systems GmbH (Jena, Deutschland) und einem speziellen Szintillationskristall basiertem VUV Messsensor vermessen. Bei Positionierung des Sensors mittig, direkt am Austrittsfenster ($h=0$ mm) beträgt die gemessene Leistung $22-23$ mW/cm². Dies stimmt gut mit den Herstellerangaben überein. Der zeitliche Verlauf der Strahlungsleistung (gemessen mittig, direkt am Fenster $h=0$ mm, für $t=900$ s) schwankt im Mittel um 3%.

Abbildung 3.12 zeigt die gemessene Strahlungsleistung normiert auf die maximale Intensität bei $h=0$ mm (direkt am Austrittsfenster) über der Entfernung h zum Austrittsfenster. Die hohe

Adsorption der Strahlung in Luft führt zu einer exponentiellen Abnahme der Strahlungsleistung. Die Abweichungen zum ideal-exponentiellen Verlauf sind sowohl auf den veränderten Sichtfaktor von Lampe zu Sensorkopf bei verändertem Abstand zur Lampe als auch auf das entstandene Ozon mit einem anderen Adsorptionskoeffizienten als Luft zurückzuführen. Ab einem Abstand von ca. $h=100$ mm ist nahezu keine Strahlungsleistung mehr messbar.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit gewählten Bearbeitungsabstand zur VUV Lampe $h=2$ mm beträgt die ankommende gemessene Strahlungsleistung ca. 19 mW/cm^2 .

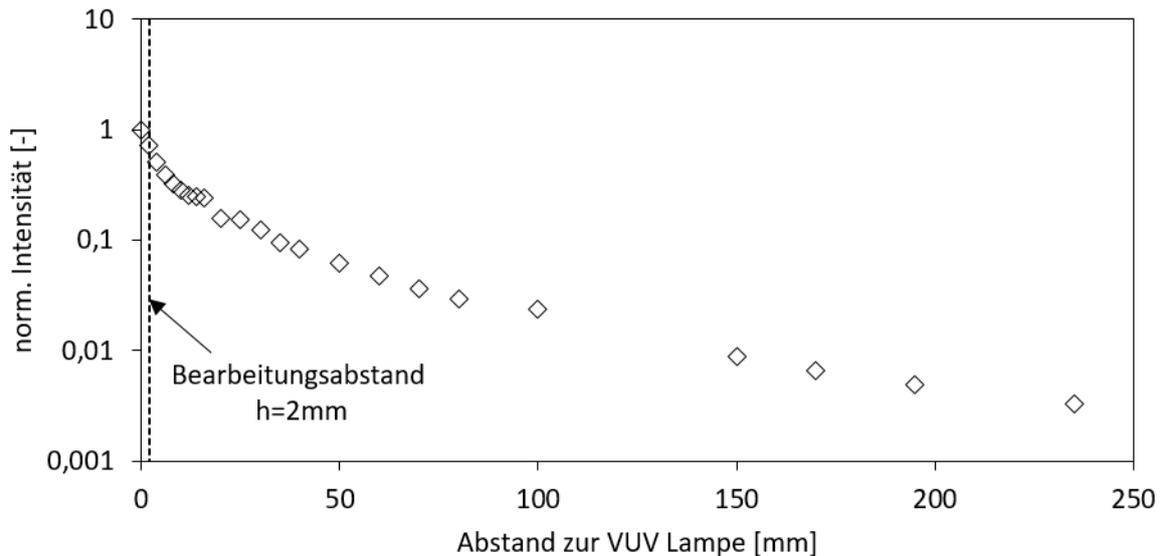


Abbildung 3.12.: Gemessene Abnahme der Strahlungsleistung mit zunehmendem Abstand zur VUV Lampe.

Da das Austrittsfenster größer als der Lampenkolben ist, wurde zusätzlich die lateralen Abweichung gemessen (vgl. Abbildung 3.11). Der Sensor lag dabei direkt am Austrittsfenster ($h=0$ mm) an. Die maximale relative Abweichung liegt bei ca. 37 % am Rand des Austrittsfensters quer zur Lampenlängsachse. Daher ist es wichtig, die Proben möglichst mittig zu positionieren.

Absorption der Vakuum-UV Strahlung von PEEK

Um die Adsorption der Strahlung durch die verwendeten PEEK Folien zu bestimmen, wurden Transmissionsmessungen durchgeführt. Dabei wurde die Folie auf Kontakt zwischen VUV Sensor und das Austrittsfenster gelegt. Es wurden so viele Folien übereinandergestapelt, bis keine Strahlung mehr messbar war. Gemäß dem Lambertsches Gesetz in Gleichung 3.4 klingt die Intensität $I(z)$ nach Durchlaufen eines Absorbers der Dicke bzw. mit der Eindringtiefe z exponentiell ab. Dabei ist μ der materialabhängige Absorptionskoeffizient und I_0 die einstrahlende

Intensität bei $z=0$ mm.

$$I(z) = I_0 \cdot \exp^{-\mu z} \quad (3.4)$$

Abbildung 3.13 zeigt den exponentiellen Verlauf der adsorbierten Intensität über die Dicke der PEEK Folien. Die gemessene prozentuale Intensität ist dabei auf die gemessene Austrittsleistung der Lampe direkt am Sichtfenster normiert. Der Adsorptionskoeffizient von amorphem PEEK ist aufgrund des geringeren Kristallinitätsgrad mit $\mu_a=2,1$ geringer als für die teilkristalline Ausführung mit $\mu_{tk}=12,8$. (vgl. Tabelle 3.2)

Den Quotienten $I(z)/I_0$ nach Durchqueren einer Schichtdicke z bezeichnet man als Transmissionsgrad:

$$\tau = \frac{I(z)}{I_0} = \exp^{-\mu z} \quad (3.5)$$

Mit Hilfe der Beziehung (3.5) können weiter der Absorptionsgrad (α) und der Reflexionsgrad (ξ) für eine bestimmte Schichtdicke berechnet werden.

$$\xi + \tau + \alpha = 1 \quad (3.6)$$

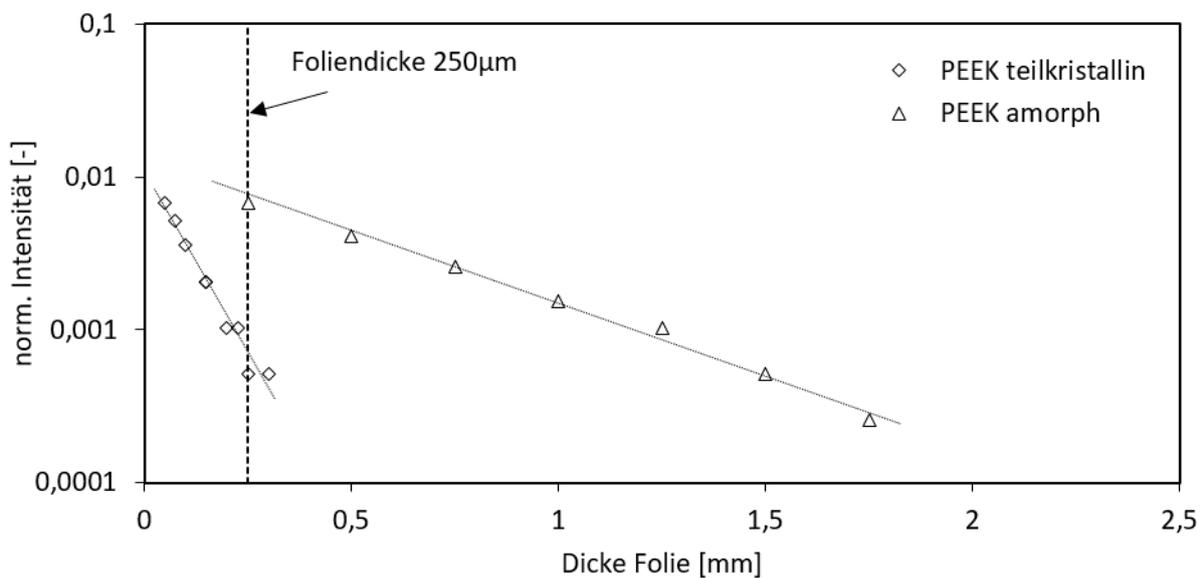


Abbildung 3.13.: Gemessene Intensitätsabnahme über die Materialdicke der PEEK Folien, normiert auf die Austrittsleistung der Strahlung direkt am Austrittsfenster bei $h=0$ mm.

In Tabelle 3.2 ist zusätzlich der Reflexionsanteil angegeben, welcher für beide PEEK Ausführungen mit knapp 99 % hoch ist.

Tabelle 3.2.: Ermittelter Adsorptionskoeffizient μ , Halbwertslänge $z_{50\%}$ und Reflexionsanteil ξ der PEEK Folien bei $\lambda=172\pm 20$ nm.

	μ [1/m]	$z_{50\%}$ [mm]	ξ [%]
PEEK teilkristallin	12,8	0,05	98,7
PEEK amorph	2,1	0,3	98,8

Abtrag von PEEK durch Vakuum-UV Strahlung

Wie eingangs erwähnt, wird durch die VUV Strahlung und dem entstehenden Ozon ein chemischer Ätzprozess auf der Substratoberfläche initiiert. Dies kann zu einem Materialabtrag führen. Durch die Auflage eines Gitters auf der PEEK Folienoberfläche wurden Bereiche vor der VUV Strahlung und dem direkten Kontakt mit Ozon abgedeckt. Abbildung 3.14 zeigt den mittels CLSM gemessenen Unterschied zwischen einem bedeckten und unbedeckten Bereich über der Bestrahlungsdauer. Die Bestrahlungsdauer lag hier im Bereich von 15 Minuten bis 5 Stunden. Der Abtrag Δa_{VUV} verläuft linear und für beide PEEK Ausführungen nahezu identisch im μ m-Bereich.

$$\Delta a_{VUV} = I(h = 2 \text{ mm}) \cdot t, \text{ wobei } I(h = 2 \text{ mm}) = \text{konst.} \quad (3.7)$$

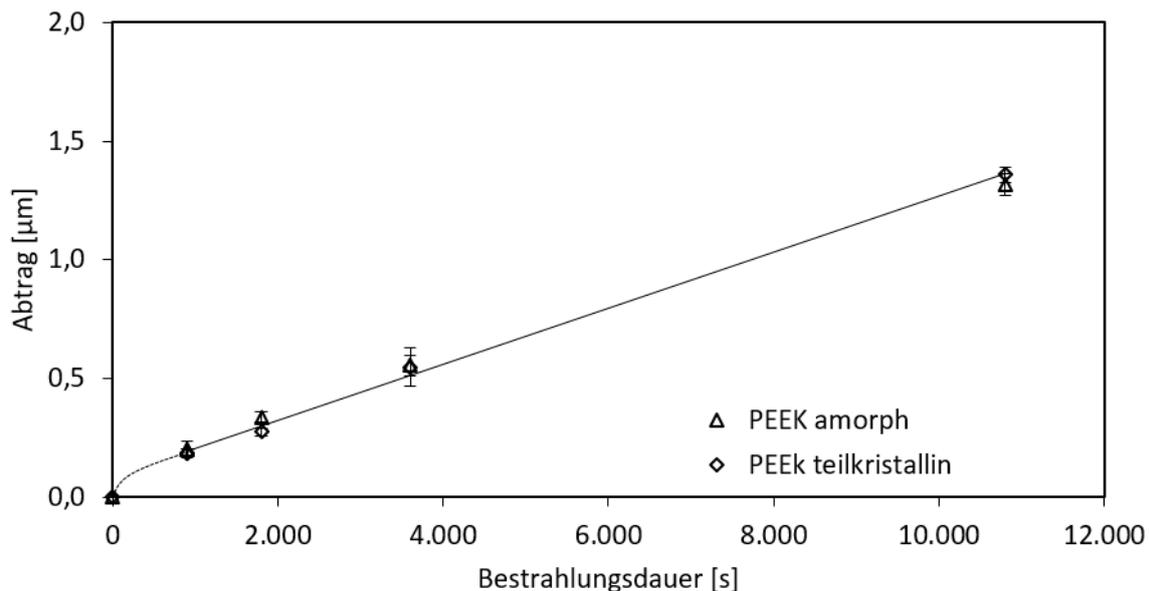


Abbildung 3.14.: Abtrag (Ätzen) durch Vakuum-UV Bestrahlung von amorphem und teilkristallinem PEEK.

3.4. Oberflächenanalytische Untersuchungsmethoden

Die PEEK Oberflächen können durch Vorbehandlung in ihren Eigenschaften gegenüber dem unbehandelten Zustand stark modifiziert werden. Um Zusammenhänge zwischen den Oberflächeneigenschaften und der Klebfestigkeit ableiten zu können, müssen sie in Bezug auf Topografie, Chemie und Benetzbarkeit oberflächenanalytisch quantifiziert werden.

3.4.1. Konfokale Laserrastermikroskopie

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete CLSM VK-X200 Mikroskop von Keyence (Neu-Isenburg, Germany) arbeitet mit einer Laserlicht- und einer Weißlichtquelle. Dadurch lassen sich Farbbilder und Laserintensitätsbilder mit Höheninformationen gewinnen. Die Auflösung der Höhenachse liegt laut Herstellerangaben im unteren μm -Bereich, bei einer maximalen Messhöhe von 7 mm. [Key13]

Für die Bestimmung der μm -Rauigkeit der Proben nach einer Vakuumsaugstahlbehandlung wurde ein Objektiv mit 150facher Vergrößerung verwendet. Neben der optischen Bewertung der Homogenität der behandelten Oberfläche, wurden aus den Höhendaten der Oberflächenfaktor r als Verhältnis der gemessenen Oberfläche $A_{gem.}$ zur projizierten Oberfläche $A_{proj.}$ bestimmt (vgl. Gleichung 3.8.).

3.4.2. Rasterkraftmikroskopie

Für die Charakterisierung der Oberflächentopografie im sub- μm Bereich wurde das Rasterkraftmikroskop Cypher von Asylum Research (Goleta, CA, USA) verwendet. Alle Aufnahmen wurden im Tapping Mode, einer Scanfrequenz von 0,5 Hz auf einer Scanfläche von $3 \times 3 \mu\text{m}$, mit 2024×2024 Messpunkten erstellt. Verwendet wurden nicht-funktionalisierte Spitzen vom Typ AC160TS (Olympus, Tokyo, Japan) mit einer Resonanzfrequenz von 300 kHz, einer Federkonstante von 26 N/m und einem mittleren Spitzenradius von 7 nm.

Als Maß der Oberflächenvergrößerung wurde der Oberflächenfaktor r aus den 3D-Höhendaten des AFM ermittelt. Mit Hilfe einer Fourier Transformation wurde das Rauschen aus den Höhendaten herausgerechnet. Entsprechend des Oberflächenfaktors von Wenzel stellt r das Verhältnis der „realen“ (gemessenen) Oberfläche $A_{gem.}$ zur projizierten Oberfläche $A_{proj.}$ dar [Wen36].

$$r = \frac{A_{gem.}}{A_{proj.}} \quad (3.8)$$

Zur Ermittlung der Rauigkeit wurden durch die 3D Höhenbilder, 50 Linienprofile als primär Profile (P-Profil) gelegt. Die Welligkeit (W-Profil) wurde mit Hilfe einer Fourier Transformation von der Rauigkeit (R-Profil) für jedes der 50 P-Profile separiert. [Deu96; Deu12a] Die Grenzwellenlänge, welche die Welligkeit von der Rauigkeit separiert, wurde dabei für alle Proben auf 375 nm festgelegt. Abbildung 3.15 zeigt dabei schematisch die Vorgehensweise.

Der aus den 50 R-Profilen ermittelte, mittlere RMS Wert (Root Mean Square) ist die Standardabweichung aller Höhenwerte (z_i) über die Anzahl aller Messpunkte (N) eines R-Profils, wobei z_a den mittleren Höhenwert angibt:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i - z_a)^2}{N}}, \text{ mit } z_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i \quad (3.9)$$

Weiterhin wurde aus den R-Profilen der mittlere Abstand benachbarter lokaler Minima und Maxima (R_{MinMax}) nach Gleichung 3.10 bestimmt. Dabei beschreibt x_i den Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Minima und Maxima und n_{MinMax} die Anzahl aller lokalen Minima und Maxima der Messstrecke.

$$R_{MinMax} = \frac{1}{n_{MinMax}} \sum_{i=1}^{n_{MinMax}} x_{MinMax,i} \quad (3.10)$$

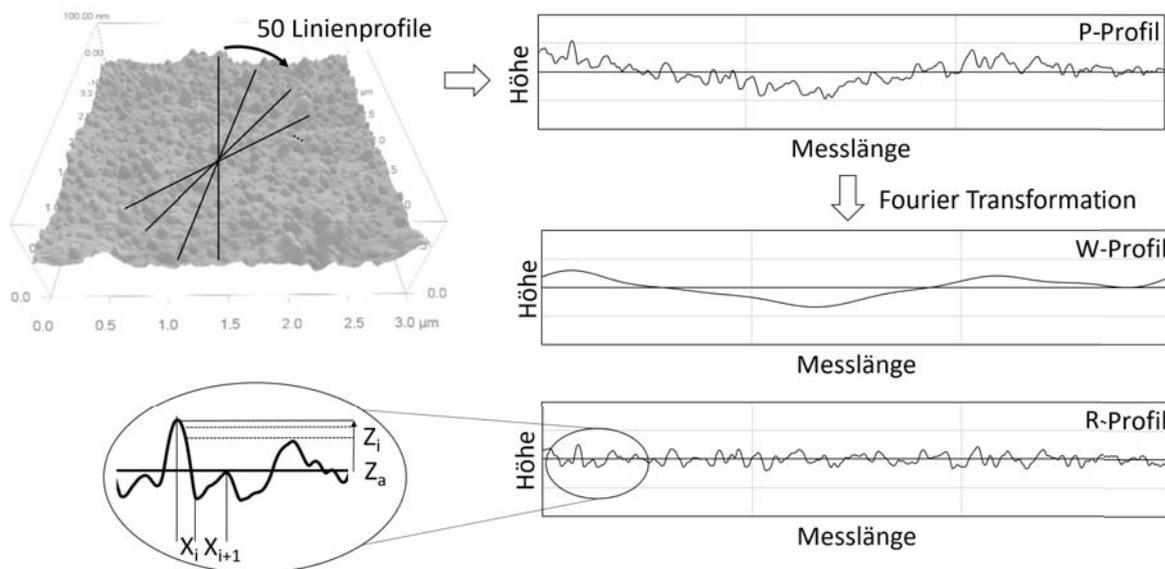


Abbildung 3.15.: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Rauigkeit aus den AFM 3D Höhendaten.

3.4.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden Informationen über die chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches bestimmt. Dafür wurde das ESCA+ System der Scienta Omicron GmbH (Tausnusstein, Deutschland) mit einer Mg K α Anode (1253,6 eV) als Röntgenquelle verwendet. Der Druck innerhalb der Messkammer betrug ca. $6 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die emittierten Photoelektronen wurden unter einem Austrittswinkel von 42 ° detektiert. Die Bestimmung der Elementzusammensetzung erfolgte für jede Probe zunächst durch einen Übersichtsscan („Survey“) mit einer Schrittweite von 0,5 eV und einer „Constant Analyser Energy“ (CAE) von 100 eV. Um die gemessenen Elementkonzentrationen von beispielsweise Sauerstoff und Stickstoff vergleichen zu können, wurden diese auf den gemessenen Kohlenstoffgehalt normiert.

Detailpeaks wie der C 1s Peak wurden mit einer Schrittweite von 0,05 eV und einer CAE von 50 eV aufgenommen. Die Kompensation der Probenaufladung erfolgte durch ein Verschieben der Spektren auf das Maximum von Kohlenstoff (C-C/ C-H) bei 285,0 eV. Zur Bestimmung der Bindungszustände des Kohlenstoffs am C 1s Detailpeak wurde mit Hilfe der Software Fytik 1.3.1. eine Entfaltung („Peak-Fit“) mit gefalteten Gauß-Lorenz Funktionen (VoigtA) und der Annahme eines linearen Hintergrunds durchgeführt. Die Zuordnung der Bindungszustände oder Gruppen erfolgte dabei nach D. Briggs (vgl. Kapitel 2.2.2). Der Anteil des C-C „Shake-Up Peaks“ welcher bei PEEK typischerweise zwischen 8-10 at% des C-C Peaks liegt, wurde dabei berücksichtigt [Bri98].

3.4.4. Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit dem System DSA 100 der Krüss GmbH (Hamburg, Germany) durchgeführt. Bei der statischen Kontaktwinkelmessung wurden je Probe und verwendeter Flüssigkeit acht Tropfen mit 2 μ l Flüssigkeit abgelegt. Als Flüssigkeiten wurden demineralisiertes Wasser und Diiodmethan verwendet. Zur Erfassung des Kontaktwinkels wurde die Tropfenkontur über einen „Kreis-Fit“ angenähert. Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie und deren Zerlegung in einen polaren sowie dispersen Anteil erfolgte, wie in Kapitel 2.2.2 aufgeführt, mittels der OWRK Methode. Für demineralisiertes Wasser und Diiodmethan sind in Tabelle 3.3 die verwendeten Oberflächenenergien gegeben.

Tabelle 3.3.: Oberflächenenergie mit polaren und dispersen Anteil von VE Wasser und Diiodmethan nach [Krü16].

	Oberflächenenergie [mJ/m ²]	disperser Anteil [mJ/m ²]	polarer Anteil [mJ/m ²]
VE Wasser	72,8	21,8	51,0
Diiodmethan	50,8	50,8	0,0

4

Kapitel 4.

Oberflächenvorbehandlung von Polyetheretherketon

Mit Hilfe der zuvor beschriebenen Methoden soll die Abhängigkeit der Klebfestigkeit von den Oberflächeneigenschaften analysiert werden. Neben einer Modifikation der Oberflächeneigenschaften können durch Vorbehandlung (insbesondere VUV) auch die Werkstoffeigenschaften der PEEK Folie verändert werden. Es hat sich gezeigt, dass dadurch das Verhalten des geklebten Verbundes während der mechanischen Prüfung verändert wird und dies sogar zu einem veränderten Versagensmodus führen kann.

4.1. Einfluss auf die mechanischen Werkstoffeigenschaften

Wie in Kapitel 3.3.3 gezeigt wurde, wirkt die VUV Strahlung nicht nur an der PEEK Oberfläche, sondern dringt auch in das Material ein. Um nun festzustellen, ob die beiden physikalischen Verfahren eine Veränderung der mechanischen Werkstoffeigenschaften bewirken, wurden die in Kapitel 3.1.2 aufgeführten Zugversuche erneut für VUV und plasmabehandelte PEEK Proben durchgeführt.

Die VUV Bestrahlung der PEEK Folienzugproben erfolgte dabei beidseitig in einem Abstand von $h=2$ mm für jeweils $t=720$ s. Die Behandlungszeit von 720 s (einfach) ist die im Rahmen dieser Arbeit maximal verwendete Behandlungsdauer. Die Plasmabehandlung der Proben wurde für jede Prüfkörperseite 10min (600 s) lang durchgeführt. Es wurden jeweils fünf Proben getestet.

In Abbildung 4.1 sind Festigkeit, E-Modul und Bruchdehnung der VUV und plasmabehandelten Proben im Vergleich zu unbehandelten Proben dargestellt. Es sind keine Veränderungen in der Steifigkeit und in der Zugspannung sowohl für amorphe als auch für teilkristalline PEEK Proben messbar. Der in Kapitel 3.3.3 ermittelte Dickenabtrag von ca. $\Delta a_{VUV}=0,3 \mu\text{m}$ bei $t=2 \times 720$ s Bestrahlungsdauer, bedingt durch den chemischen Ätzprozess, ist gegenüber der Folienstärke von $250 \mu\text{m}$ vernachlässigbar gering und hat keinen Einfluss auf die ermittelten Werkstoffeigenschaften. Bei teilkristallinem PEEK kann im Gegensatz zu amorphem PEEK eine Abnahme der Bruchdehnung um ca. 30 % und auch eine leichte Abnahme der Bruchspannung nach der VUV Behandlung festgestellt werden. Für VUV und plasmabehandeltes amorphes PEEK so-

4. Oberflächenvorbehandlung von Polyetheretherketon

wie für plasmabehandeltes teilkristallines PEEK ist keine Verringerung der Duktilität durch eine Behandlung feststellbar.

Wie in Kapitel 2.2.4 aufgeführt, ist die hochenergetische VUV Strahlung in der Lage chemische Bindungen wie sie in PEEK auftreten ($C-C/C=C$, $C-O$, $C=O$) zu brechen. Da die in Kapitel 3.3.3 gemessene Absorption der VUV Strahlung in teilkristallinem PEEK höher ist, führt dies möglicherweise zu einer stärkeren bzw. schnelleren Degradation des Materials. Es könnten sich Defekte im Material bilden, welche zu einer Abnahme der Bruchdehnung führen. Im Unterschied zu einer Plasmabehandlung können die Photonen der VUV Strahlung tief in das Material eindringen. Die reaktiven Gase bei der Plasmabehandlung wirken dagegen hauptsächlich an der Oberfläche. Sie können nur durch Diffusion in die PEEK Folie eindringen. Daher sind auch keine Veränderungen der Materialeigenschaften für beide PEEK Ausführungen durch eine Niederdruckplasmabehandlung messbar.

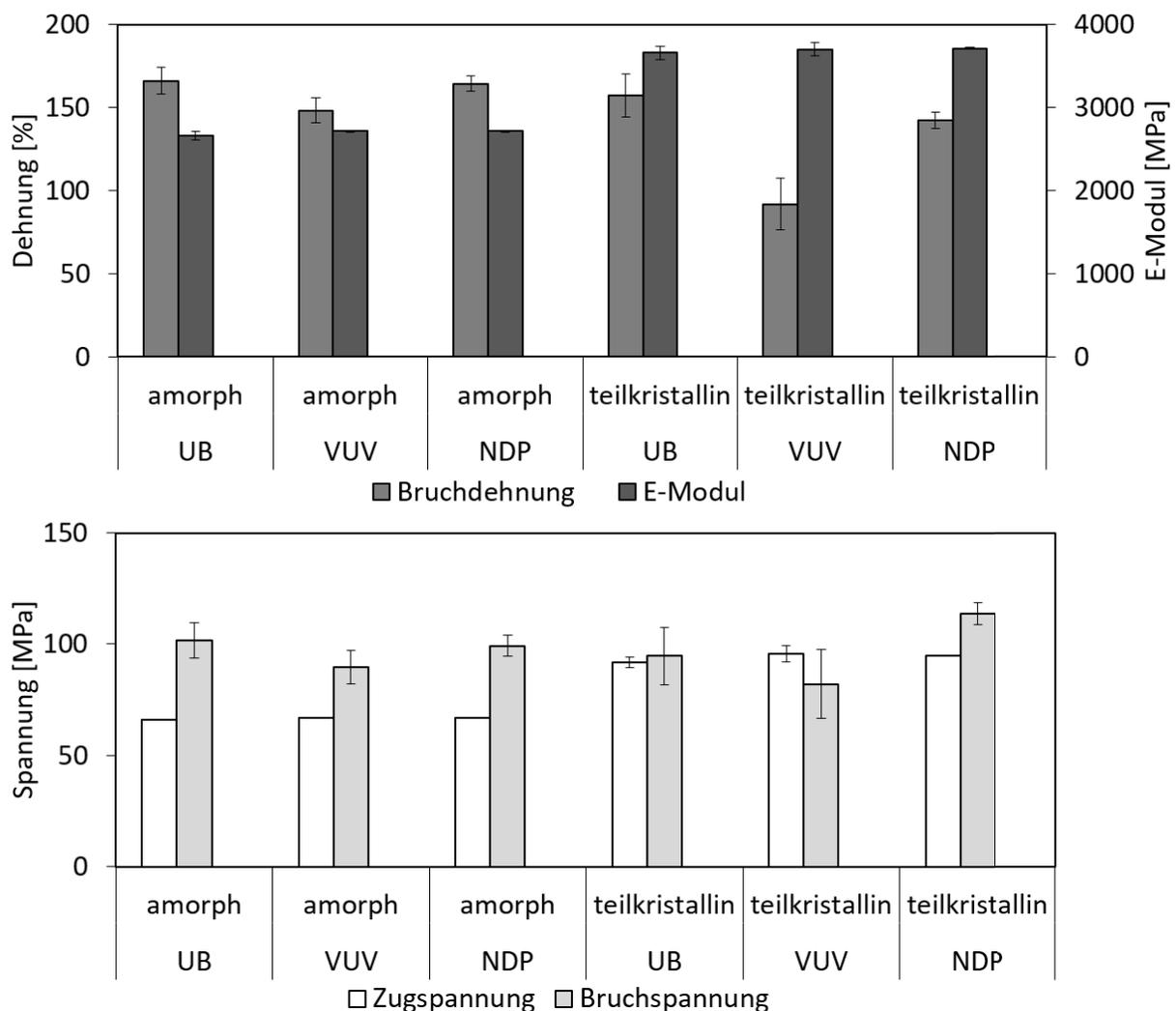


Abbildung 4.1.: Bruchdehnung, E-Modul, Zug- und Bruchspannung von unbehandeltem, VUV und plasmabehandeltem PEEK. Zugbelastung der Proben längs der Extrusionsrichtung.

Um diese makroskopisch wirksamen Werkstoffveränderungen bei teilkristallinem PEEK durch VUV Behandlung messtechnisch erfassen zu können, waren allerdings recht lange Bestrahlungszeiten von 2×720 s sowie eine relative hohe Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min nötig. Bei kürzeren Bestrahlungsdauern konnten keine Unterschiede in Bezug auf die Werkstoffeigenschaften gemessen werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit zur Vorbehandlung eingesetzte maximale Bestrahlungsdauer (vgl. Kapitel 3.3.3) ist nur halb so lang. Im Hinblick auf industrielle Anwendungen relativiert dies den Umstand, dass das eingesetzte Verfahren zur Behandlung von Oberflächen auch das Substrat im Volumen schwächen kann.

4.2. Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften

Die Veränderung der Oberflächen durch die betrachteten Vorbehandlungsverfahren werden im Folgenden separat in Topografie, Chemie und Benetzungsverhalten betrachtet.

4.2.1. Oberflächentopografie

Die Oberflächentopografie der vorbehandelten PEEK Proben wurde mittels CLSM und AFM analysiert. Die Rauigkeit der VSS gestrahlten PEEK Proben liegt im μm Bereich. Dadurch ist die Oberfläche zu rau, um mit dem AFM vermessen werden zu können. Die Rauigkeit der VUV und plasmabehandelten PEEK Proben sollte dagegen im sub- μm Maßstab liegen. Zur Erfassung dieser Rauigkeit reicht die Auflösung des CLSM nicht aus. Daher wurde die Oberfläche mit dem AFM untersucht.

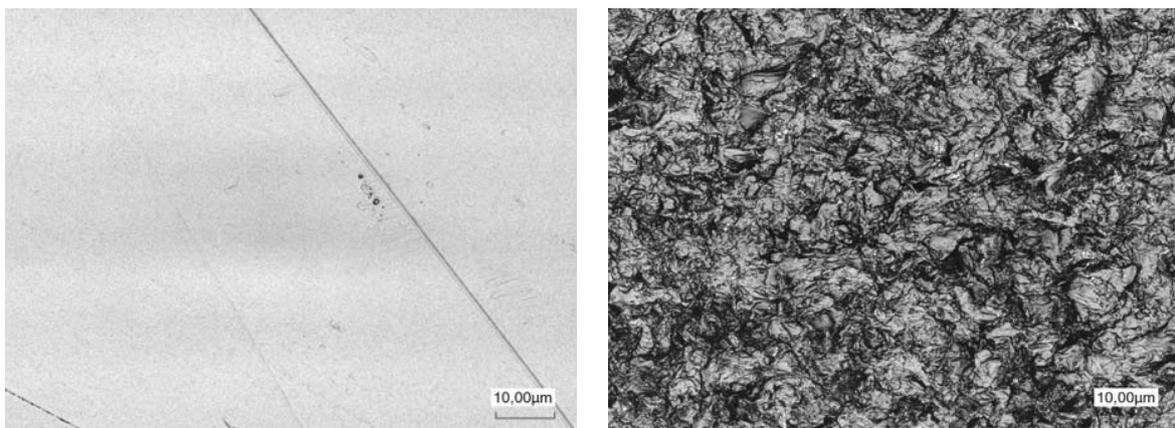


Abbildung 4.2.: CLSM Aufnahme einer unbehandelten (links) und einer gestrahlten (rechts) teilkristallinen PEEK Probe. Optimierte Strahlparameter: Korundbruch 29, $p=85$ mbar, $\dot{m}=50$ g/min.

4. Oberflächenvorbehandlung von Polyetheretherketon

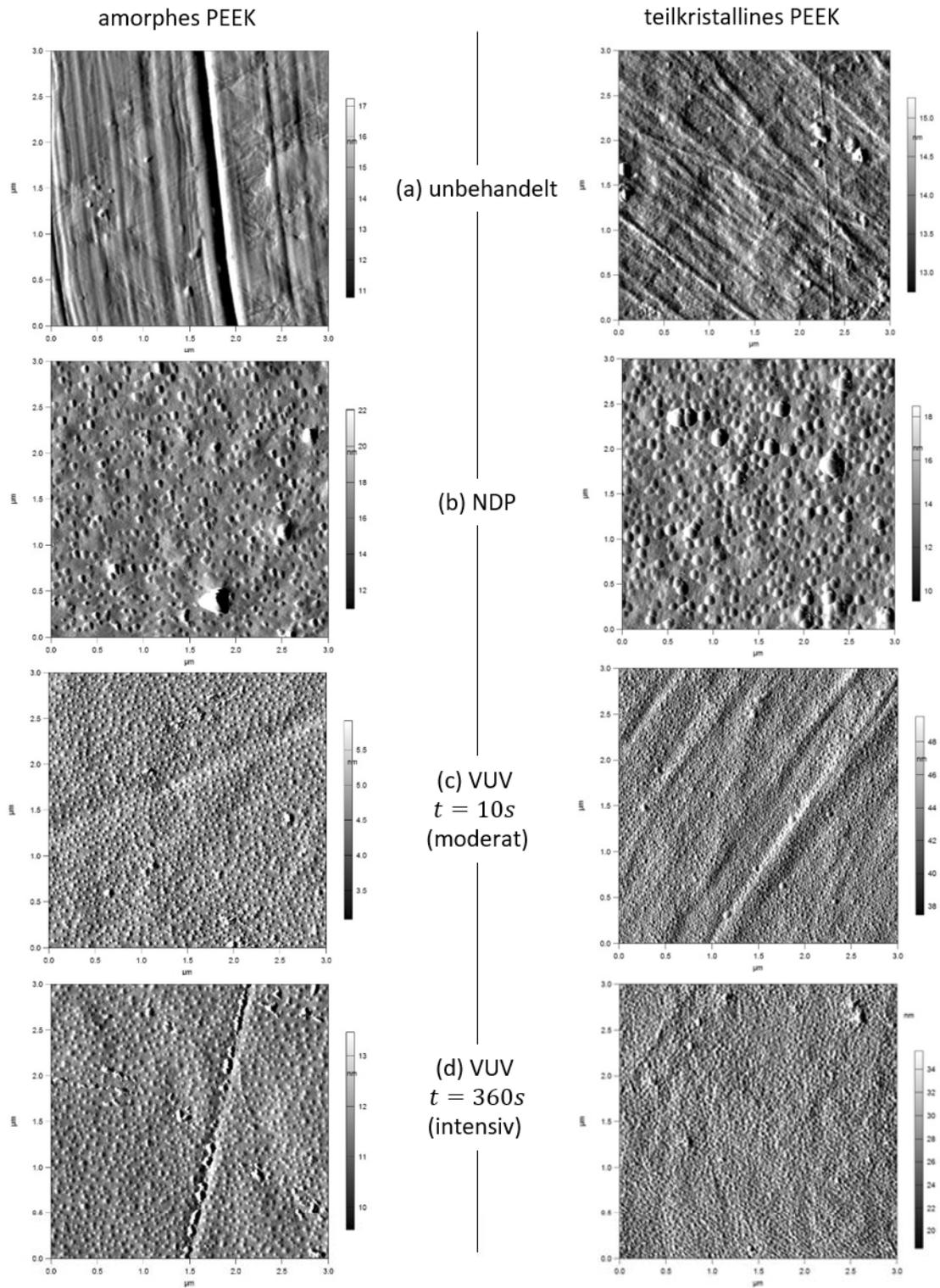


Abbildung 4.3.: AFM Amplitudenbilder von teilkristallinem und amorphem PEEK nach VUV und NDP Behandlung im Vergleich zu unbehandelten Proben. Scanfläche $3 \times 3 \mu\text{m}$.

Abbildung 4.2 zeigt eine unbehandelte sowie eine mit den in Kapitel 3.3.1 optimierten Behandlungsparametern VSS gestrahlte teilkristalline PEEK Probe. Für teilkristallines PEEK ergibt sich ein Oberflächenfaktor von ca. $r=3,5$ gegenüber unbehandeltem PEEK, mit einer makroskopisch glatten Oberfläche, von $r=1,002$. Wie in Tabelle 4.1 zusammengefasst ist, liegen die Werte für amorphes PEEK mit ca. $r=2,9$ leicht niedriger.

Tabelle 4.1.: Oberflächenfaktor unbehandelter und VSS gestrahlter PEEK Proben.

	PEEK amorph		PEEK teilkristallin	
	unbehandelt	VSS	unbehandelt	VSS
Oberflächenfaktor r [-]	$1,002 \pm 0,001$	$2,9 \pm 0,2$	$1,002 \pm 0,001$	$3,4 \pm 0,5$

In Abbildung 4.3 sind Amplitudenbilder aus AFM Messungen unbehandelter, VUV und plasmabehandelter PEEK Proben dargestellt. Die Rillen, in der ansonsten makroskopisch glatten Oberfläche, resultieren bei unbehandelten Proben aus dem Extrusionsprozess der Folienherstellung. Für die VUV und Plasmabehandlung ist der erwartete Ätzprozess auf der Oberfläche sichtbar. Man erkennt eine aus halbkugelförmigen Strukturen aufgebaute, fein-strukturierte Oberfläche. Diese Strukturen sind homogen auf der Oberfläche verteilt. Die VUV Behandlung bildet im Vergleich zur Plasmabehandlung mehr und kleinere halbkugelförmige Strukturen aus. Bei amorphem PEEK scheinen ebenfalls etwas weniger bzw. voneinander separierte Strukturen zu entstehen. Die Größe, Dichte und Verteilung dieser Strukturen ist dennoch für amorphes und teilkristallines PEEK ähnlich.

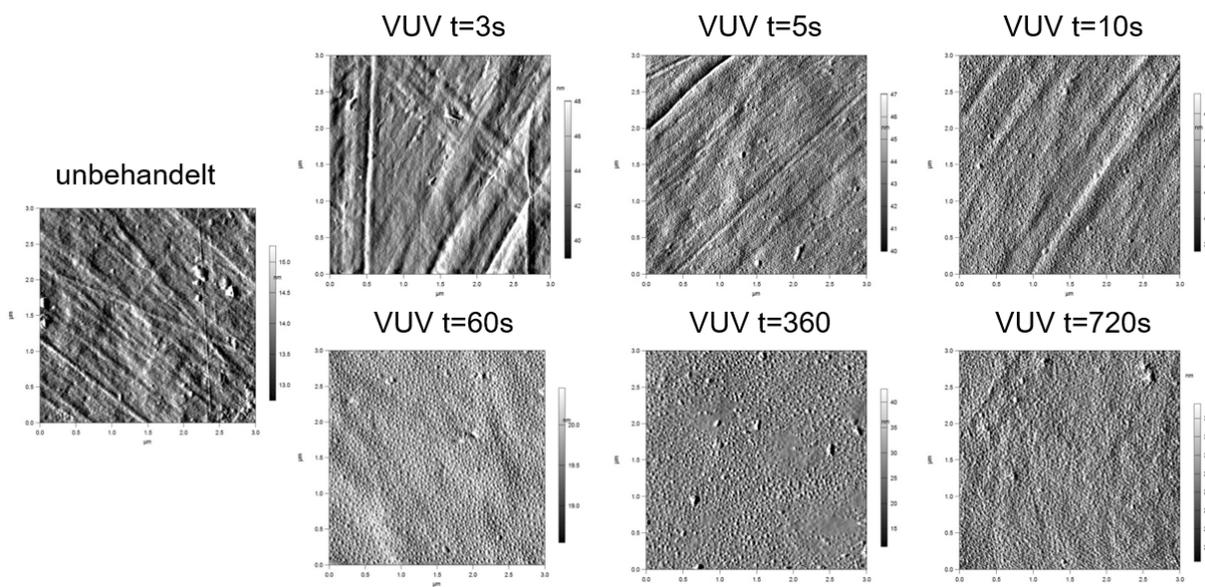


Abbildung 4.4.: AFM Amplitudenbilder unterschiedlich intensiv VUV behandelter teilkristalliner PEEK Proben. Scanfläche $3 \times 3 \mu\text{m}$.

Abbildung 4.4 zeigt für VUV behandeltes teilkristallines PEEK eine Sequenz von AFM Amplitudenbildern mit zunehmender Behandlungszeit. Nach 3s Behandlungszeit ist die Oberfläche gegenüber der unbehandelten Probe leicht geglättet. Ab 5 s Behandlungszeit zeigen sich bereits die ersten feinen, halbkugelförmigen Strukturen. Diese werden mit zunehmender Bestrahlungsdauer bis ca. 60 s zunächst leicht größer und anschließend werden weitere dieser Strukturen gebildet.

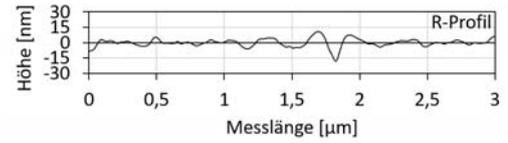
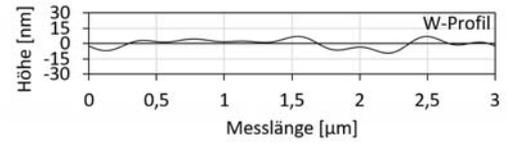
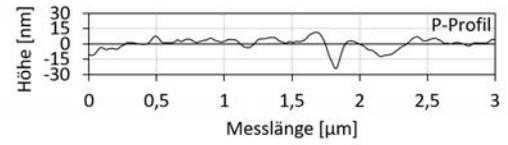
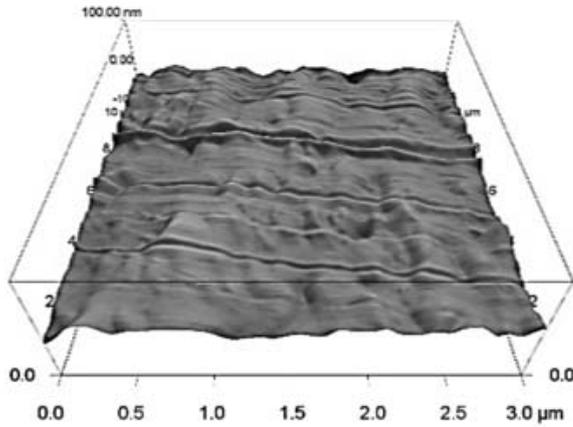
Um diese Strukturen möglichst genau und qualitativ zu erfassen, wurden die in Kapitel 3.4.2 eingeführten Rauigkeitskennwerte RMS und R_{MinMax} aus den 3D AFM Höhendaten berechnet. Abbildung 4.5 zeigt die AFM Höhendaten einer (a) unbehandelten, (b) VUV und (c) plasmabehandelten amorphen PEEK Probe im Vergleich. Zusätzlich ist jeweils das Primärprofil (P-Profil) sowie die separierte Welligkeit (W-Profil) und die Rauigkeit (R-Profil) nach der Fourier Transformation dargestellt. Ohne die Welligkeit im R-Profil lässt sich die Rauigkeit leichter zwischen den verschiedenen Proben vergleichen. Auch hier lässt sich erkennen, dass die Anzahl der halbkugelförmigen Strukturen bei der plasmabehandelten Probe etwas geringer im Vergleich zur VUV Behandlung ist. Dafür sind die Strukturen aber größer.

Abbildung 4.6 zeigt den RMS Wert, den R_{MinMax} Wert und den Oberflächenfaktor r für unbehandelte sowie VUV und plasmabehandelte PEEK Proben. Für den RMS Wert ist keine einheitliche Zu- oder Abnahme gegenüber unbehandelten Proben erkennbar. Die optisch sichtbaren Unterschiede können somit von dem RMS Wert nicht wiedergegeben bzw. differenziert werden. Der mittlere Abstand benachbarter lokaler Minima und Maxima (R_{MinMax}) zeigt die Unterschiede zwischen be- und unbehandelten Proben dagegen deutlich. Durch Behandlung steigt die Anzahl der Erhebungen (Halbkugeln) an und gleichzeitig sinkt deren Abstand zueinander. Die Oberfläche ist im sub- μm Maßstab rauer. Nach 5 bis 10 s Behandlungszeit stellt sich ein Plateau (Gleichgewicht) ein. Dies lässt darauf schließen, dass die Formation der Halbkugelstrukturen quasi-stationär verläuft.

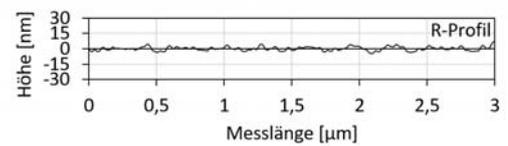
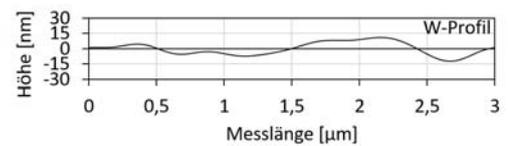
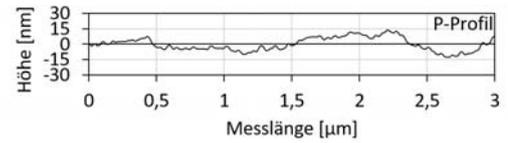
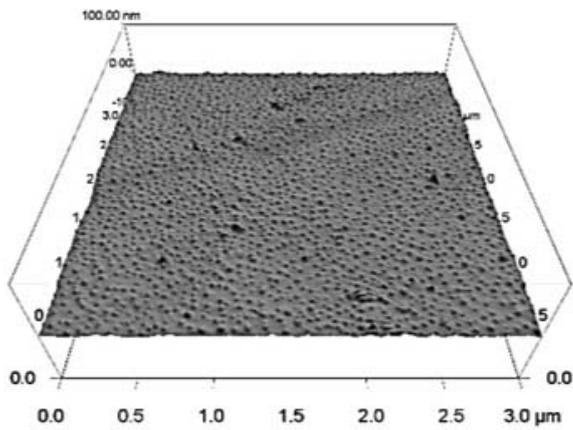
Der Oberflächenfaktor r zeigt für geringe VUV Intensitäten keine Veränderung gegenüber der unbehandelten Probe, steigt für Behandlungsdauern >60 s aber leicht an. Auch die plasmabehandelten Proben zeigen eine leicht vergrößerte Oberfläche. Der Oberflächenfaktor reagiert nur bedingt sensitiv auf die Veränderung der Halbkugelstrukturen. Als Quotient der realen (gemessenen) Oberfläche und der projizierten Oberfläche, kann dieser Faktor nicht zwingend zwischen einer Oberfläche mit wenigen großen Erhebungen und einer Oberfläche mit mehreren kleinen Erhebungen unterscheiden. Dennoch steigt der Oberflächenfaktor im Trend von ca. $r=1,01-1,02$ auf ca. $r=1,04-1,08$ leicht an, sodass man von einer leichten Oberflächenvergrößerung durch VUV und Plasmabehandlung ausgehen kann.

Unter Berücksichtigung der Standardabweichung sind bei keinem der in Abbildung 4.6 dargestellten Rauigkeitskennwerte Unterschiede zwischen amorphem und teilkristallinem PEEK zu erkennen.

(a) unbehandelt



(b) VUV



(c) NDP

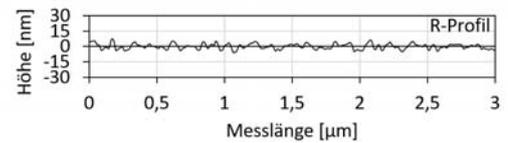
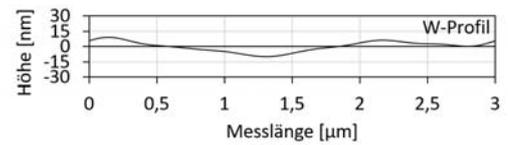
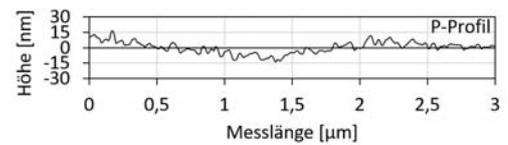
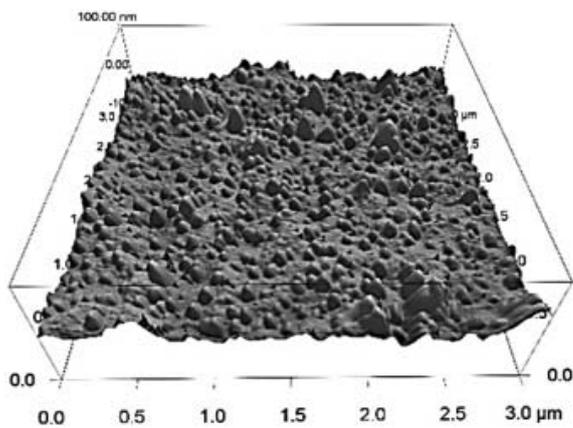


Abbildung 4.5.: Links sind 3D AFM Höhenbilder einer (a) unbehandelten, (b) 10s VUV behandelten und (c) NDP behandelten amorphen PEEK Probe zu sehen. Rechts sind aus einem Linienprofil die Höhendaten (P-Profil), die Welligkeit (W-Profil) sowie die Rauigkeit (R-Profil) dargestellt.

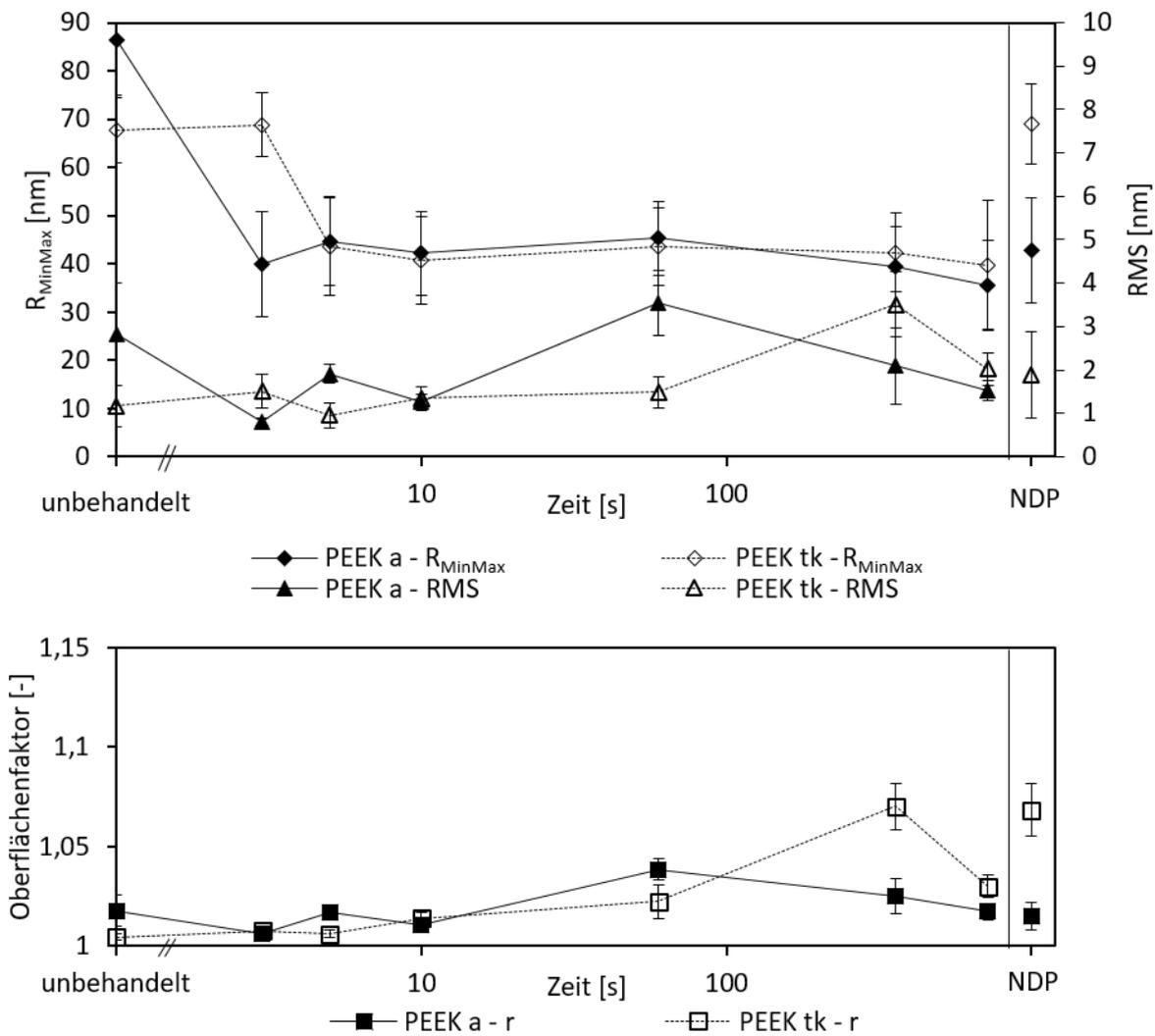


Abbildung 4.6.: Aus AFM Höhendaten ermittelte Rauigkeitskennwerte für unbehandelte, unterschiedlich intensiv VUV behandelte sowie für plasmabehandelte PEEK Proben. X-Achse ist logarithmisch und zweimal unterbrochen. a- amorph, tk – teilkristallin.

4.2.2. Oberflächenchemie

Informationen zur chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches wurden aus den XPS Übersichtsspektren bestimmt. Die Referenzoberfläche, d.h. gereinigtes PEEK, ist nahezu frei von Kontamination. Mögliche Spuren (<1 at%) von Kontaminationen (z.B. Ca, Cl, Si, Na, usw.) liegen teilweise an der Nachweisgrenze von XPS.

In Abbildung 4.7 sind XPS Übersichtsspektren einer unbehandelten, einer gestrahlten (VSS), einer plasmabehandelten (NDP) sowie einer moderat VUV bestrahlten (60 s) teilkristallinen PEEK Probe dargestellt. Der Sauerstoffanteil zeigt durch die VUV und Plasmabehandlung eine

deutliche Zunahme gegenüber unbehandelten Proben, wohingegen der Kohlenstoffanteil entsprechend sinkt.

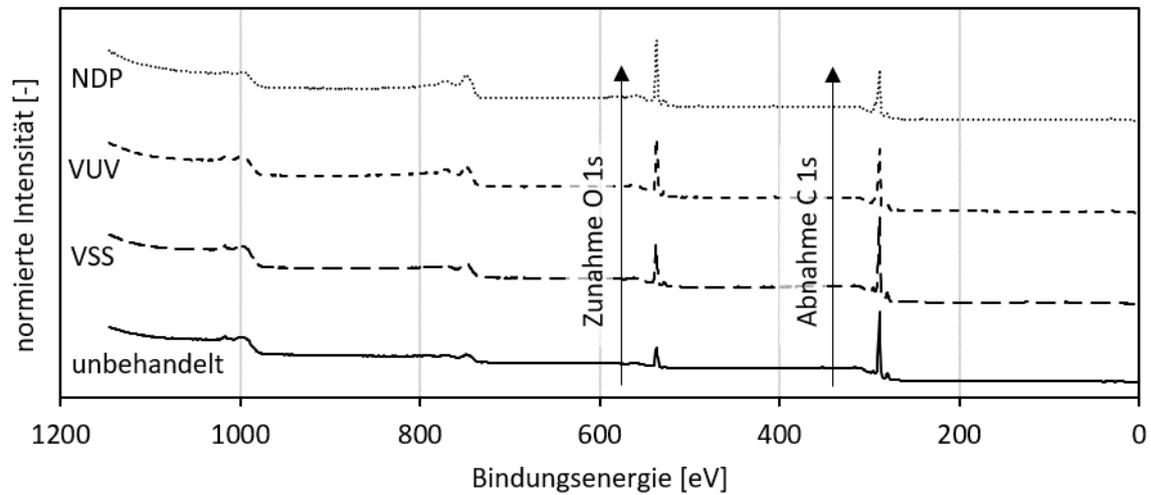


Abbildung 4.7.: Übersichtspektren einer unbehandelten sowie vorbehandelter teilkristalliner PEEK Proben im Vergleich. VUV Bestrahlung für 60 s:

Als Maß der Oxidation ist in Tabelle 4.2 das aus den Übersichtspektren ermittelte O/C Verhältnis angegeben. Das O/C Verhältnis von unbehandeltem PEEK stimmt mit 0,14 für amorphes und mit 0,11 für teilkristallines PEEK recht gut mit Literaturwerten, beispielsweise Evans et al. von O/C=0,14 [EBG12], überein. Auch die durch das Vakuumsaugstrahlen erzeugte „frische“ Oberfläche passt mit einem O/C Verhältnis von ca. 0,17 sehr gut zu dem theoretischen Wert von 0,16, berechnet aus der Strukturformel. Es ist also davon auszugehen, dass durch Vakuumsaugstrahlen die obersten Atomlagen abgetragen wurden und nahezu reines Material freigelegt wurde.

Tabelle 4.2.: Aus der Strukturformel berechnetes O/C Verhältnis von PEEK sowie das O/C Verhältnis für unbehandeltes und unterschiedlich intensiv VUV bestrahltes, plasma-behandeltes und VSS gestrahltes PEEK.

		PEEK amorph	PEEK teilkristallin
theoretischer Wert		0,16	
unbehandelt		0,14 ± 0,01	0,11 ± 0,01
VSS		0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01
VUV	3s	0,24 ± 0,01	0,18 ± 0,01
	5s	0,25 ± 0,08	0,22 ± 0,03
	10s	0,29 ± 0,07	0,23 ± 0,01
	60s	0,37 ± 0,02	0,33 ± 0,03
	360s	0,37 ± 0,03	0,33 ± 0,04
	720s	0,36 ± 0,04	0,32 ± 0,04
NDP		0,33 ± 0,01	0,33 ± 0,02

Durch die VUV Bestrahlung der Proben steigt das O/C Verhältnis an. Nach 60 s Behandlungszeit wird für amorphes PEEK ein O/C von 0,37 und für teilkristallines PEEK ein O/C von 0,33 erreicht. Für längere Behandlungszeiten ändern sich diese nicht weiter und die Sauerstoffzunahme scheint gesättigt. Für amorphes PEEK wurde bei gleicher Behandlungsintensität ein etwas höherer Sauerstoffanteil gemessen. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung sind die Unterschiede zwischen der amorphen und der teilkristallinen PEEK Ausführung allerdings gering. Eine ebenfalls große Menge an Sauerstoff wurde bei den plasmabehandelten Proben gemessen. Beide PEEK Ausführungen weisen nach 10min Plasmabehandlung ein O/C Verhältnis von ca. 0,33 auf.

Um die Bindungszustände des Sauerstoffs genauer zu betrachten, wurde eine Entfaltung („Peak-Fit“) des C 1s Detailpeaks durchgeführt. Abbildung 4.8 zeigt für teilkristallines PEEK die Veränderung der Peakform durch die Vorbehandlungen. Gestrahlte Proben unterscheiden sich nur wenig von der unbehandelten Referenz. Die VUV und plasmabehandelten Proben zeigen dagegen eine deutliche Schulterausbildung sowie die Entstehung weiterer Kohlestoffverbindungen bei höheren Bindungsenergien (ca. 289-290 eV).

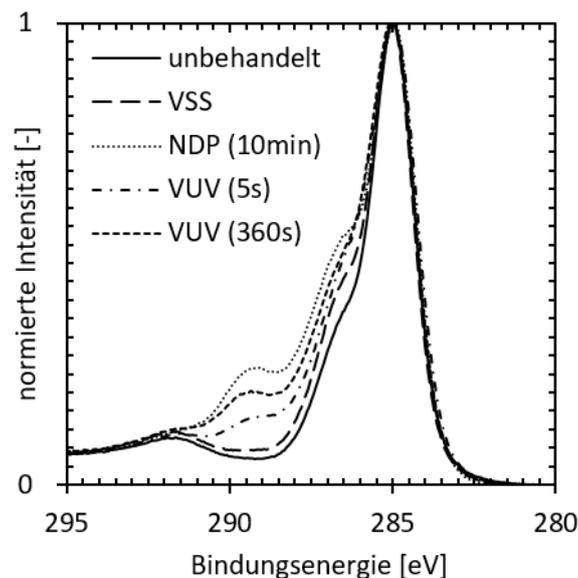


Abbildung 4.8.: Veränderung des C 1s Detailpeaks durch die verschiedenen Vorbehandlungen im Vergleich zu unbehandeltem teilkristallinem PEEK.

Abbildung 4.9 zeigt eine Entfaltung des Kohlenstoffdetailpeaks verschieden behandelter teilkristalliner PEEK Proben. Die entsprechend geringen Residuen bestätigen, dass die Summation der Einzelpeaks sehr gut mit den Messwerten übereinstimmt.

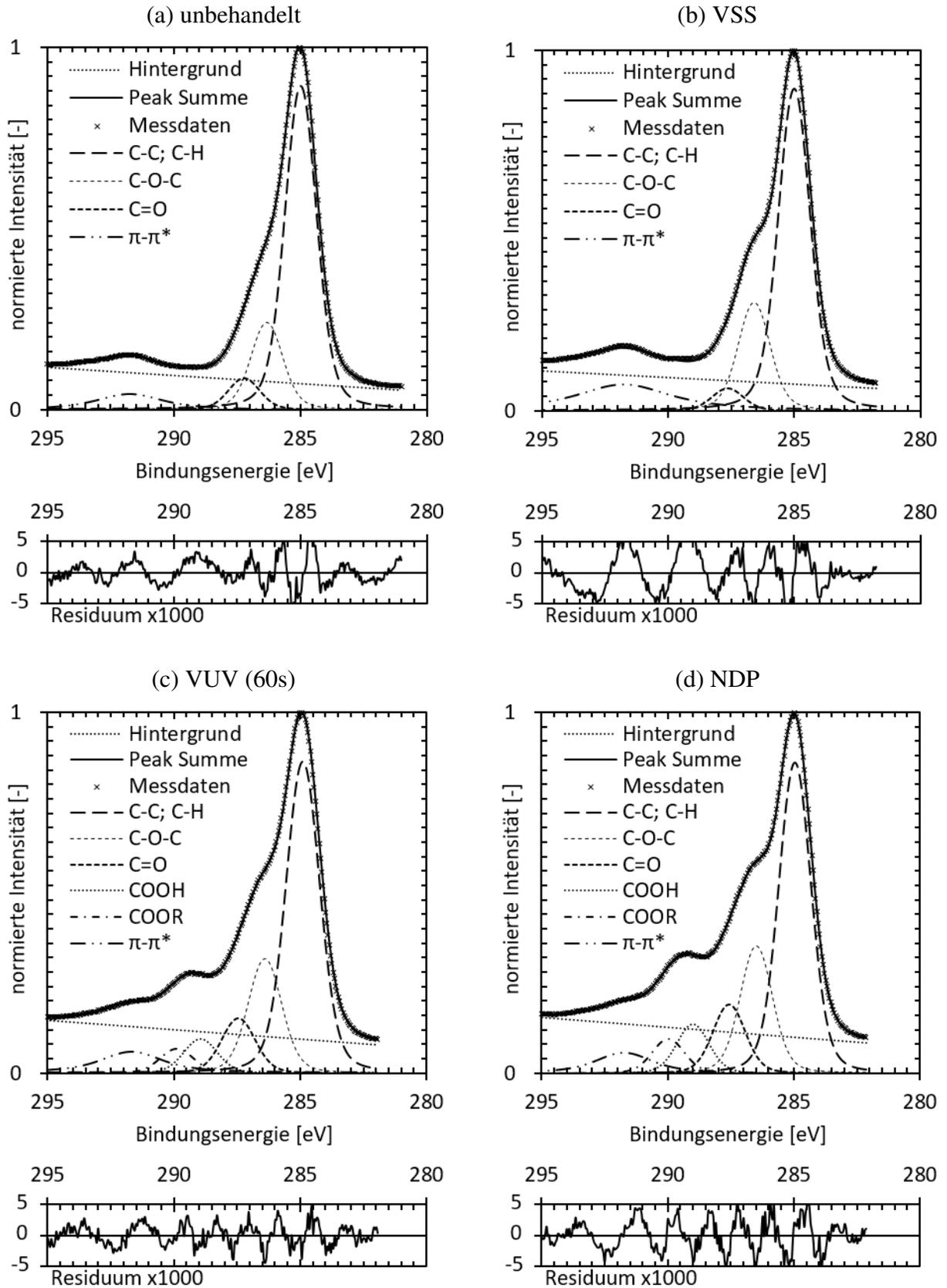


Abbildung 4.9.: Entfaltung des C 1s Peak für teilkristallines PEEK – (a) unbehandelt, (b) Vakuumsaugstrahlen, (c) Vakuum-UV für 60 s, (d) Niederdruckplasma.

4. Oberflächenvorbehandlung von Polyetheretherketon

Der C 1s Peak der unbehandelten Referenz in Abbildung 4.9 (a) ist vollständig über drei Peaks beschreibbar, welche durch die Bindungsenergie ihres Maximums nach D. Briggs und J.F. Moulder et al., passend den Bindungen innerhalb der Strukturformel von PEEK zugeordnet werden konnten [Bri98; CM92]:

- Kohlenstoffbindungen (C-C/ C-H) bei 285 eV - hier aromatisch gebundener Kohlenstoff der Benzolringe
- Ether (C-O-C) bei 286,5 eV
- Ketone (C=O) bei 287,6 eV

Wie zusätzlich in Tabelle 4.3 qualitativ dargestellt, zeigen VSS gestrahlte Proben (b) einen leicht erhöhten Anteil an Carbonylgruppen (C=O) gegenüber unbehandelten Proben. Neue sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen sind wie erwartet nicht entstanden.

Tabelle 4.3.: Prozentuale Zusammensetzung der Verbindungen des Kohlenstoffes am C 1s Peak. Ungenauigkeit ± 1 at%.

	C-C/C-H	C-O-C	C=O	COOH	COOR
Peak Position [eV]	285 $\pm 0,1$	286,5 $\pm 0,1$	287,6 $\pm 0,1$	289,2 $\pm 0,1$	290 $\pm 0,1$
PEEK teilkristallin [at%]					
Unbehandelt	66,8	17,9	6,5	-	-
VSS	57,5	19,3	4,0	-	-
VUV 3s	58,8	19,8	6,9	3,2	1,7
VUV 5s	58,2	20,8	7,2	4,4	1,8
VUV 10s	57,7	19,8	7,2	4,4	2,2
VUV 60s	55,0	18,8	8,6	6,7	3,8
VUV 360s	55,3	18,8	8,6	6,3	3,7
VUV 720s	55,1	18,1	8,7	6,1	3,8
NDP	49,0	20,0	10,8	5,4	7,8
PEEK amorph [at%]					
Unbehandelt	67,7	17,7	4,5	-	-
VSS	59,7	19,7	7,3	-	-
VUV 3s	56,0	20,1	7,7	5,5	2,3
VUV 5s	54,1	18,9	8,9	5,9	4,2
VUV 10s	51,4	19,6	9,3	8,4	3,8
VUV 60s	51,9	19,0	9,4	8,3	5,0
VUV 360s	52,8	18,8	9,0	8,2	3,2
VUV 720s	53,2	19,1	8,7	8,5	3,2
NDP	48,6	20,8	10,1	8,1	4,1

Für VUV sowie plasmabehandelte Proben wurden dagegen weitere Peaks gefunden. Diese zusätzlich gefundenen Gruppen konnten als Carboxylgruppen (COOH) und Carbonate (COOR) bestimmt werden. Mit zunehmender VUV Behandlungsintensität nehmen diese Gruppen sowie auch die Ketone leicht zu. Ab einer Behandlungszeit von 5-10 s für amorphes PEEK und 10-60 s für teilkristallines PEEK scheint die Konzentration der funktionellen COOH und COOR Gruppen gesättigt zu sein. Sie liegt nach Aufsummierung bei ca. 11-13 at%. Die plasmabehandelten Proben zeigen die höchste Bildung von funktionellen COOH und COOR Gruppen und liegen mit ca. 12-13 at% ebenfalls im gesättigten Bereich.

Die bereits in PEEK enthaltenen Ether (C-O-C) nehmen dagegen im Trend nur wenig zu. Dies deutet darauf hin, dass hauptsächlich die Benzolringe oxidiert werden. Aufgrund ihrer Molekülstruktur bedeuten Carboxylgruppen das Ende des angebondenen Moleküls und setzen somit einen Kettenbruch oder eine Ringöffnung der Benzolringe voraus. Carbonate sind dagegen noch mit einem weiteren Rest wie beispielsweise der Polymerkette oder Teile von dieser verbunden. Dennoch muss auch hier ein Kettenbruch oder eine Benzolringöffnung stattgefunden haben, damit Carbonate entstehen können.

Diese chemischen Reaktionen können durch die in Plasmen vorhanden hochreaktiven Radikale, Ionen, Elektronen, etc. initiiert werden. Wie in Kapitel 2.2.4 dargestellt, können Bindungen allein durch die hochenergetische VUV Strahlung bis zu ca. $E_{rad.}=696 + 72/-92$ kJ/mol Bindungsenergie zerstört werden. Diese reaktiven Stellen können mit dem Prozessgas reagieren und zu der Bildung funktionellen Gruppen führen.

Durch die große Menge an gemessenen, hochoxidierten COOH und COOR Gruppen nach bereits kürzester Zeit ist allerdings anzunehmen, dass neben der eben beschriebenen Wirkung der Strahlung selbst, die Reaktion mit dem unter UV Licht entstandenen Ozon eine entscheidende Rolle an der schnellen Oxidation der Oberfläche nimmt. Die Oxidation durch Ozon wird allgemein als Ozonierung bezeichnet [BBD01]. Bei Polymeren mit Benzolringstruktur, z.B. PEEK, findet die Ozonierung durch die Oxidation der Benzolringe statt [Lia+94; MJT86]. Bei der Ozonierung können durch Umlagerung von Bindungen innerhalb der Benzolringe Aldehyde entstehen. Diese können durch die vorhandene Strahlung und vorhanden Sauerstoffradikale (Ozon) leicht zu Carbonyl- und Carboxylgruppen weiterreagieren. Die bei der Oxidation der Benzolringe entstandenen anhydriden Strukturen sind oft die höchsten kohlenstoffgebundenen Oxidationsstrukturen vor der CO₂-Abspaltung [Li+16; Min+00; BBD01]. Die in PEEK vorkommenden Ketone und Ether blieben dabei zunächst unberührt. Dies stimmt mit den XPS Messdaten überein. Die Menge an Ketonen und Ethern bleiben trotz Behandlung nahezu konstant (vgl. Tabelle 4.3).

Durch die Oberflächenvorbehandlung wurde die Oberfläche also stark modifiziert. Dies könnte maßgeblichen Einfluss auf das Benetzungsverhalten und auf das Klebeverhalten haben.

4.2.3. Benetzung

Durch die Bildung von sauerstoffhaltigen und damit polaren Gruppen auf der Oberfläche wird die Polarität gesteigert. Eine erhöhte Oberflächenpolarität führt bei der statischen Kontaktwinkelmessung zu einer erhöhten freien Oberflächenenergie und somit zu verbesserter Benetzung [Kop08; Bro+09].

Wie eingangs in Kapitel 2.2.2 erwähnt, wird der Kontaktwinkel nicht nur durch die Oberflächenenergie beeinflusst, sondern auch durch die Rauigkeit [Wen36; CB44]. VSS gestrahlte Proben sind beispielsweise chemisch nicht weiter modifiziert, dennoch bewirkt die erzeugte μm -Rauigkeit ein nahezu ideales Spreizen des Wassertropfens. Somit geht der makroskopische Kontaktwinkel für VSS gestrahlte Proben gegen $\theta=0^\circ$.

Wie in Kapitel 4.2.1 aufgeführt, zeigen VUV und plasmabehandelte Proben neben der chemischen Modifikation eine Veränderung der Rauigkeit im sub- μm Maßstab. Dabei ist die Struktur gemeint, welche durch den chemischen Ätzprozess der VUV und Plasmabehandlung entsteht. Da die Oberflächen nach Vorbehandlung maßstabsbezogen ähnlich rauer geworden sind, können die Ergebnisse qualitativ miteinander verglichen werden. Tabelle 4.4 zeigt die ermittelte freie Oberflächenenergie sowie deren polaren und dispersen Anteil für unterschiedlich intensiv VUV und plasmabehandelte PEEK Proben.

Tabelle 4.4.: Mittels statischer Kontaktwinkelmessung ermittelte freie Oberflächenenergie für unterschiedlich intensiv VUV und plasmabehandelte PEEK Proben im Vergleich zu unbehandelten Proben.

SFE [mJ/m^2]	PEEK amorph			PEEK teilkristallin		
	gesamt	polar	dispers	gesamt	polar	dispers
unbehandelt	$53,6 \pm 0,7$	$6,6 \pm 0,3$	$47,0 \pm 0,4$	$52,6 \pm 1,1$	$5,8 \pm 0,8$	$46,8 \pm 0,3$
VUV 3s	$67,9 \pm 1,4$	$22,4 \pm 0,5$	$45,5 \pm 0,9$	$70,0 \pm 0,9$	$23,1 \pm 0,4$	$46,0 \pm 0,5$
VUV 5s	$68,3 \pm 1,0$	$23,2 \pm 0,4$	$45,1 \pm 0,6$	$68,2 \pm 2,2$	$22,3 \pm 0,7$	$45,9 \pm 1,4$
VUV 10s	$68,9 \pm 0,8$	$22,8 \pm 0,4$	$46,0 \pm 0,5$	$68,8 \pm 1,2$	$22,1 \pm 0,4$	$46,7 \pm 0,7$
VUV 60s	$70,6 \pm 1,9$	$24,4 \pm 1,0$	$46,3 \pm 0,9$	$70,5 \pm 0,7$	$24,5 \pm 0,4$	$46,0 \pm 0,3$
VUV 360s	$72,1 \pm 0,7$	$26,2 \pm 0,3$	$45,9 \pm 0,4$	$71,5 \pm 2,0$	$25,3 \pm 1,0$	$46,2 \pm 1,0$
VUV 720s	$71,9 \pm 0,7$	$26,3 \pm 0,3$	$45,7 \pm 0,5$	$71,2 \pm 1,6$	$24,8 \pm 0,7$	$46,5 \pm 0,9$
NDP	$73,0 \pm 0,4$	$29,9 \pm 0,1$	$48,0 \pm 0,3$	$72,0 \pm 0,8$	$29,9 \pm 0,3$	$42,1 \pm 0,5$

Passend zu dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Anstieg des Sauerstoffgehaltes auf der Oberfläche, steigt die Oberflächenenergie durch VUV Behandlung schnell von ca. $53 \text{ mJ}/\text{m}^2$ an und erreicht für beide PEEK Ausführungen ab bereits 3s Behandlungszeit mit ca. $68\text{-}70 \text{ mJ}/\text{m}^2$ den messbaren Maximalwert von Wasser. Der Anstieg der freien Oberflächenenergie wird dabei allein durch den Anstieg von ca. $5 \text{ mJ}/\text{m}^2$ auf ca. $25 \text{ mJ}/\text{m}^2$ des polaren Anteils bestimmt. Der disperse Anteil verbleibt im Mittel konstant bei ca. $47 \text{ mJ}/\text{m}^2$. Niederdruckplasma behandelte

Proben zeigen ebenfalls einen deutlichen Anstieg der freien Oberflächenenergie durch einen Anstieg des polaren Anteils gegenüber dem der unbehandelten Proben. Die plasmabehandelten Proben zeigen im Vergleich zu den VUV behandelten Proben einen höheren polaren Anteil der freien Oberflächenenergie mit knapp 28-29 mJ/m^2 . Unterschiede zwischen der amorphen und der teilkristallinen Ausführung sind im Rahmen der Standardabweichung nicht festzustellen.

Die in Tabelle 4.3 angegebenen funktionellen COOH und COOR Gruppen sind in Abbildung 4.10 summiert über dem polaren Anteil der Oberflächenenergie dargestellt. Der Kontaktwinkel reagiert sehr sensitiv auf chemische Veränderung der Oberfläche und somit auch auf die Bildung von funktionellen Gruppen. Da der polare Anteil jedoch nicht kontinuierlich mit den funktionellen COOH und COOR Gruppen ansteigt, sondern sich eher sprunghaft von 5 zu 20 bis 30 mJ/m^2 ändert, ist anzunehmen, dass die während der Behandlung erzeugte sub- μm Struktur den gemessenen Kontaktwinkel mitbestimmt.

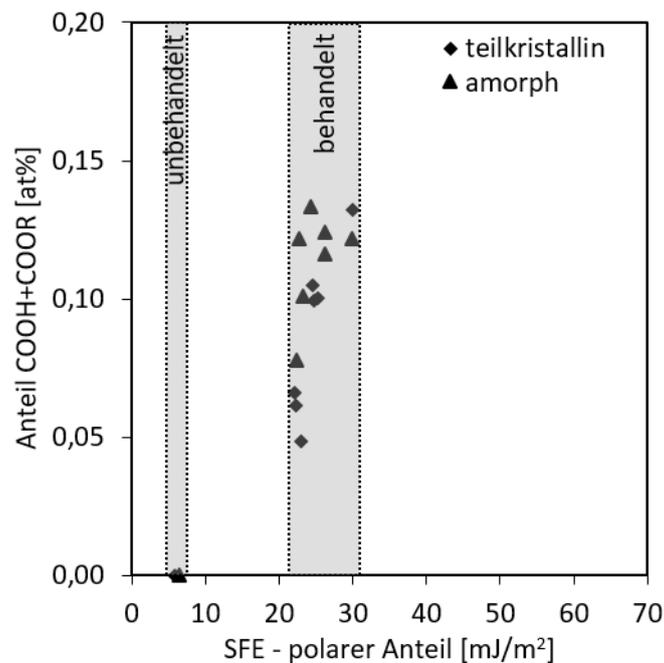


Abbildung 4.10.: Anteile der funktionellen Gruppen (COOH+COOR) dargestellt über den polaren Anteil der freien Oberflächenenergie. Die dargestellte Fläche markiert den Bereich der Messwerte.

4.3. Einfluss auf die Klebfestigkeit

Die Oberflächenuntersuchungen zeigen eine chemische Modifikation der Oberfläche und eine gesteigerte Benetzbarkeit durch die VUV und Plasmabehandlung. Zudem geht eine erhöhte Rauigkeit der Oberflächen mit der Behandlung einher. Im Folgenden soll nun untersucht wer-

4. Oberflächenvorbehandlung von Polyetheretherketon

den, in wie fern diese Oberflächenmodifikationen Einfluss auf die adhäsive Festigkeit nehmen. Abbildung 4.11 zeigt die (a) Zugscher- sowie die (b) Kopfzugfestigkeit unterschiedlich intensiv VUV behandelte PEEK Proben.

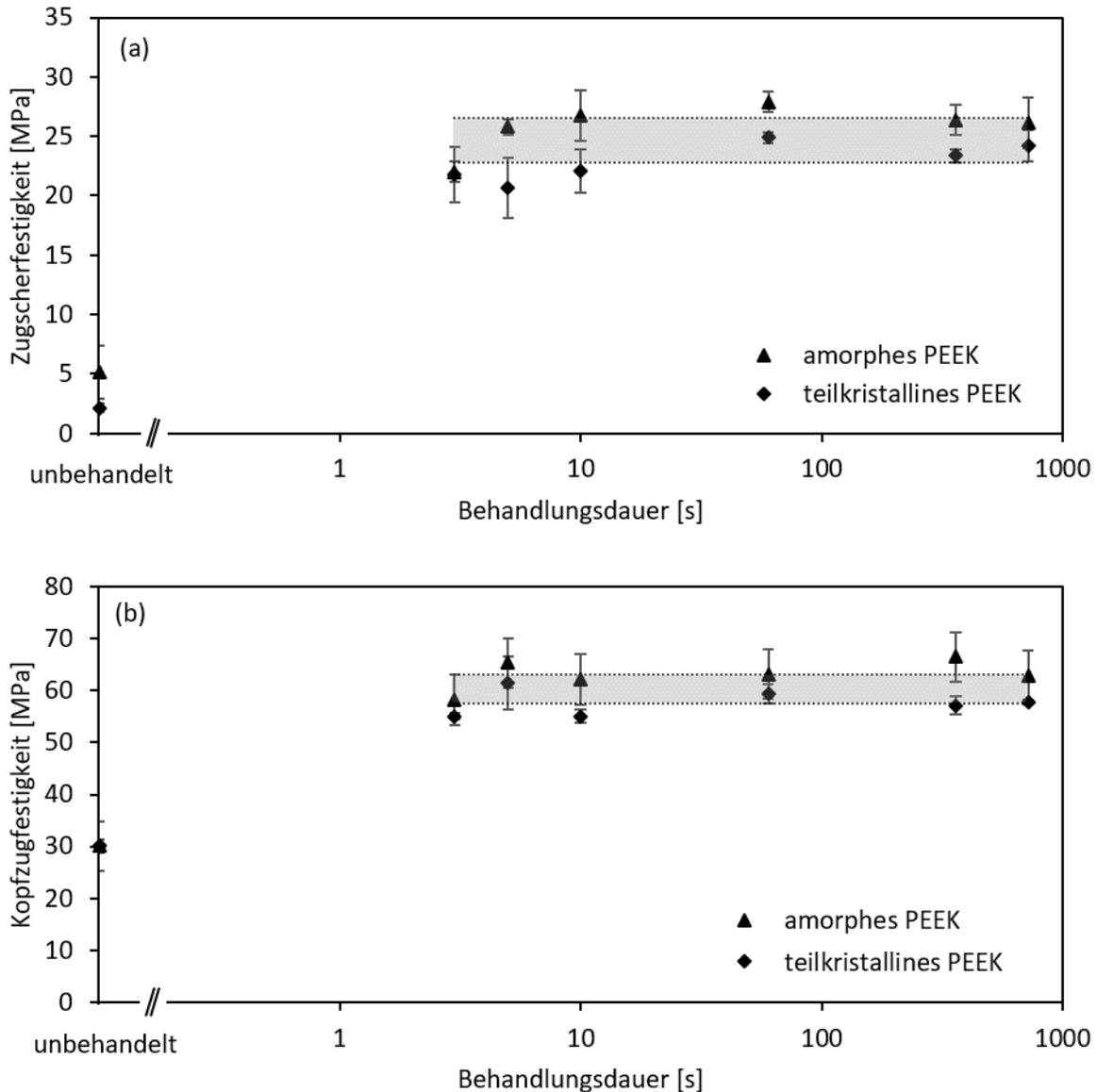


Abbildung 4.11.: (a) Zugscher- und (b) Kopfzugfestigkeit unterschiedlich intensiv VUV behandelte Proben. Die dargestellte Fläche markiert den Bereich der von $t=5$ bis 720 s gemittelten Festigkeit.

Unbehandeltes PEEK weist sehr geringe Zugscherfestigkeiten mit $\tau_{ZS}=3-5$ MPa auf. Die Kopfzugfestigkeit liegt mit ca. $\sigma_Z=30$ MPa deutlich höher. Dabei liegt in beiden Fällen adhäsives Grenzflächenversagen vor.

Mit zunehmender Behandlungsintensität steigt die Zugscherfestigkeit innerhalb von 3 Sekunden an und verbleibt bereits nach 5-10 Sekunden Behandlungsdauer auf einem konstant hohen Niveau. Für amorphes PEEK liegt dieses Niveau im Mittel bei ca. $\tau_{ZS}=26$ MPa und für teilkristallines PEEK leicht niedriger bei ca. $\tau_{ZS}=23$ MPa. Alle VUV behandelten Proben zeigen wie erwartet ein kohäsives Versagen im Foliensubstrat sehr nahe der Oberfläche (sub- μ m Bereich).

Die Kopfzugfestigkeit der VUV behandelten PEEK Proben steigt wie die Zugscherfestigkeit ebenfalls innerhalb von 3 s stark an und verbleibt im betrachteten Parameterbereich auf hohem Niveau. Mit amorphem PEEK werden erneut leicht höhere mittlere Festigkeiten von ca. $\sigma_Z=63$ MPa im Vergleich zu teilkristallinem PEEK mit ca. $\sigma_Z=57$ MPa getestet. Auch hier zeigen alle VUV behandelten Kopfzugproben ein kohäsives Versagen im Foliensubstrat sehr nahe der Oberfläche. Bei den teilkristallinen Proben ist zusätzlich noch mittig die Folie ausgerissen.

Neben der rein optischen Bewertung des Versagensbildes der VUV behandelten Proben wurden AFM Messungen durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt jeweils exemplarisch für amorphes und teilkristallines PEEK Amplitudenbilder der Oberflächen von Kopfzugproben nach einer Behandlungszeit von 60 s. Man erkennt, dass nach der Kopfzugprüfung keine der durch die VUV Behandlung hervorgerufenen halbkugelförmigen Strukturen mehr vorhanden sind. Vielmehr zeigt sich eine plastisch deformierte („gezupfte“) Oberflächenstruktur. Diese Strukturen entstehen, wenn duktiler Materialversagen vorliegt. Somit liegt ein sehr grenzflächennahes, kohäsives Substratversagen vor.

Wie die Klebfestigkeiten in Abbildung 4.11 zeigen, genügt bereits eine Vorbehandlungszeit von 5 s um hochfeste Klebungen bei kohäsivem Versagensbild zu erzielen. Um den Parametaraufwand für die folgenden Versuche im Rahmen zu halten, wird die VUV Behandlungszeit auf $t=60$ s festgelegt. Bei dieser moderat-intensiven Behandlungsdauer konnte mittels der XPS Messungen die Sättigung entstandener funktioneller COOH und COOR Gruppen festgestellt werden (vgl. 4.2). Damit kann für alle weiteren Versuche im Rahmen dieser Arbeit eine ausreichend modifizierte Oberfläche sicher gestellt werden, ohne dass eine Art Überbehandlung oder Schädigung des Substrates eintritt, wie die Zugversuche in Abbildung 4.1 bestätigen.

Abbildung 4.13 zeigt im Vergleich die (a) Zugscher- und (b) Kopfzugfestigkeit unbehandelte, VSS gestrahlte sowie VUV (60s) und plasmavorbehandelte Proben. Zusätzlich sind die zugehörigen Bruchbilder jeder Probenvariante dargestellt. Die VSS Behandlung führt verglichen mit den anderen Vorbehandlungsverfahren nur zu einer moderaten Festigkeitssteigerung bei adhäsivem Versagen. Die VUV und Plasmabehandlung führen dagegen zu einer signifikanten Festigkeitssteigerung mit Werten bei ca. $\tau_{ZS}=30$ MPa bzw. $\sigma_Z=57-65$ MPa.

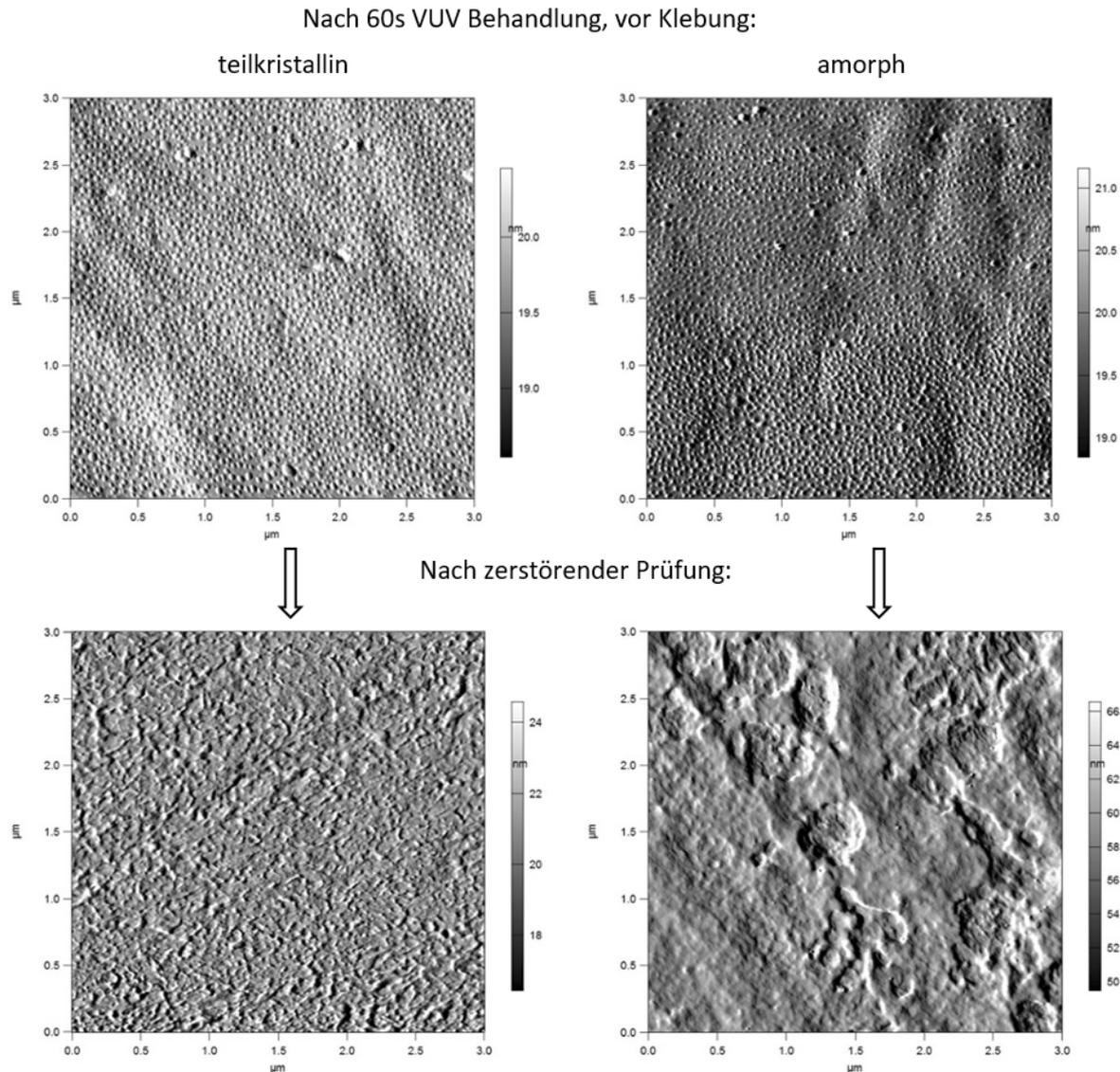


Abbildung 4.12.: AFM Aufnahmen der VUV behandelten PEEK Oberflächen vor der Klebung sowie der Bruchflächen der Kopfzugprüfkörper nach zerstörender Prüfung. Scanfläche $3 \times 3 \mu\text{m}$.

Obwohl die VUV und plasmabehandelten Proben vergleichbare Festigkeiten zeigen, unterscheiden sich die Bruchbilder in Bezug auf das kohäsive Versagen. Die plasmabehandelten Probekörpervarianten zeigen ein kohäsives Versagen im Klebstoff mit zusätzlichem Folienbruch. VUV behandelte Proben weisen dagegen ein grenzflächennahes kohäsives Versagen im PEEK auf. Teilkristalline Kopfzugproben zeigen zusätzlich noch einen Folienbruch mittig im Prüfkörper. Wie bereits in Kapitel 4.1 aufgeführt, ruft möglicherweise die VUV Strahlung Defekte im PEEK Material hervor. Das Versagen tritt im Gegensatz zu plasmabehandelten Proben nicht kohäsiv im Klebstoff, sondern oberflächennah aber dennoch kohäsiv im geschädigten PEEK Substrat auf.

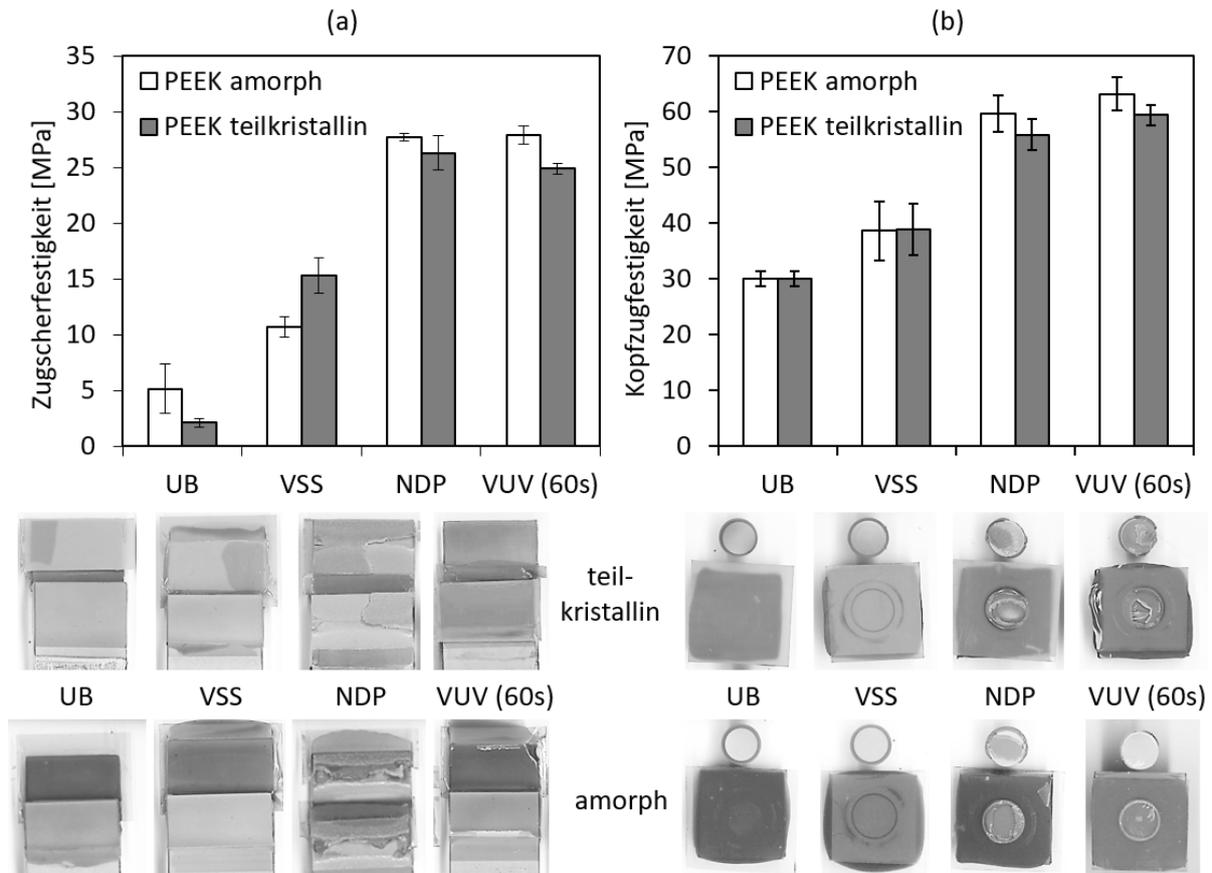


Abbildung 4.13.: Übersicht der (a) Zugscher- und (b) Kopfzugfestigkeit nach verschiedener Vorbehandlung von amorphem und teilkristallinem PEEK im Vergleich. Die Bruchbilder sind exemplarisch jeweils für eine Probevariante dargestellt.

Das mittige Folienversagen bei den Kopfzugproben wird als Sekundäreffekt interpretiert. Trotz des recht homogenen Spannungszustandes der Kopfzugprobe ist davon auszugehen, dass das Versagen am Rand der Klebung eingeleitet wird. Das Reißen der Folie ist die Folge der steigenden (mittleren) Spannung, trotz gleicher Last, bedingt durch den kleiner werdenden Querschnitt. Infolge der Spannungszunahme wird die Bruchspannung überschritten und die Folie versagt. Dieses Verhalten wäre bei einem spröderen bzw. weniger duktilen Werkstoff stärker ausgeprägt. Der Kopfzugversuch stellt zwar keinen klassischen Zugversuch dar, dennoch können die Ergebnisse des Zugversuches in Bezug auf das Materialverhalten die höheren mittleren Klebfestigkeiten von amorphen PEEK erklären.

Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, ist amorphes PEEK duktiler und weniger steif als teilkristallines PEEK. Somit kann amorphes PEEK lokale Spannungsspitzen durch plastische Dehnung besser abbauen und höhere Festigkeiten des geklebten Verbundes erreichen. Teilkristallines PEEK absorbiert VUV Strahlung zudem stärker, sodass wie sich in den Versuchen in Kapitel 4.1 gezeigt hat, die Bruchdehnung infolge der Defektentstehung im Material sinkt. Die bereits weniger duktilen Materialeigenschaften von teilkristallinem PEEK, in Kombination mit

der stärkeren Absorption der VUV Strahlung und dem damit verbundenen früheren Verlust an Bruchdehnung im Vergleich zu amorphen PEEK, kann den zusätzlichen Folienriss der teilkristallinen Kopfzugproben erklären.

Die Modifikation der PEEK Oberfläche, hinsichtlich der Rauigkeit, der Anlagerung funktioneller COOH/ COOR Gruppen sowie der Benetzung durch VUV oder Plasmabehandlung, ist bei beiden PEEK Ausführungen sehr ähnlich. Auch der Versagensmodus ist für beide PEEK Ausführungen identisch. Somit resultieren die Unterschiede in der Festigkeit nicht aus unterschiedlich starker Adhäsion, sondern aus den unterschiedlichen mechanischen Werkstoffeigenschaften des Vollmaterials. Die ermittelten Festigkeiten der Kopfzugprobe sind vergleichbar mit der Zugfestigkeit des Werkstoffes PEEK ($\sigma_Z/\sigma_{Zug}=0,97$ bei teilkristallinem PEEK). Der Kopfzugversuch ist daher ein gutes Mittel zur Bestimmung von Klebfestigkeiten.

Im Vergleich zu der VUV und Plasmavorbehandlung werden durch die VSS Behandlung nur moderate Festigkeitssteigerungen gegenüber unbehandelten Proben erzeugt. Das VSS bewirkt eine makroskopische Rauigkeit. Die VUV und Plasmabehandlung erzeugen neben einer chemischen Modifikation nun eine Rauigkeit im sub- μm -Bereich. Abbildung 4.14 zeigt die Kopfzugfestigkeit einer teilkristallinen PEEK Probe, welche vor einer VUV bzw. Plasmabehandlung, mittels VSS gestrahlt wurde. Dabei liegen die Festigkeiten der kombinierten Vorbehandlungen (VSS+VUV bzw. VSS+NDP) jeweils auf dem Niveau der nur VUV oder plasmabehandelten Proben. Die Bruchbilder sind dabei ebenfalls identisch.

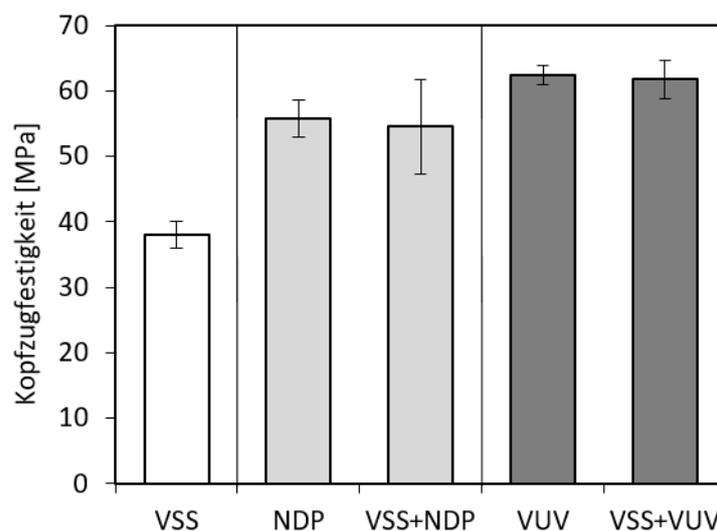


Abbildung 4.14.: Kopfzugfestigkeit kombiniert vorbehandelter teilkristalliner PEEK Proben. Gestrahlte Proben wurden anschließend zusätzlich mit VUV (60s) oder Plasma behandelt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die durch VSS Behandlung erzeugte μm -Rauigkeit keinen messbaren Einfluss auf die statische Festigkeit der zusätzlich VUV bzw. plasmabehandelten Proben hat. Die μm Rauigkeit und Reinigung der Oberfläche alleine führt also nicht zu hohen adhäsiven Festigkeiten. Erst die Behandlung der Oberfläche durch Plasma bzw. VUV Strahlung erzeugt die notwendigen Oberflächeneigenschaften, welche zu dieser Festigkeitssteigerung führen. Die mögliche Anwendung von rein mechanischen Verfahren für strukturelle Klebungen, wie es für epoxidbasierte Strukturen möglich ist, ist damit bereits an dieser Stelle für PEEK auszuschließen.

4.4. Alterung des geklebten Verbundes

Neben der Übertragung von hohen Kräften ist die zeitliche Stabilität einer Verbindung Voraussetzung für strukturelle Anwendungen. Um die Langzeitstabilität der mit VUV und Plasmabehandlung erzeugten Grenzflächen im geklebten Verbund abschätzen zu können, müssen entsprechende Alterungsprüfungen durchgeführt werden.

Zum beschleunigten Altern der Proben eignet sich der „Highly Accelerated Stress Test“ (HAST). Bei dem HAST werden die geklebten Proben für 96 Stunden bei erhöhtem Druck von 2 bar, einer relativen Feuchte von 85 % und einer Temperatur von 121 °C ausgelagert. So können durch Feuchte und Temperatur bedingte Alterungseffekte in Klebeverbindungen erzeugt und abgeschätzt werden [Sch19]. Dieser Klimatest stellt allerdings keine Simulation realer Umweltbedingungen dar. Vielmehr soll die Sättigung des Systems mit Feuchte schnell erfolgen.

Abbildung 4.15 zeigt für amorphes und teilkristallines PEEK die Kopfzugfestigkeiten nach HAST Alterung im Vergleich zu nicht gealterten Referenzproben. Die Kopfzugfestigkeit der HAST gealterten teilkristallinen Proben zeigt keine Veränderung gegenüber der nicht gealterten Referenz. Amorphe Proben weisen dagegen eine leichte Festigkeitssteigerung auf. Das Bruchbild ist für beide PEEK Varianten unverändert (NDP: kohäsives Versagen im Klebstoff, VUV: kohäsives Versagen im PEEK). Da die Proben direkt nach der Alterung bei Raumtemperatur geprüft werden, enthalten sie die durch den HAST eingebrachte Feuchte. Die Feuchtigkeitsaufnahme von PEEK ist gegenüber den EP Harzen bzw. dem Klebstoff deutlich geringer (vgl. Tabelle 3.1). Wie bereits Schneider für den verwendeten Klebstoff anhand von Zugversuchen zeigte, kann die leichte Festigkeitssteigerung trotz kohäsiivem Versagen auf die Plastifizierung des Klebstoffes durch die aufgenommene Feuchtigkeit zurückgeführt werden [Sch19].

Da die eingebrachte Feuchte Einfluss auf das mechanische Werkstoffverhalten hat, können mögliche Alterungseffekte überlagert sein. Um diese sichtbar zu machen, wurden zusätzlich Proben bei einer Temperatur von 66 °C auf die Ausgangsfeuchte (Feuchtegehalt vor dem HAST) rückgetrocknet. Diese Temperatur entspricht der Aushärtetemperatur des Klebstoffsystems, sodass durch die Rücktrocknung keine weitere thermisch induzierte Schädigung zu erwarten ist. Durch

die Rücktrocknung wurde den Proben im Mittel ca. 0,05 % Feuchte, bezogen auf das Gesamtgewicht einer Probe inkl. Aluminiumaufdoppler und Stempel, entzogen.

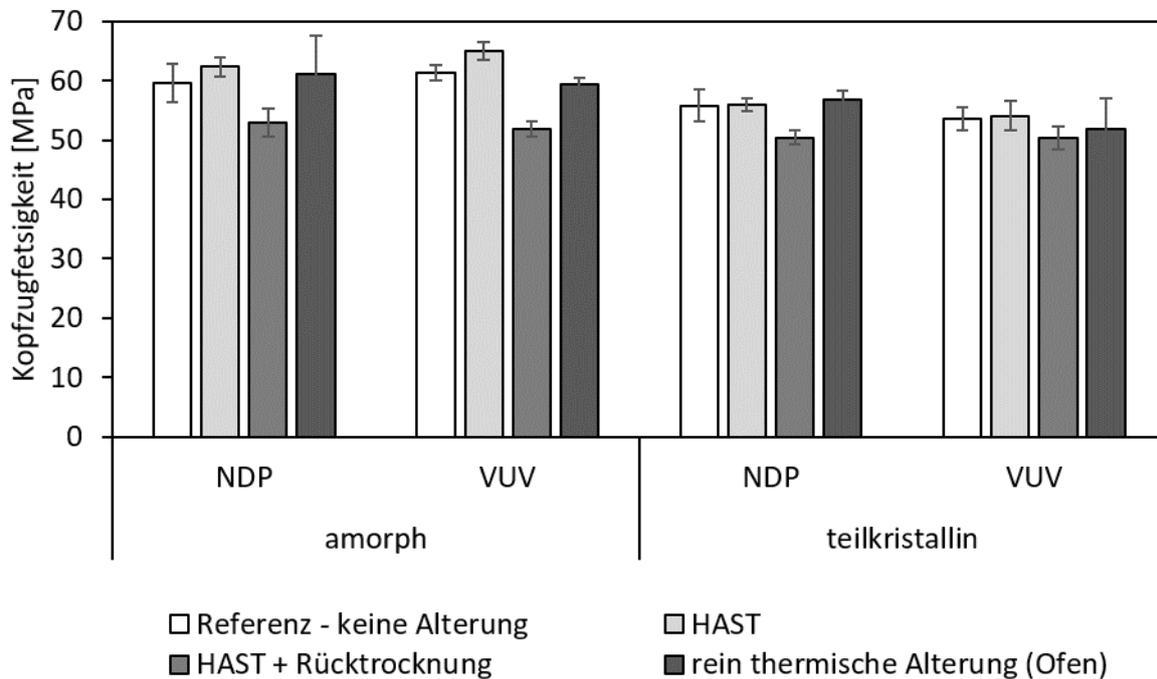


Abbildung 4.15.: Kopfzugfestigkeit von nicht-gealterten, HAST gealterten, HAST gealtert und rückgetrockneten sowie rein thermisch gealterten PEEK Proben.

Die Ergebnisse der Kopfzugversuche in Abbildung 4.15 zeigen, dass die Festigkeiten der HAST gealterten und rückgetrockneten Proben beider PEEK Ausführungen unter den Festigkeiten der nicht-gealterten Referenzproben liegen. Für die VUV behandelten Proben wechselt hierbei auch das Bruchbild von kohäsiv im PEEK zu kohäsiv im Klebstoff. Bei den plasmabehandelten Proben bleibt das Versagen kohäsiv im Klebstoff. Somit ist davon auszugehen, dass der EP Klebstoff schneller als die PEEK Folien altert.

Um nun noch thermische Alterungseffekte von feuchteinduzierten Effekten besser trennen zu können, wurden zusätzlich Proben nur durch Temperatur gealtert. Diese rein thermische Alterung geklebter Proben fand analog dem HAST bei 121 °C für 96 Stunden im Ofen statt. Allerdings sind in Abbildung 4.15 für beide PEEK Ausführungen keine Veränderung bezüglich der nicht-gealterten Referenz (weißer Balken) zu erkennen. Auch fand kein Wechsel im Versagensmodus statt. Nach dieser thermischen Auslagerung ist der EP Klebstoff hochvernetzt. Eine geringfügig höhere Festigkeit war daher zu erwarten. Die Versuche zeigen also, dass im Rahmen der hier untersuchten Parameter eine rein thermische Belastung keine messbare Schädigung der Klebung bewirkt.

Zusammenfassend können sowohl mit einer VUV als auch einer Plasmabehandlung hochfeste und alterungsstabile Klebungen erzeugt werden. Dabei erwies sich insbesondere die VUV Behandlung als geeignetes Mittel zur Vorbehandlung von PEEK. Während für die Niederdruckplasmabehandlung eine Behandlungsdauer von 5-10 Minuten notwendig war, wurden mittels der VUV Behandlung für beide PEEK Ausführungen bereits nach 5 Sekunden Behandlungszeit hohe Klebfestigkeiten bei kohäsivem Versagen erzeugt.

5

Kapitel 5.

Spezielle Oberflächenvorbehandlung

Die VUV und Plasmabehandlung von PEEK führt zu hochfesten und alterungsstabilen Klebungen. Das mechanische Strahlen führt trotz Säuberung der Oberfläche und Oberflächenvergrößerung durch eine μm Rauigkeit lediglich zu moderaten Festigkeitssteigerungen. Welche der durch VUV und Plasmabehandlung modifizierten Oberflächeneigenschaft maßgeblich zu der signifikant erhöhten adhäsiven Festigkeit führt, soll nun herausgefunden werden.

Im Gegensatz zum VSS werden die Proben durch VUV und Plasmabehandlung zusätzlich chemisch modifiziert. Nach aktuellem Stand ist der Anstieg der Klebfestigkeit zu hohen adhäsiven Festigkeiten ($>20\text{ MPa}$ Zugscher- und $>55\text{ MPa}$ Kopfzugfestigkeit) von einem Anstieg vermeintlich angelagerter funktioneller Gruppen begleitet. Solange Sauerstoff oder sauerstoffhaltiges Gas (Luft) als Prozessgas verwendet wird, gelten diese Zusammenhänge verfahrensübergreifend. Diese Befunde sind in guter Übereinstimmung sowohl mit gängiger Lehrbuchmeinung als auch mit aktuellen Veröffentlichungen. Zusammenfassend ergibt sich daraus folgende Meinung: Die Bildung von funktionellen und polaren Gruppen führt zu einem verbesserten Benetzungsverhalten und bietet dem Klebstoff mögliche Stellen zur molekularen Wechselwirkung [Bd09; DB99]. Damit sind vor allem kovalente Bindungen gemeint.

So ein Zusammenhang kann auch anhand der Ergebnisse von Kapitel 4 hergeleitet werden. Allerdings kann keine direkte Abhängigkeit der Klebfestigkeit (Abbildung 4.11) von der Konzentration der sauerstoffhaltigen, polaren Gruppen (Tabelle 4.3) festgestellt werden. Zudem können hochfeste Polymerklebungen auch unter der Verwendung von nicht-sauerstoffhaltigen Gasen erzeugt werden. Comyn et al. erzielten beispielsweise mit Argon- und Ammoniakplasma (NH_3) ähnlich hohe Klebfestigkeiten bei geklebten PEEK Proben wie mit Sauerstoffplasma. Dabei wurden mittels XPS deutlich weniger sauerstoffhaltige Gruppen erfasst, welche dem Klebstoff als Wechselwirkungsmöglichkeiten zur Verfügung stehen können [Com+96]. Auch Schäfer erzielte auf Polyamid 6 mittels VUV Behandlung unter Formiergas vergleichbar hohe Festigkeiten wie unter Luft. Mittels XPS Messungen wurde dabei eine erhöhte Menge stickstoffhaltiger Gruppen (Aminogruppen) festgestellt. Carboxylgruppen oder Carbonate wurden dabei keine gemessen [Sch15].

Offenbar herrscht innerhalb der Literatur keine einheitliche Meinung über den Einfluss der Oberflächenchemie auf den Aufbau von adhäsiver Festigkeit. Daher ist es notwendig die Rolle der Oberflächenchemie, der Polarität sowie der Benetzung in Bezug auf den Adhäsionsmechanismus genauer zu verstehen. Dazu wurden PEEK Proben zusätzlich mittels VUV in inerten Atmosphären (Stickstoff und Argon) vorbehandelt.

Wie bereits in Kapitel 4.3 eingeführt, wird die Behandlungszeit der VUV Behandlung für die folgenden Untersuchungen auf eine moderat-intensive Behandlungszeit von $t=60$ s festgelegt. Weitere Behandlungszeiten werden vereinzelt für ausgewählte Versuche herangezogen.

In Kapitel 3.2.2 konnte gezeigt werden, dass sich die LumiFrac-Kopfzugprobe durch den homogenen Spannungszustand gut zur Ermittlung von Klebfestigkeiten eignet. Daher werden im Folgenden Untersuchungen mit Kopfzugproben betrachtet.

5.1. Variation der Prozessgase bei VUV Behandlung

Abbildung 5.1 zeigt die Kopfzugfestigkeit der unter Argon und Stickstoff VUV behandelten PEEK Proben. Die unbehandelte Probe stellt dabei die Referenz dar. Diese zeigt mit ca. 30 MPa eine geringe Kopfzugfestigkeit bei adhäsivem Versagen. Die Bestrahlungsparameter der unter Argon und Stickstoff VUV behandelten Proben wurden hinsichtlich einer hohen Kopfzugfestigkeit optimiert. Dabei ließen die Ergebnisse eine Adaption der Behandlungsparameter ($h=2$ mm, $t=60$ s) der VUV Behandlung unter Luft zu.

Die getestete Klebfestigkeit der unter Argon und Stickstoff VUV bestrahlten Proben ist für beide PEEK Ausführungen vergleichbar mit den unter Luft behandelten Proben. Die Bruchbilder sind identisch und zeigen ein grenzflächennahes kohäsives Versagen im PEEK Substrat.

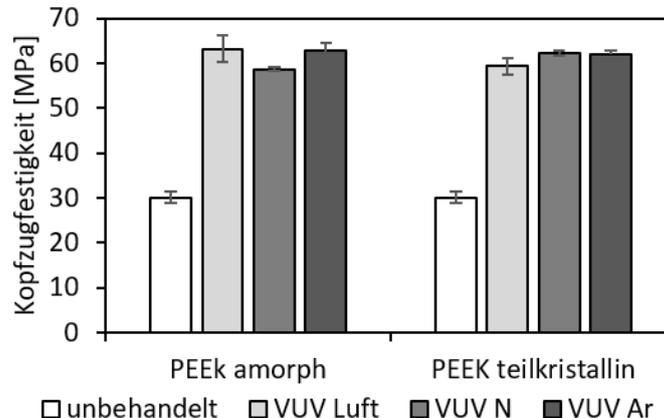


Abbildung 5.1.: Vergleich der Kopfzugfestigkeit von VUV behandelten Proben unter Variation des Prozessgases (Luft, Argon und Stickstoff). Behandlungsparameter: $h=2$ mm, $t=60$ s.

Das in Tabelle 5.1 angegebene O/C Verhältnis aus XPS Messungen zeigt nun, dass durch die Behandlung mit Argon und Stickstoff kein erhöhter Anteil an Sauerstoff im oberflächennahen Bereich gemessen wurde. Die Benetzung der mit Argon und Stickstoff behandelten Proben ist mit einer freien Oberflächenenergie von $SFE_{ges.}=55-58$ mJ/m² gegenüber der unbehandelten Referenz mit $SFE_{ges.}=52-54$ mJ/m² ebenfalls kaum verändert. Die Behandlung mit Luft

hingegen zeigt eine große Menge an gemessenen Sauerstoff und mit $SFE_{ges.}=71 \text{ mJ/m}^2$ eine wesentlich höhere freie Oberflächenenergie.

Das durch die VUV Strahlung entstehende Ozon bei Luft als Prozessgas hat maßgeblichen Anteil an der chemischen Oberflächenmodifikation (vgl. Kapitel 4.2.2). Prinzipiell können auch mit Stickstoff für den Klebstoff reaktive Stellen im Sinne von funktionellen Gruppen (z.B. Aminogruppen - NH_2) erzeugt werden [Sch15; Hol+69; Kla+10]. Mithilfe von XPS Messungen konnte aber kein erhöhter Stickstoffgehalt gemessen werden. Offenbar wird bei der VUV Behandlung mit inerten Gasen keine messbare chemische Veränderung des oberflächennahen Bereiches initiiert.

Tabelle 5.1.: O/C und N/C Verhältnis nach VUV Behandlung unter Variation des Prozessgases (Luft, Argon und Stickstoff). Behandlungsparameter: $h=2 \text{ mm}$, $t=60 \text{ s}$.

	PEEK amorph		PEEK teilkristallin	
	O/C	SFE_{ges}	O/C	SFE_{ges}
unbehandelt	0,14	$53,6 \pm 0,7$	0,11	$52,0 \pm 1,2$
VUV Stickstoff 60s	0,12	$57,6 \pm 3,9$	0,15	$54,6 \pm 4,2$
VUV Argon 60s	0,18	$57,8 \pm 1,1$	0,18	$57,8 \pm 1,2$
VUV Luft 60s	0,25	$70,6 \pm 1,9$	0,25	$70,5 \pm 0,7$

Auffällig waren bei den unter Luft VUV behandelten Proben die feinen halbkugelförmigen Oberflächenstrukturen. Abbildung 5.2 zeigt AFM Amplitudenbilder der unter Stickstoff und Argon VUV bestrahlten teilkristallinen PEEK Proben. Die Oberflächen unterscheiden sich nach Behandlung deutlich von der einer unbehandelten PEEK Oberfläche. Das Verschwinden der aus dem Extrusionsprozess stammenden Rillen sowie die Freilegung der kristallinen Bereiche (Sphärolithen) deuten auf einen stattgefundenen Ätzprozess hin. Dabei ist anzunehmen, dass amorphe Bereiche etwas stärker abgetragen werden. Halbkugelförmige Strukturen wie bei der VUV Behandlung mit Luft wurden jedoch keine festgestellt.

Offensichtlich unterscheiden sich die Oberflächeneigenschaften der unter Argon und Stickstoff behandelten Oberflächen hinsichtlich der Rauigkeit, Chemie und Benetzung gegenüber der unter Luft behandelten Oberflächen. Die Festigkeiten liegen dennoch für alle Prozessgase bei gleichem Versagensbild auf demselben hohem Niveau (siehe Abbildung 5.1).

5.2. Reinigung der PEEK Proben durch Spülprozesse

In der Literatur wird bei Thermoplasten häufiger die Entstehung von oxidierten Polymerfragmente durch physikalische Oberflächenvorbehandlung wie Plasma-, Corona- und UV-Behandlung

5. Spezielle Oberflächenvorbehandlung

beobachtet [Sch15; Str+92; Str+03; Hil+95; Wal+95]. Diese Polymerfragmente können agglomerieren. Die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen halbkugelförmige Strukturen nach VUV oder Plasmabehandlung fallen unter die in dieser Literatur beschriebenen Polymerfragmente und könnten demnach agglomeriertes LMWOM sein. Da LMWOM aus herausgelösten, kurzkettigen (Mono- bis Oligomer) und hochoxidierten Polymerfragmenten besteht, ist dieses Material polar und liegt lose auf der Oberfläche. LMWOM sollte also in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen löslich und somit durch Spülen entferbar sein.

Abbildung 5.2 zeigt AFM Amplitudenbilder von VUV behandelten, teilkristallinen PEEK Proben nach dem Spülen mittels Ethanol. Bei der VUV Bestrahlung unter Argon- und Stickstoffumgebung sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Bei den unter Luftumgebung behandelten Proben, wurden die halbkugelförmigen Strukturen dagegen größtenteils abgespült.

Im Folgenden soll geklärt werden, ob tatsächlich LMWOM abgespült wurde und welche Auswirkungen das Spülen der Proben auf die Oberflächeneigenschaften sowie die Klebfestigkeit hat. Da die in Argon und Stickstoff VUV behandelten Proben keine Anzeichen für entstandenes LMWOM zeigen, werden in den weiteren Untersuchungen nur in Luft VUV behandelte Proben betrachtet.

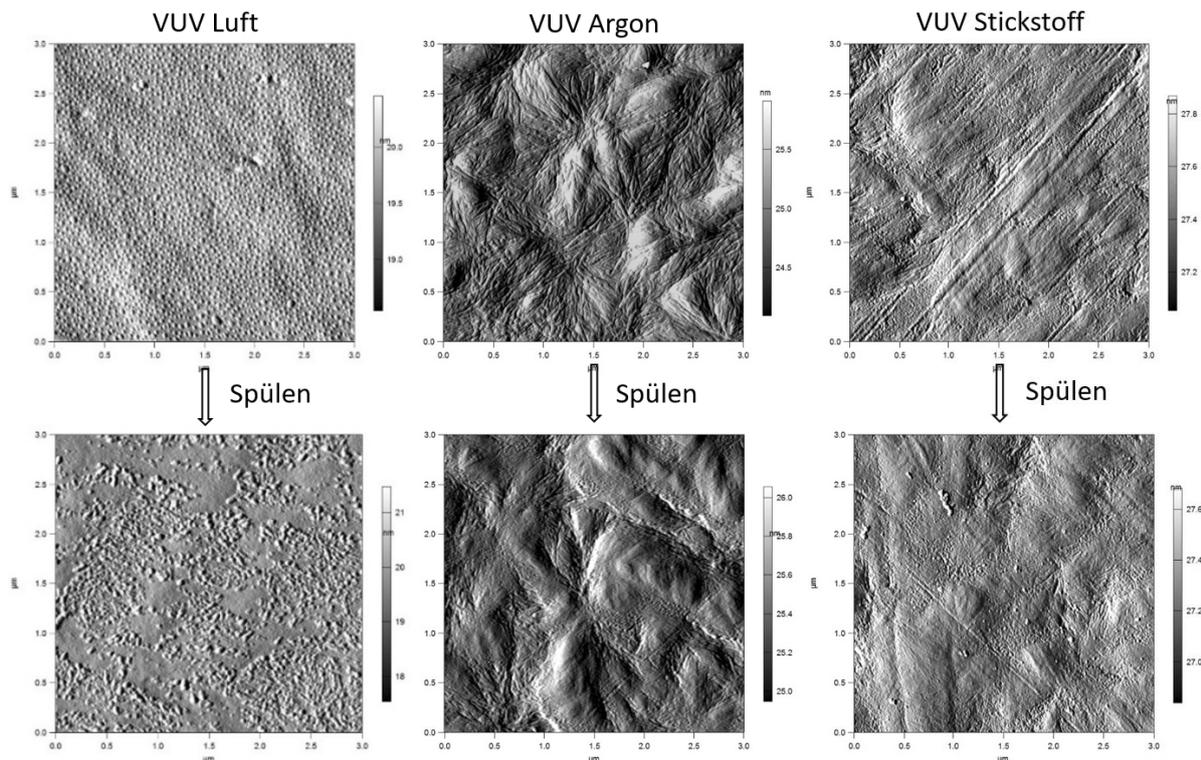


Abbildung 5.2.: AFM Amplitudenbilder von VUV behandelten sowie mit Ethanol gespülten teilkristallinen PEEK Proben unter Variation des Prozessgases der VUV Behandlung: Luft, Argon und Stickstoff. VUV Behandlungsparameter: $h=2$ mm, $t=60$ s. Scanfläche: $3 \times 3 \mu\text{m}$.

5.2.1. Oberflächeneigenschaften

Oberflächentopografie

Es konnte gezeigt werden, dass die PEEK Oberfläche durch VUV Behandlung in Luft oder Plasmapehandlung topografisch verändert wird. Neben einem Abtrag der Oberfläche (Verschwinden der Extrusionsrillen) wurde eine feine, halbkugelförmige sub- μm Struktur festgestellt. Durch Spülen der Proben ändert sich die Topografie erneut. Die Halbkugeln sind nach dem Spülen nicht mehr vorhanden, dafür wird eine sub- μm raue Oberflächenstruktur sichtbar. Diese Struktur wird durch den VUV und Plasmaätzprozess hervorgerufen.

In Abbildung 5.3 sind AFM Amplitudenbilder behandelter und mit Ethanol gespülter teilkristalliner PEEK Proben dargestellt. Bei der VUV Behandlung zeigen sich die Unterschiede durch den Spülvorgang sehr deutlich. Weniger stark ausgeprägt sind die Unterschiede bei der Plasmapehandlung. Möglicherweise entsteht bei der Plasmapehandlung weniger LMWOM oder in Bezug auf die Fragmentierung der Polymerketten anderes LMWOM, welches nicht agglomeriert. Wenn LMWOM fein verteilt vorliegt, kann es durch die begrenzte Auflösung der AFM Spitze u.U. nicht erfasst werden.

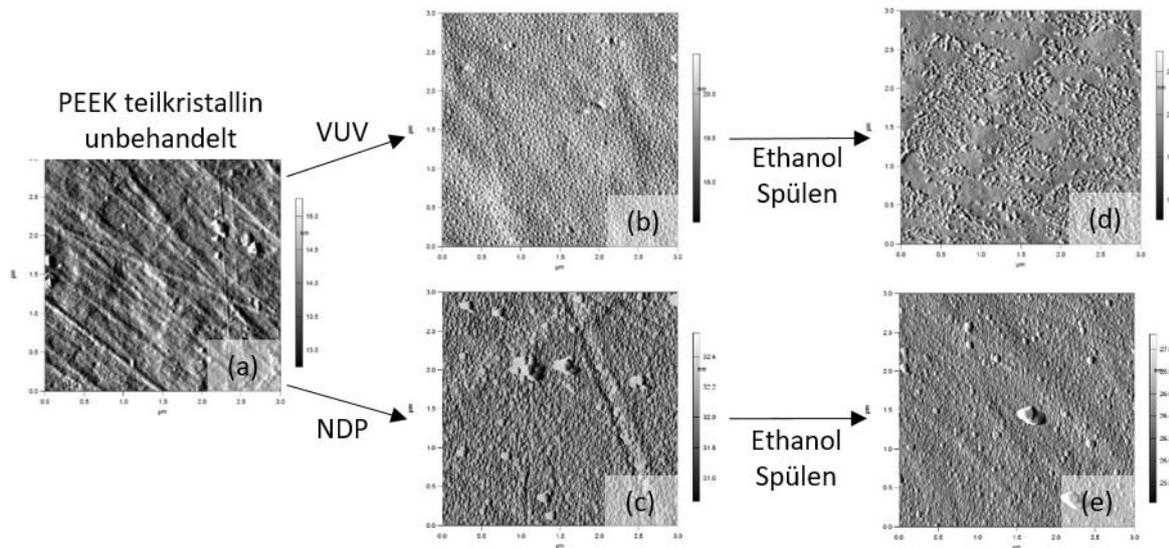


Abbildung 5.3.: AFM Amplitudenbilder in Luft VUV bestrahlter und mit Sauerstoffplasma behandelter sowie mit Ethanol gespülter teilkristalliner PEEK Proben. Scanfläche: $3 \times 3 \mu\text{m}$.

Für amorphes PEEK sind in Abbildung 5.4 auch mit Wasser gespülte Proben dargestellt. Dabei sind die Unterschiede durch den jeweiligen Spülvorgang ebenfalls sichtbar. Die halbkugelförmigen Strukturen werden durch das Spülen entfernt. Der Spüleffekt erscheint für das Lösungs-

mittel Ethanol effizienter zu sein, da die kristallinen Überstrukturen im Vergleich zur Spülung mit Wasser besser freigelegt werden.

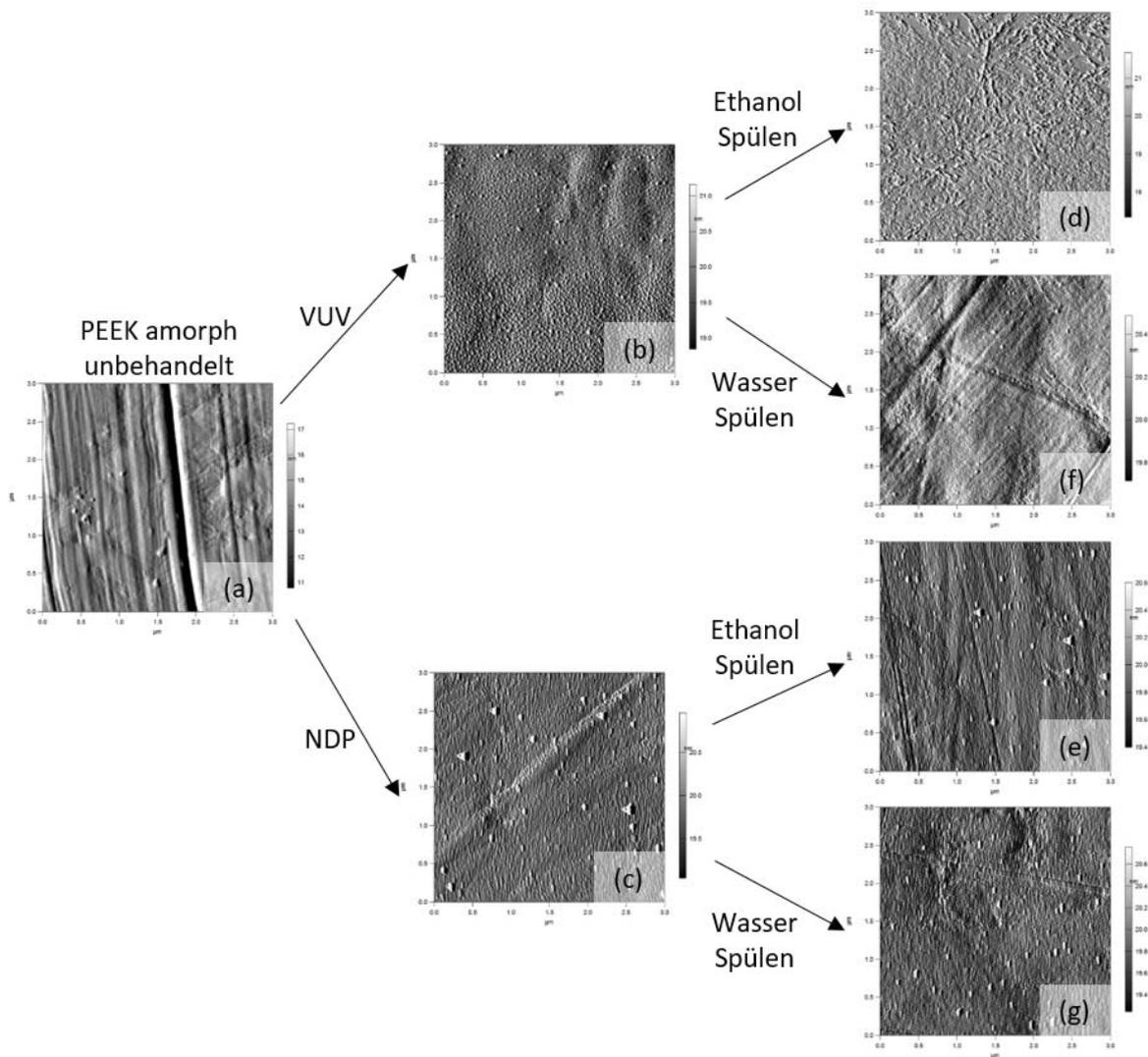


Abbildung 5.4.: AFM Amplitudenbilder in Luft VUV bestrahlter und mit Sauerstoffplasma behandelte sowie mit Ethanol oder Wasser gespülte amorphe PEEK Proben. Scanfläche: 3x3 µm.

Oberflächenchemie

Aus Abbildung 5.5 kann das mittels XPS bestimmte O/C Verhältnis entnommen werden. Durch das Spülen der Proben mit Ethanol sinkt das O/C Verhältnis signifikant und damit nahezu auf das Niveau von unbehandelten Proben. Für beide PEEK Ausführungen sowie für alle betrachteten VUV Behandlungsdauern, weisen nach dem Spülen alle Proben einen vergleichbaren Restanteil an Sauerstoff auf. Der Rückgang des Sauerstoffes der mit Wasser gespülten Proben ist ebenfalls

signifikant, dennoch wird bei gleicher Spüldauer mehr Sauerstoff mit Ethanol entfernt.

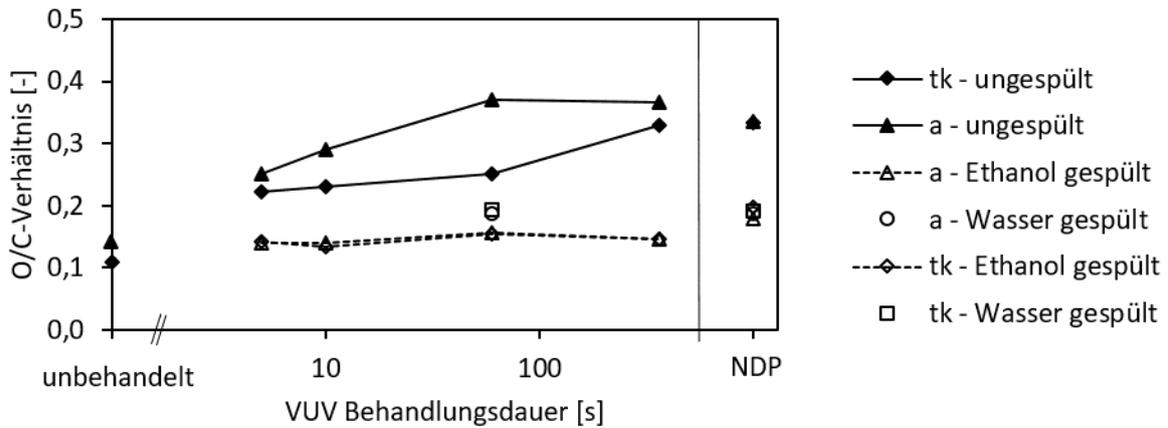


Abbildung 5.5.: O/C Verhältnis unter Luft VUV bestrahlter und mit Sauerstoffplasma behandelte sowie mit Ethanol gespülte teilkristalliner PEEK Proben.

In Abbildung 5.6 sind die C 1s Detailspektren der behandelten und zusätzlich gewaschenen Proben im Vergleich dargestellt. Durch das Spülen der Proben verändert sich die „Peak-Form“ deutlich. Insbesondere die durch (a) VUV oder (b) Plasmabehandlung entstandene Schulter verkleinert sich und der Peak nähert sich in seiner Form wieder dem der unbehandelten Probe an.

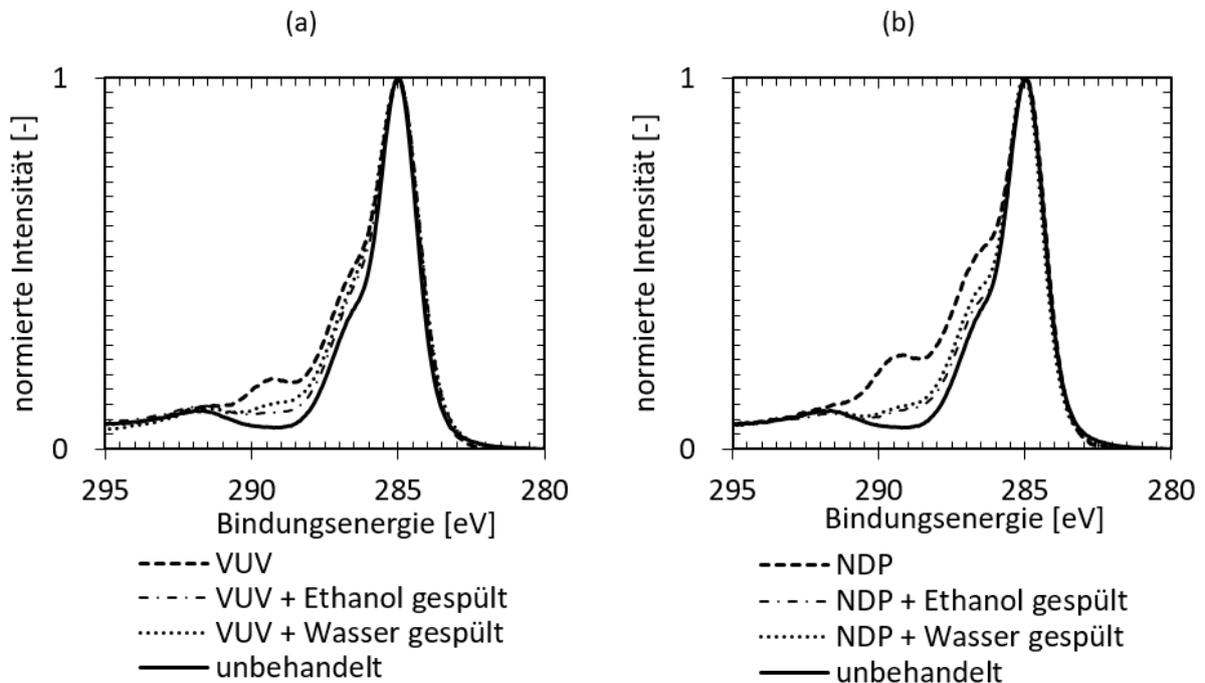


Abbildung 5.6.: C 1s Peak einer (a) in Luft VUV (60s) und (b) plasmabehandelte sowie gespülte teilkristalliner PEEK Probe im Vergleich zu einer unbehandelten Probe.

5. Spezielle Oberflächenvorbehandlung

Tabelle 5.2 zeigt die prozentualen Anteile funktioneller COOH und COOR Gruppen. Der Anteil dieser Gruppen sinkt von ca. 9 at% nach VUV Behandlung durch Spülen auf ca. 2-4 at%. Bei der Plasmabehandlung liegt der Anteil nach Spülen der Proben bei ca. 4-5 at%. Der Großteil an Sauerstoff, welcher in Form von funktionellen Gruppen nachgewiesen wurde, wurde durch das Spülen der Proben entfernt. Anders formuliert bedeutet dies, dass die „Chemie“ größtenteils „abgespült“ wurde. Lediglich 2-5 at% der funktionellen COOH und COOR Gruppen sind durch Spülen nicht entfernbar.

Die Ergebnisse lassen sich also mit der Entstehung von schlecht haftenden LMWOM, erzeugt durch die VUV und Plasmabehandlung auf PEEK, erklären.

Tabelle 5.2.: Anteil der COOH und COOR Gruppen in Luft VUV und plasmabehandelte sowie gespülte PEEK Proben. Ungenauigkeit ± 1 at%. Als Referenz weisen unbehandelte Proben keine funktionellen COOH und COOR Gruppen auf (0 at%).

COOH+COOR [at%]	PEEK a	PEEK tk	COOH+COOR [at%]	PEEK a	PEEK tk
VUV (60s)	8,6	9,1	NDP	12,2	13,2
+ Wasser	2,2	4,6	+ Wasser	5,0	5,1
+ Ethanol	2,4	2,2	+ Ethanol	4,9	4,5

Benetzung

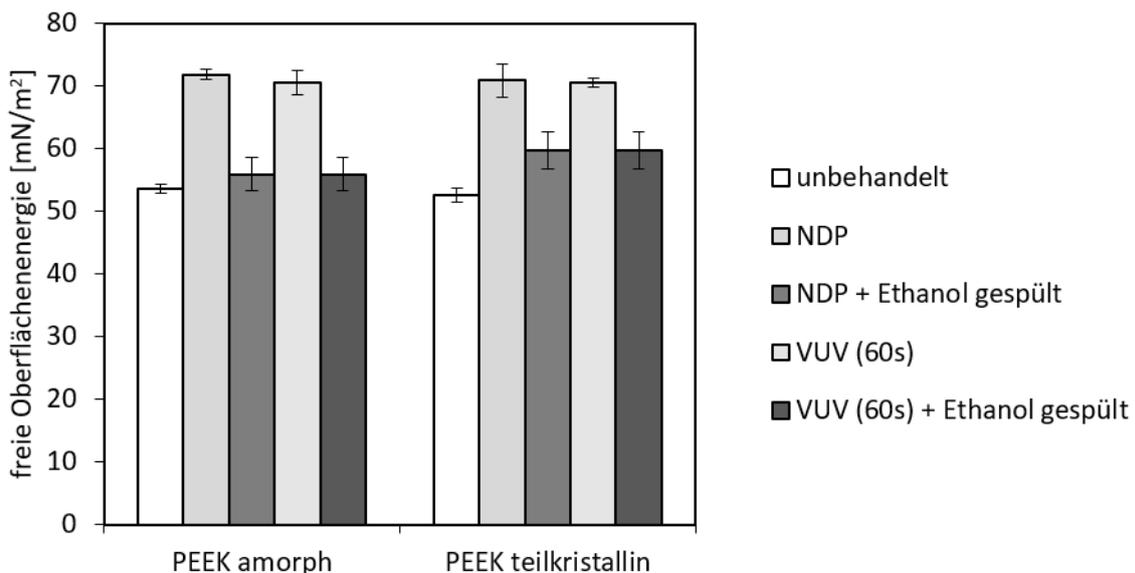


Abbildung 5.7.: Freie Oberflächenenergie in Luft VUV und plasmabehandelte sowie mit Ethanol gespülte PEEK Proben im Vergleich zu unbehandelten Proben.

In Bezug auf die Kontaktwinkelmessung bedeutet ein starker Rückgang der funktionellen Gruppen auch einen starken Rückgang der Oberflächenpolarität. Abbildung 5.7 zeigt die freie Oberflächenenergie behandelter sowie zusätzlich gespülter Proben im Vergleich zu unbehandelten Proben. Die freie Oberflächenenergie weist mit ca. 55-59 mJ/m² nach dem Spülen der Proben nahezu den Wert von unbehandelten Proben von ca. 53-54 mJ/m² auf. Somit entspricht das makroskopische Benetzungsverhalten behandelter und gespülter Proben nahezu dem der unbehandelten Proben. Von letzteren ist bekannt, dass sie im Kopfbzugversuch bei niedrigen Festigkeiten adhäsiv versagen.

5.2.2. Klebfestigkeit

Abbildung 5.8 zeigt die Kopfbzugfestigkeiten behandelter sowie zusätzlich gespülter Proben. Auch hier dient die unbehandelte Probe (adhäsives Versagen) als Referenz. Die Kopfbzugfestigkeit ist für alle behandelten und zusätzlich gespülten Proben gleich hoch. Zudem sind die Bruchbilder innerhalb einer Vorbehandlungsmethode und PEEK Ausführung für ungespülte und gespülte Proben identisch (vgl. Abbildung 5.9). Bei der Plasmabehandlung bleibt das Versagensbild auch nach dem Spülen kohäsiv im Klebstoff mit Folienriss, bei der VUV Behandlung grenzflächennah kohäsiv im PEEK.

Die durch VUV und Plasmabehandlung erzeugte „Chemie“ wurde, wie in den vorhergegangenen Kapiteln gezeigt, durch das Abspülen des LMWOM entfernt. Trotzdem verbleibt die Festigkeit nach dem Spülen unverändert auf hohem Niveau.

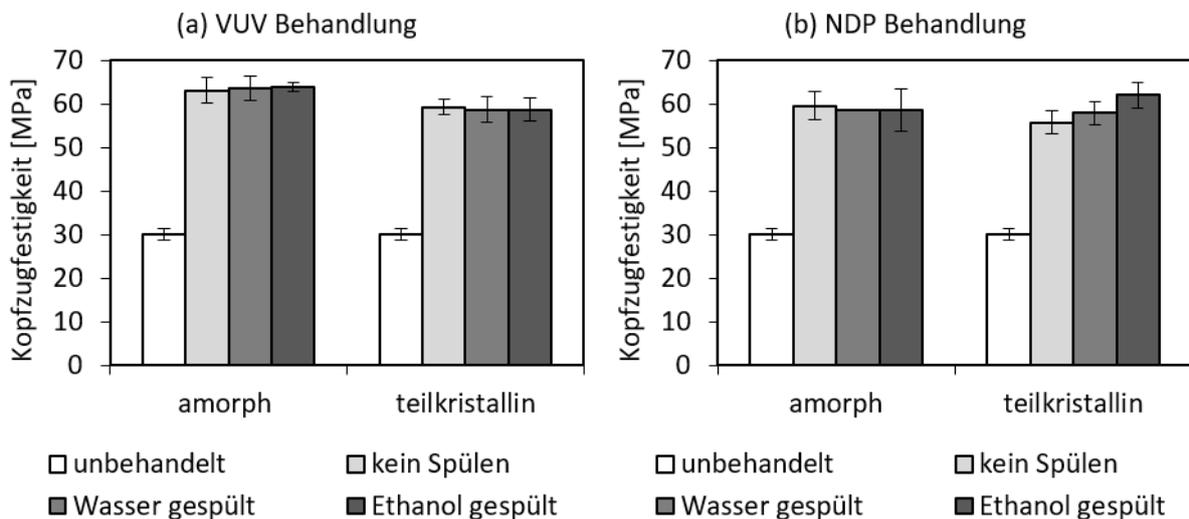


Abbildung 5.8.: Kopfbzugfestigkeiten (a) VUV und (b) plasmabehandelter sowie mit Ethanol oder Wasser gespülter PEEK Proben im Vergleich zu unbehandelten Proben.

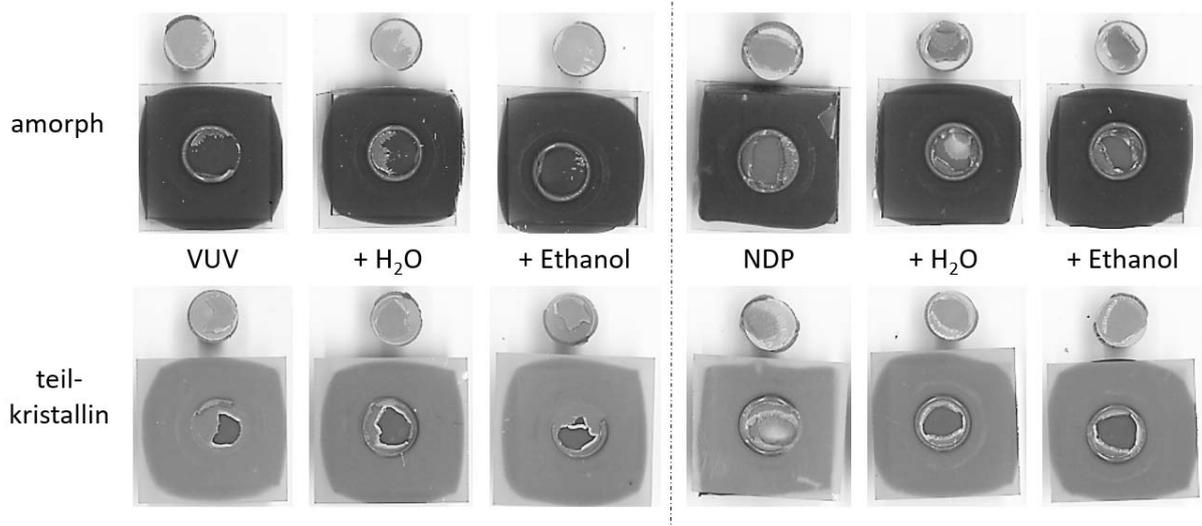


Abbildung 5.9.: Bruchbilder unbehandelter, VUV und plasmabehandelter sowie mit Ethanol oder Wasser gespülter Kopfzugprüfkörper nach Prüfung.

Zusammenfassend wurden also hohe Festigkeiten im Kopfzugversuch nach VUV oder Plasmabehandlung gemessen und zwar unabhängig davon, welches Prozessgas verwendet wurde. Darüber hinaus führte das Spülen mit Wasser und Ethanol zu einer Vereinheitlichung der Oberflächenchemie.

Somit scheint die durch Behandlung modifizierte Oberflächenchemie, im Sinne von funktionellen Gruppen, Polarität und verbesserter makroskopischer Benetzung, keine notwendige Eigenschaft zum Aufbau von Adhäsionskräften zu sein.

Da diese Ergebnisse nicht im Einklang mit der aktuellen Lehrbuchmeinung stehen, ist es von hohem Interesse diese für PEEK gefundenen Ergebnisse auf ihre Allgemeingültigkeit für Polymere hin zu überprüfen. Die Spülversuche sollen deshalb im Folgenden auf weitere Thermoplaste und Duroplaste erweitert werden.

5.3. Betrachtung weiterer Polymere

Für die folgenden Untersuchungen wurden die zwei Hochleistungsthermoplaste Polyetherimid (PEI) und Polyethersulfon (PES) sowie das reine EP Harz RTM6 und 8552/IM7, als technisch relevanter Kohlenstofffaserverbundwerkstoff ausgewählt. Literatur zur Entstehung von LMWOM bei Polymeren wurde nur für wenige technische Thermoplaste wie PA6, PP und PET gefunden [Sch15; Hil+95; Wal+95; Str+03]. Für Duroplaste im Allgemeinen sowie auch für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Hochleistungsthermoplaste (PEEK, PEI, PES) wurde dazu keine Literatur gefunden. Ob LMWOM auch auf weiteren Hochleistungsthermoplasten und insbesondere auch auf Duroplasten entsteht, muss daher überprüft werden.

Die VUV und Plasmabehandlungsparameter wurden für die folgenden Untersuchungen für jedes Material individuell auf die maximale Kopfzugfestigkeit hin optimiert. Die optimierten Parameterbereiche sind für alle betrachteten Polymere ähnlich, sodass die Parameter von PEEK übernommen werden konnten. Für die VUV Behandlung in Luft beträgt der Bestrahlungsabstand somit $h=2$ mm und die Bestrahlungsdauer $t=60$ s. Die Dauer der Sauerstoffplasmabehandlung ist mit 10 min ebenfalls unverändert zu den Versuchen mit PEEK. Für das anschließende Spülen der Proben wird aufgrund der effizienteren Spülwirkung Ethanol statt Wasser verwendet.

5.3.1. Oberflächeneigenschaften

Oberflächentopografie

Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zeigen AFM Amplitudenbilder der VUV und plasmabehandelten und zusätzlich der mit Ethanol gespülten Probenoberflächen.

Die beiden Thermoplaste PEI und PES verhalten sich dabei ähnlich wie PEEK. Neben einer leichten Glättung der Oberfläche in Bezug auf die Extrusionsrillen, zeigt insbesondere PES durch VUV Behandlung die Bildung von relativ großen agglomerierten LMWOM Strukturen. Diese lassen sich durch Spülen mit Ethanol entfernen und eine feine sub- μm -Rauigkeit der Oberfläche wird sichtbar. Auch die plasmabehandelte Proben zeigen eine deutlich veränderte Oberfläche und feine Strukturierung gegenüber unbehandelten Proben. Der Unterschied von ungespülten zu gespülten Proben ist hier jedoch weniger stark ausgeprägt. Dies lässt darauf schließen, dass entstandenes LMWOM eher fein verteilt auf der Oberfläche vorliegt.

Auch für das EP Harz RTM6 wurde grundsätzlich kein agglomeriertes LMWOM durch VUV und Plasmabehandlung gefunden. Dennoch wirkt die Oberfläche leicht geglättet. Nach dem Spülen sind keine eindeutigen Veränderungen zu beobachten.

Auf der unbehandelten Referenzoberfläche von 8552/IM7 sind feine fadenartige Strukturen zu erkennen. Diese Fadenstrukturen sind Fluorrückstände der zur Herstellung verwendeten Trennfolie [Hol+13]. Durch VUV und Plasmabehandlung werden diese Fadenstrukturen entfernt. Für beide Behandlungsmethoden ist erneut eine Glättung der Oberfläche sowie die Entstehung einer sub- μm -Rauigkeit zu beobachten. Die VUV behandelten Proben zeigen zudem sehr feine LMWOM Agglomerate, welche durch Spülen wiederum entfernt werden. Auch bei der Plasmabehandlung sind teilweise Erhebungen der Rauigkeit durch Spülen verringert bzw. verschwunden. Da das Harz 8552 Anteile von PES beinhaltet, könnte das agglomerierte LMWOM auch aus PES entstehen.

5. Spezielle Oberflächenvorbehandlung

Ob LMWOM auf allen hier untersuchten Materialien entsteht kann durch AFM Messungen alleine nicht eindeutig festgestellt werden. Hinweise auf LMWOM zeigen sich in AFM Messungen nur dann, wenn dieses agglomeriert. Eine durch VUV und Plasmabehandlung entstandene sub- μm Rauigkeit, konnte dagegen für alle untersuchten Materialien nach dem Spülen beobachtet werden.

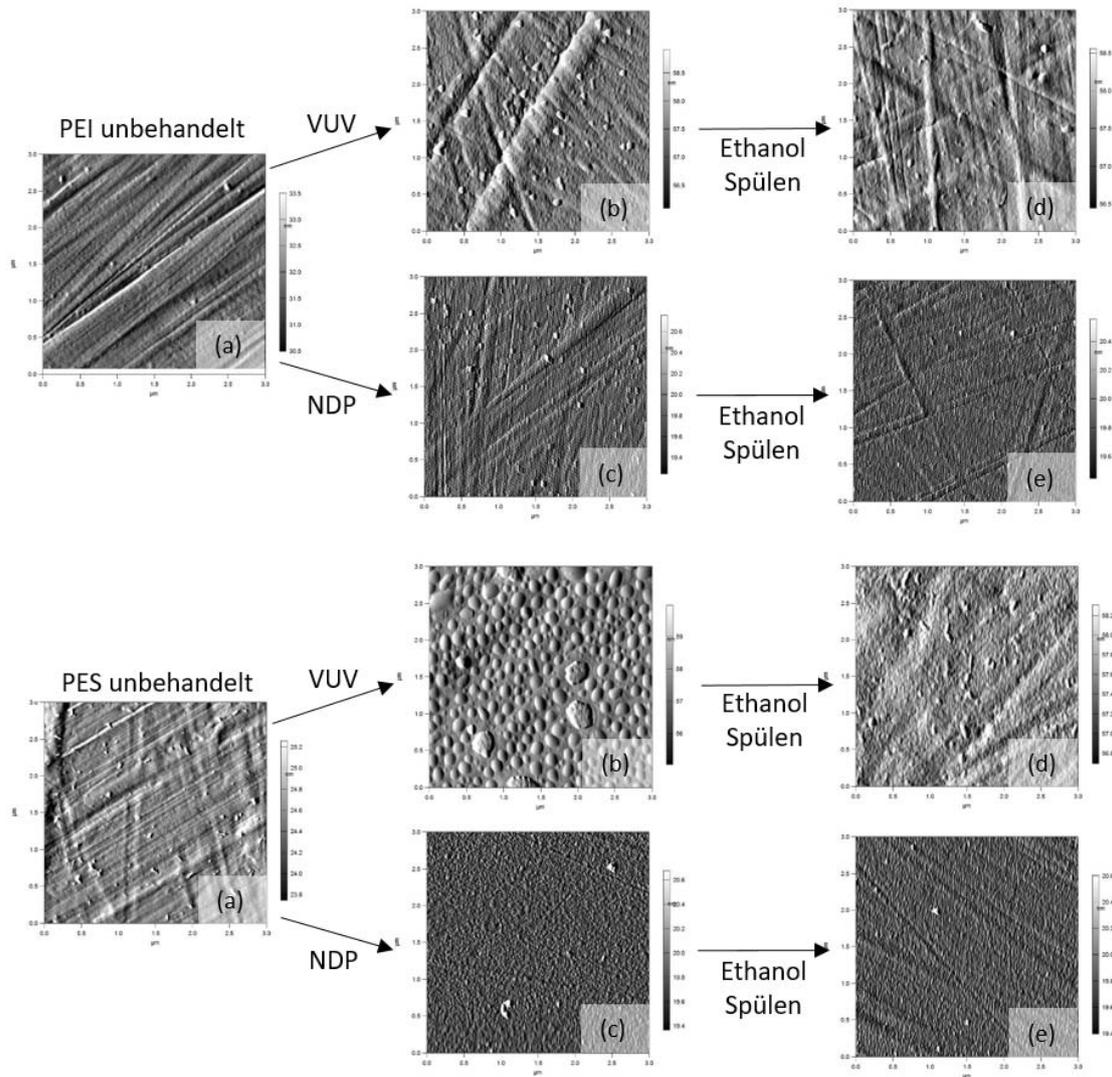


Abbildung 5.10.: AFM Amplitudenbilder von PEI und PES nach VUV und Plasmabehandlung sowie mit Ethanol gespülter Proben. Scanfläche: $3 \times 3 \mu\text{m}$.

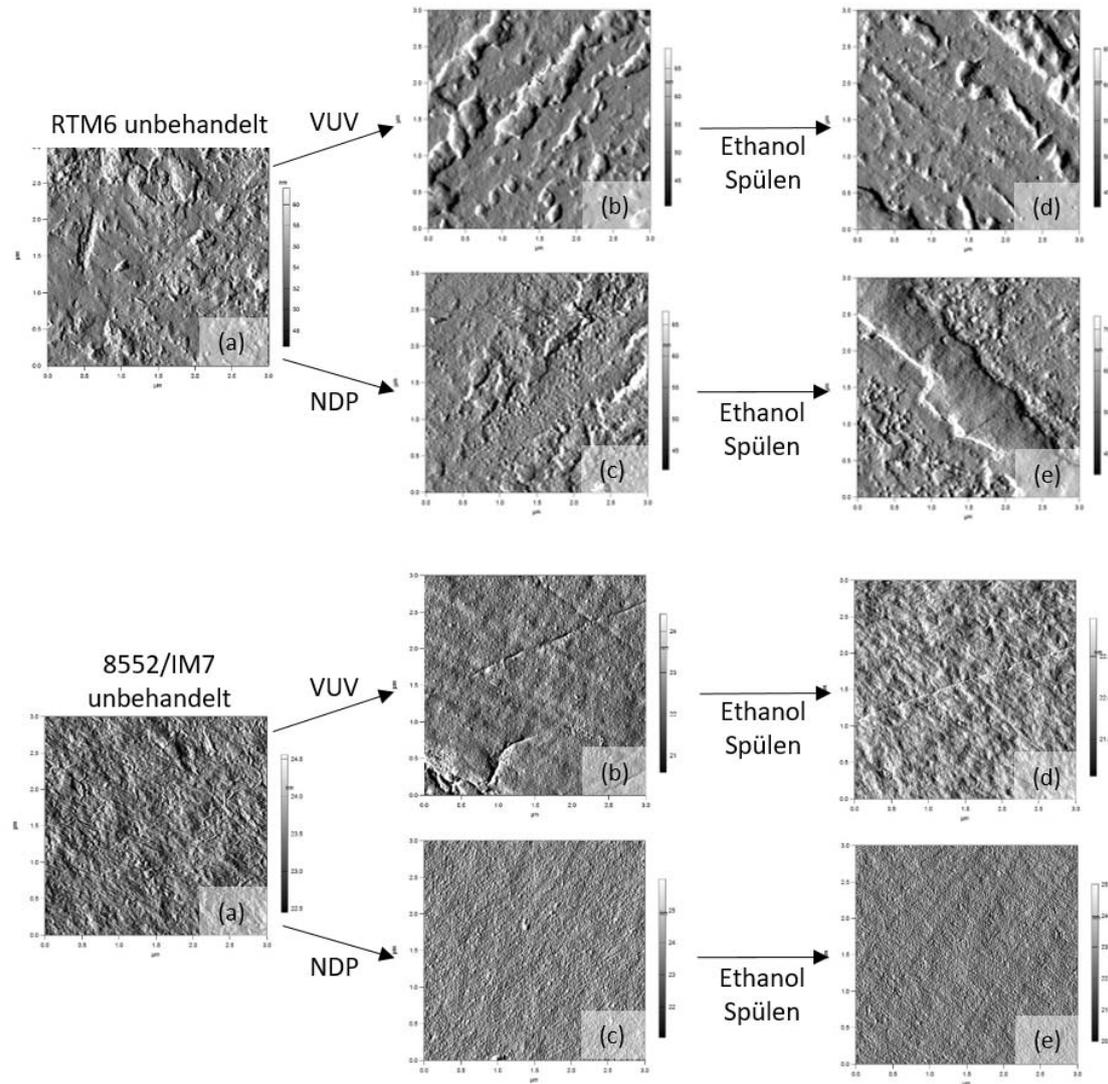


Abbildung 5.11.: AFM Amplitudenbilder von RTM6 und 8552/IM7 nach VUV und Plasmabehandlung sowie mit Ethanol gespülter Proben. Scanfläche: 3x3 µm.

Oberflächenchemie

Mittels XPS Messungen ist für alle untersuchten Polymere durch VUV und Plasmabehandlung eine starke Veränderung des C 1s Peak (Abbildung 5.12) zu erkennen.

Die zusätzlich gemessenen Kohlenstoffverbindungen lassen sich durch ihre Position den COOH und COOR Gruppen zuordnen. Wie erwartet, verkleinern sich die Peaks der funktionellen Gruppen durch das Abspülen des LMWOM mit Ethanol. Die „Chemie“ wird also auch für diese Polymere durch das Spülen nahezu vollständig entfernt und entspricht eher dem Zustand der Referenzproben. Während bei PEI und RTM6 noch geringfügige Unterschiede zu erkennen

sind, entspricht die Form des C 1s Peaks von PES und dem Harz 8552 wieder dem einer unbehandelten Referenzprobe.

Bei unbehandeltem 8552/IM7 ist bei ca. 292 eV ein stark ausgebildeter Fluorpeak (C-F₂) zu erkennen. Dieser lässt sich mit ca. 27 at% als Fluor-Rückstand, der im Herstellungsprozess des Laminats eingesetzten Trennfolie, identifizieren. Durch die VUV Behandlung werden diese Kontaminationen stark reduziert (restl. Anteil Fluor ca. 6 bis 7 at%), durch die Plasmabehandlung sogar vollständig entfernt.

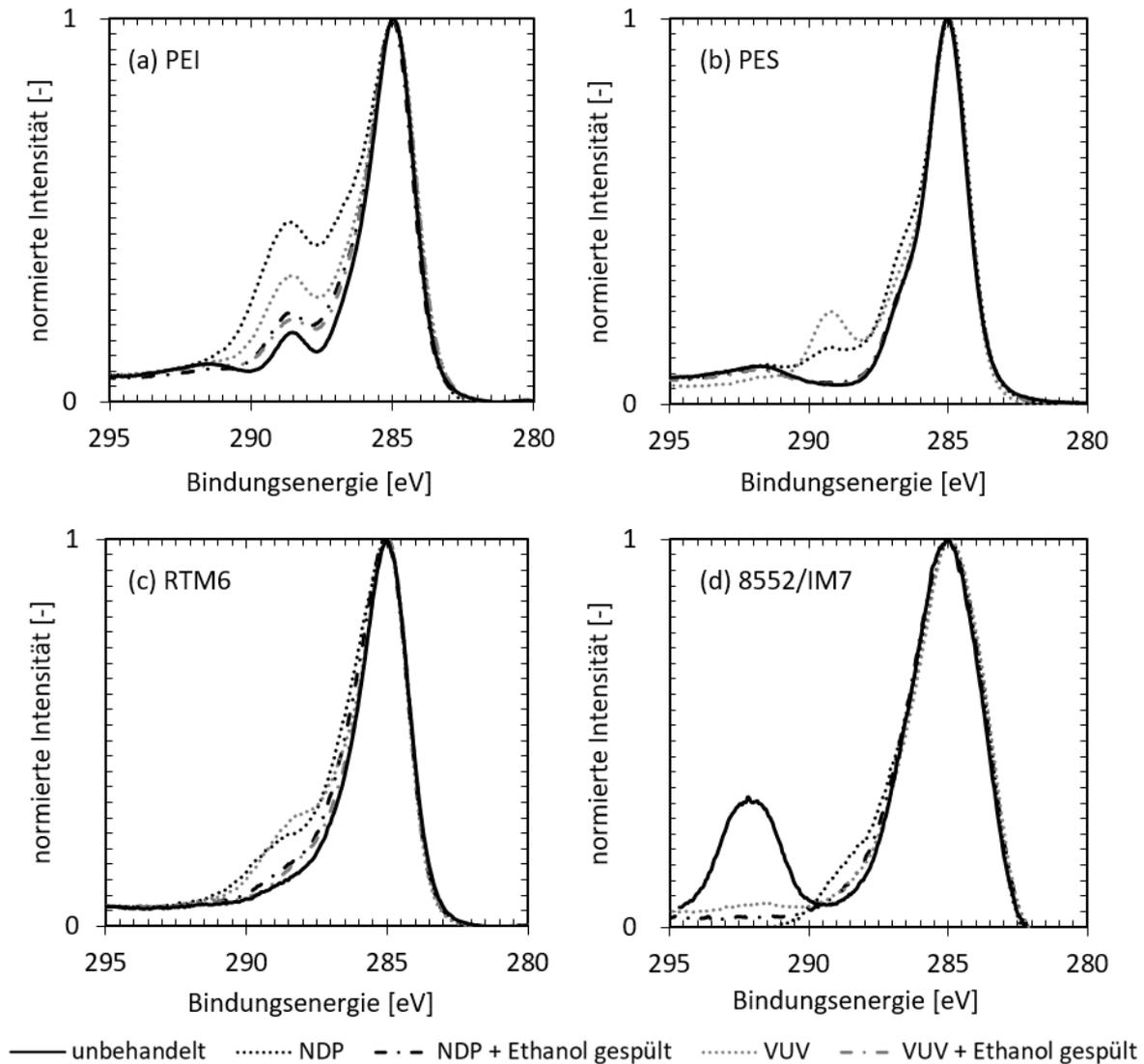


Abbildung 5.12.: Vergleich des C 1s Peak aus XPS Messungen von VUV und plasmabehandelten sowie mit Ethanol gespülter (a) PEI, (b) PES, (c) RTM6 und (d) 8552/IM7 Proben.

In Tabelle 5.3 sind die zu Abbildung 5.12 zugehörigen O/C Verhältnisse angegeben. Durch Spülen der Proben sinkt das O/C Verhältnis wieder nahezu auf den Wert von unbehandelten

Proben. Die XPS Messungen bestätigen somit die Entstehung von LMWOM auf allen hier betrachteten Polymeroberflächen.

Tabelle 5.3.: O/C Verhältnis von VUV und plasmabehandelten sowie zusätzlich gespülten Proben. Zusätzlich ist das S/N Verhältnis für 8552/IM7 angegeben.

O/C	PEI	PES	RTM6	8552/IM7	S/N – 8552/IM7
Unbehandelt	0,14	0,19	0,12	0,15	0,43
VUV	0,26	0,4	0,24	0,24	0,57
VUV + Ethanol	0,16	0,19	0,15	0,2	0,43
NDP	0,38	0,5	0,24	0,41	0,85
NDP + Ethanol	0,18	0,2	0,18	0,23	0,56

Wie Abbildung 5.11 zu entnehmen war, zeigen die AFM Aufnahmen auch für 8552/IM7 agglomeriertes LMWOM. Dies erscheint zunächst ungewöhnlich, da wie die AFM Messungen des reinen EP Harzes RTM6 bestätigen, duroplastisches LMWOM im Vergleich zu thermoplastischen LMWOM eher nicht zum Agglomerieren neigt. Da das Harz 8552 aber PES enthält könnte auch nur der PES Anteil agglomerieren. Da Schwefel nur in der Sulfongruppe von PES vorhanden ist und PES keinen Stickstoff in der Strukturformel aufweist, kann Schwefel als Marker-Element für PES und Stickstoff für das Epoxidharz betrachtet werden. Durch den Vergleich des S/N Verhältnisses in Tabelle 5.3 zeigt sich, dass der Schwefelanteil an der Oberfläche durch Behandlung steigt und durch Spülen wieder sinkt. Dies deutet darauf hin, dass das in den AFM Bildern sichtbare agglomerierte LMWOM hauptsächlich aus dem in 8552 enthaltenem PES besteht.

Benetzung

In Abbildung 5.13 ist die freie Oberflächenenergie dargestellt. Wie erwartet sinkt durch das Spülen und Entfernen des LMWOM die Polarität der Oberfläche und somit auch der polare Anteil der freien Oberflächenenergie nahezu auf den Wert der Referenzproben. Die Experimente zeigen, dass ähnlich wie bei PEEK, sich der disperse Anteil bei PEI, PES und RTM6 durch die VUV oder Plasmabehandlung sowie durch das Spülen kaum verändert. Unbehandeltes 8552/IM7 weist bedingt durch die Fluorrückstände der Trennfolie mit ca. $23,5 \text{ mJ/cm}^2$ eine niedrige Oberflächenenergie auf. Durch VUV und Plasmabehandlung werden diese Rückstände entfernt. Hierbei verringert sich der disperse Anteil und gleichzeitig steigt der polare Anteil durch die Bildung der funktionellen COOH und COOR Gruppen. Durch das Spülen der Proben sinkt die Polarität wieder und die freie Oberflächenenergie nimmt einen ähnlich hohen Wert wie bei unbehandeltem RTM6 an. Der disperse Anteil bleibt dabei konstant.

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen bestätigen also die der XPS Messungen und somit sowohl die Entstehung als auch die Abspülbarkeit von LMWOM für alle betrachteten Materialien.

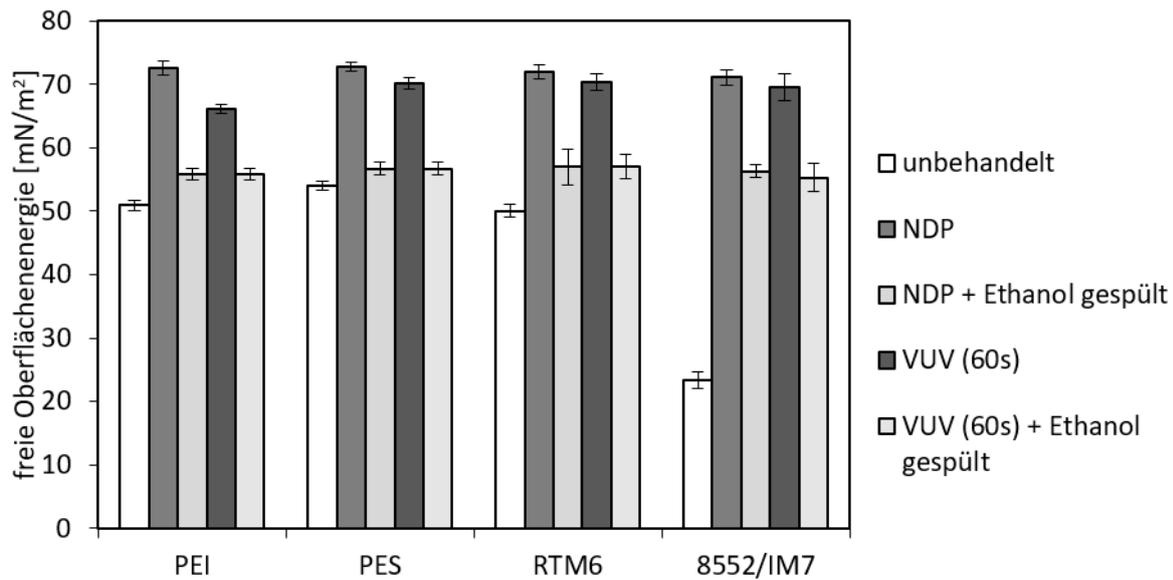


Abbildung 5.13.: Freie Oberflächenenergie un behandelter, VUV und plasmabehandlerter sowie mit Ethanol gespülter Proben.

5.3.2. Klebfestigkeit

Durch das Spülen wurde das durch Vorbehandlung erzeugte LMWOM entfernt. In Bezug auf die Oberflächenchemie und die Benetzbarkeit wurde dabei ein Zustand eingestellt, welcher vergleichbar mit dem der Referenzoberfläche ist. Welchen Einfluss dies auf die adhäsive Festigkeit hat, wurde durch Kopfzugversuche untersucht. Zunächst sind in Abbildung 5.14 die Kopfzugfestigkeiten un behandelter Proben, denen nach VUV und Plasmabehandlung (optimierte Parameter, ohne Spülen) gegenübergestellt. Die Kopfzugfestigkeiten gespülter Proben werden in Abbildung 5.15 betrachtet.

Im Gegensatz zu un behandeltem PEEK mit ca. 30 MPa Kopfzugfestigkeit, weisen die weiteren Materialien bereits relativ hohe Kopfzugfestigkeiten auf. Insbesondere für un behandeltes PEI ist die Festigkeit mit ca. 66 MPa bei kohäsiven Versagen im Klebstoff bereits hoch. Ob die VUV oder Plasmabehandlung eine Festigkeitssteigerung bewirkt, kann aufgrund des kohäsiven Versagens nicht festgestellt werden. Wie die Bruchbilder in Abbildung 5.16 zeigen, versagen die plasmabehandelten PEI Proben kohäsiv im Klebstoff, wohingegen die VUV behandelten Proben bei ähnlicher Festigkeit ein kohäsives Versagen im PEI Substrat nahe der Oberfläche aufweisen. Wie bereits in Kapitel 3.3.3 für PEEK diskutiert, könnte die VUV Strahlung Defekte im oberflächennahen Bereich des Materials hervorrufen und somit das Versagen von dem Klebstoff in das Substrat verlagern.

Unbehandeltes PES zeigt mit ca. 48 MPa bei adhäsivem Versagen eine deutliche Festigkeitssteigerung durch VUV und Plasmabehandlung auf ca. 61-62 MPa. Vergleichbar zu PEEK und PEI liegt dabei ein grenzflächennahes kohäsives Substratversagen vor.

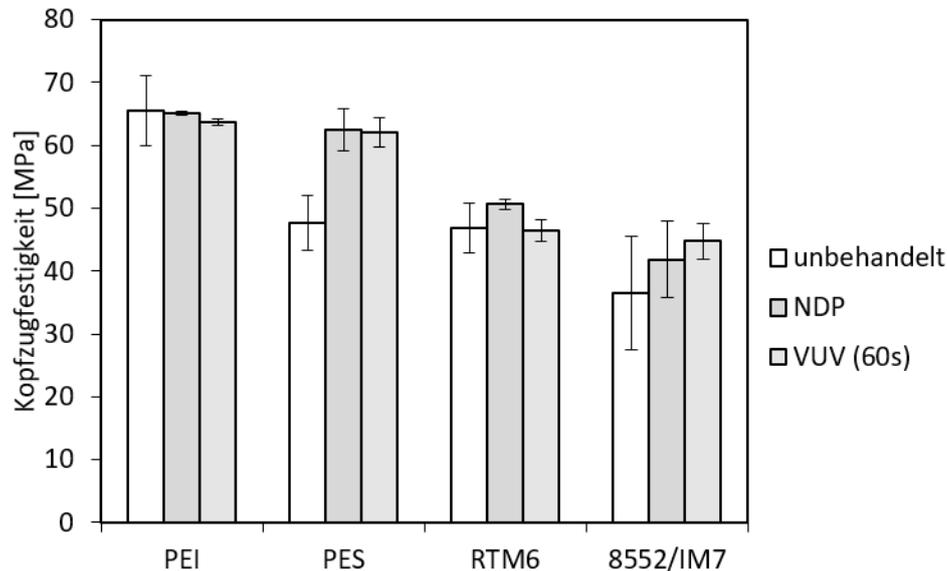


Abbildung 5.14.: Kopfzugfestigkeit unbehaltener sowie VUV und plasmabehaltener Proben.

Da die RTM6-Plattenherstellung ohne Trennmittleinsatz erfolgte, sind die Oberflächen nahezu kontaminationsfrei und zeigen mit ca. 47 MPa wie erwartet recht hohe Referenzfestigkeiten. Die Bruchbilder in Abbildung 5.16 zeigen, dass die Proben kohäsiv versagen und ausgebrochenes RTM6 an dem Prüfstempel verbleibt. Dies deutet auf ein sprödes Versagensverhalten hin. Somit ist die maximal prüfbare Kopfzugfestigkeit begrenzt und es ist folglich keine Festigkeitssteigerung durch VUV oder Plasmabehandlung festzustellen.

Im Gegensatz zu RTM6 ist die unbehaltene Oberfläche von 8552/IM7 durch den Einsatz der Trennfolie trennmittelbehäftet. Dadurch liegt die Referenzfestigkeit mit ca. 36 MPa bei Grenzflächenversagen vergleichsweise niedrig. Wie die XPS Ergebnisse gezeigt haben, werden die Trennmittelrückstände durch Behandlung entfernt. Nach VUV Behandlung liegt die Kopfzugfestigkeit bei ca. 45 MPa und nach Plasmabehandlung bei ca. 42 MPa. Beide Probenvarianten zeigen dabei ein kohäsives Klebstoffversagen.

Wie in Abbildung 5.14 zu erkennen ist, gibt es Unterschiede in der maximalen Kopfzugfestigkeit im Vergleich von Duroplasten zu Thermoplasten. Die Kopfzugfestigkeiten von RTM6 und 8552/IM7 liegen deutlich unterhalb denen von PEI, PES und PEEK. Da alle vorbehandelten Proben ein kohäsives Versagen aufweisen, sind die Unterschiede keine Folge von unterschiedlich hoher Adhäsion, sondern resultieren aus den unterschiedlichen Materialeigenschaften. Im Gegensatz zu den hochvernetzten Duroplasten, sind Thermoplaste aufgrund des duktileren Ma-

terialverhaltens besser in der Lage Spannungsspitzen durch lokale Verformung abzubauen. Bei der Kopfzugprobe führt dies möglicherweise zu verringerten Spannungsüberhöhungen am Rand der Stempelfläche. Passend hierzu zeigte PEEK duktile Versagensstrukturen im Substrat nahe der Oberfläche (vgl. Abbildung 4.12) und RTM6 ein sprödes Versagen, begleitet durch Ausbrechen von Substratmaterial (Linse: vgl. Abbildung 5.16).

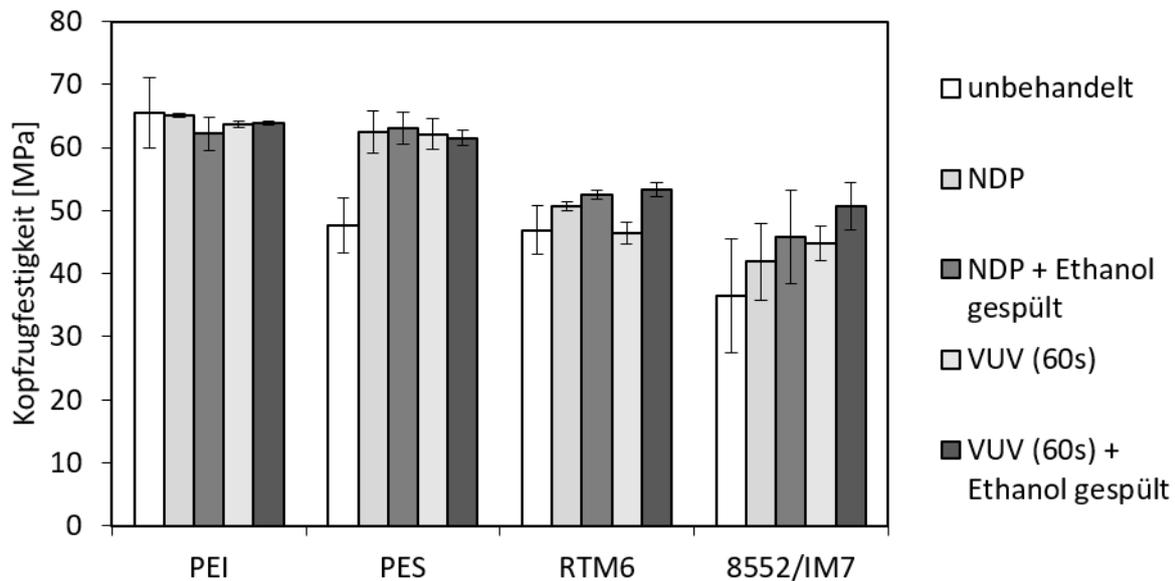


Abbildung 5.15.: Kopfzugfestigkeit unbehandelter, VUV und plasmabehandelter sowie zusätzlich mit Ethanol gespülter Proben.

Abbildung 5.15 zeigt nun ergänzend zu den Werten in Abbildung 5.14 die Kopfzugfestigkeiten behandelter und zusätzlich mit Ethanol gespülter Proben. Analog zu den Beobachtungen mit PEEK, ist für beide Vorbehandlungsverfahren und bei allen betrachteten Polymeren keine Veränderung der Festigkeit durch das Spülen der Proben feststellbar. Die Bruchbilder in Abbildung 5.16 zeigen, dass innerhalb einer Probenkonfiguration kein Wechsel im Bruchbild durch das Spülen stattfindet.

Ob allerdings ein Entfernen von LMWOM einen Rückgang der Festigkeit bewirkt, kann anhand von PEI, RTM6 und 8552/IM7 nicht eindeutig festgestellt werden. Bei PEI und RTM6 liegt die Referenzfestigkeit un behandelter Proben bereits so hoch, dass keine Unterschiede feststellbar sind. Bei 8552/IM7 liegen die Festigkeiten un behandelter Proben zwar eindeutig unter den Festigkeiten behandelter Proben, allerdings sind diese noch durch Trennmittelrückstände kontaminiert. Behandelte sowie zusätzlich gespülte Proben sind dagegen kontaminationsfrei. Somit kann die Festigkeitssteigerung hier auf die Entfernung der Trennmittelrückstände zurückgeführt werden. Bei PES dagegen kann festgestellt werden, dass der Spülvorgang keinen Einfluss auf die Festigkeit oder das Bruchbild hat. Die un behandelte Ausgangsoberfläche weist keine haftungsmindernden Kontaminationen auf und der Festigkeitsanstieg von un behandelt zu behandelt ist eindeutig.

Zusammenfassend wurden mit allen untersuchten Materialien hochfeste Klebungen erzeugt. Dabei war es unerheblich ob die Proben gespült wurden oder nicht.

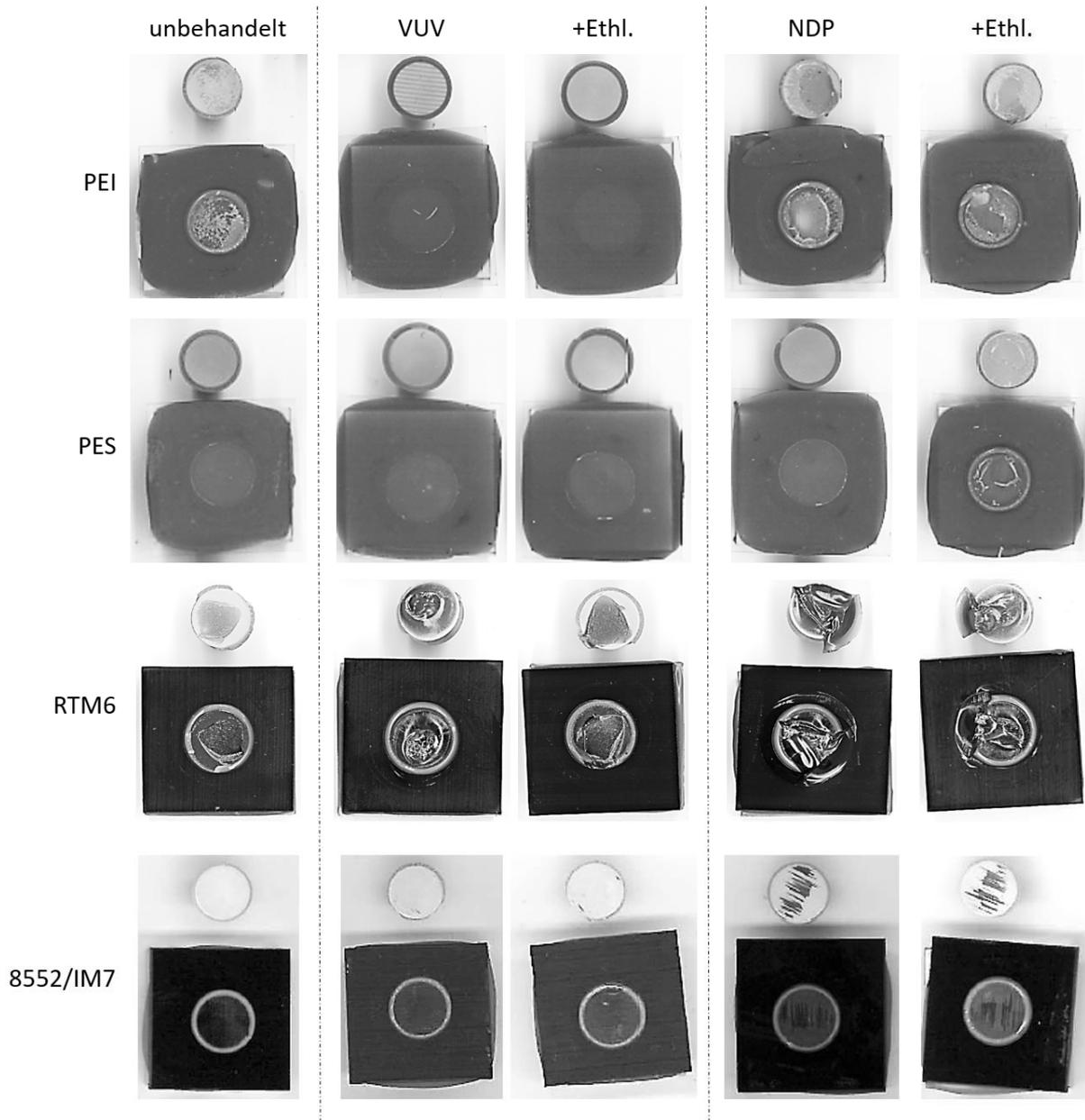


Abbildung 5.16.: Bruchbilder unbehauelter, VUV und plasmabehandelte sowie mit Ethanol gespüelter PEI, PES, RTM6 und 8552/IM7 Kopfzugproben.

6

Kapitel 6.

Adhäsionsbestimmende Oberflächeneigenschaften bei Polymerklebungen

Durch das Spülen wurde das durch Vorbehandlung erzeugte LMWOM entfernt. In Bezug auf die Oberflächenchemie und die Benetzbarkeit wurde dabei ein Zustand eingestellt, welcher vergleichbar mit dem der Referenzoberfläche ist. Diese Ergebnisse liefern entscheidende Hinweise für die Ableitung einer Modellvorstellung in Bezug auf eine gut klebbare Polymeroberfläche sowie den Wechselwirkungsmechanismus. Experimentell bestimmte Oberflächeneigenschaften von ungespülten, LMWOM behafteten Polymerproben können nun nicht mehr direkt in Zusammenhang mit zerstörend geprüften Festigkeit gebracht werden.

6.1. Entstehung von „LMWOM“ bei Polymerklebungen

Durch die Übertragung der Spülversuche auf weitere Polymere wurde in Kapitel 5.3 gezeigt, dass die Entstehung von LMWOM keine spezielle Eigenschaft von Thermoplasten bzw. PEEK ist. LMWOM entsteht durch VUV in Luft und Plasmabehandlung mit Sauerstoff somit auf allen untersuchten Polymeroberflächen. Auf thermoplastischen Oberflächen neigt LMWOM zum Agglomerieren und ist daher im AFM besser sichtbar. Da LMWOM je nach Material und Vorbehandlungsverfahren nicht zwangsläufig agglomeriert, können u.U. erst spektroskopische Messungen in Kombination mit Spülen der Proben den Nachweis über dessen Existenz liefern.

Der chemische Nachweis von LMWOM kann außerdem durch die Analyse der Lösung erbracht werden. Die spektroskopische Quantifizierung von LMWOM ist allerdings problematisch, aufgrund der in der Lösung enthaltenen geringen Konzentration. Hoch empfindliche massenspektroskopische Verfahren wie z.B. SIMS oder ESI¹ können nur einen qualitativen Nachweis von LMWOM liefern. Zudem werden durch diese Messverfahren die bereits oxidierten Polymerfragmente weiter fragmentiert. Eine Molekülanalyse ist daher äußerst komplex und teilweise gar nicht möglich. Weiterhin ist der Messbereich eingeschränkt, sodass nicht alle Fragmentgrößen (von Monomer, über Dimer bis hin zu Oligomer) erfasst werden können.

¹ESI - Elektrospray-Ionisation

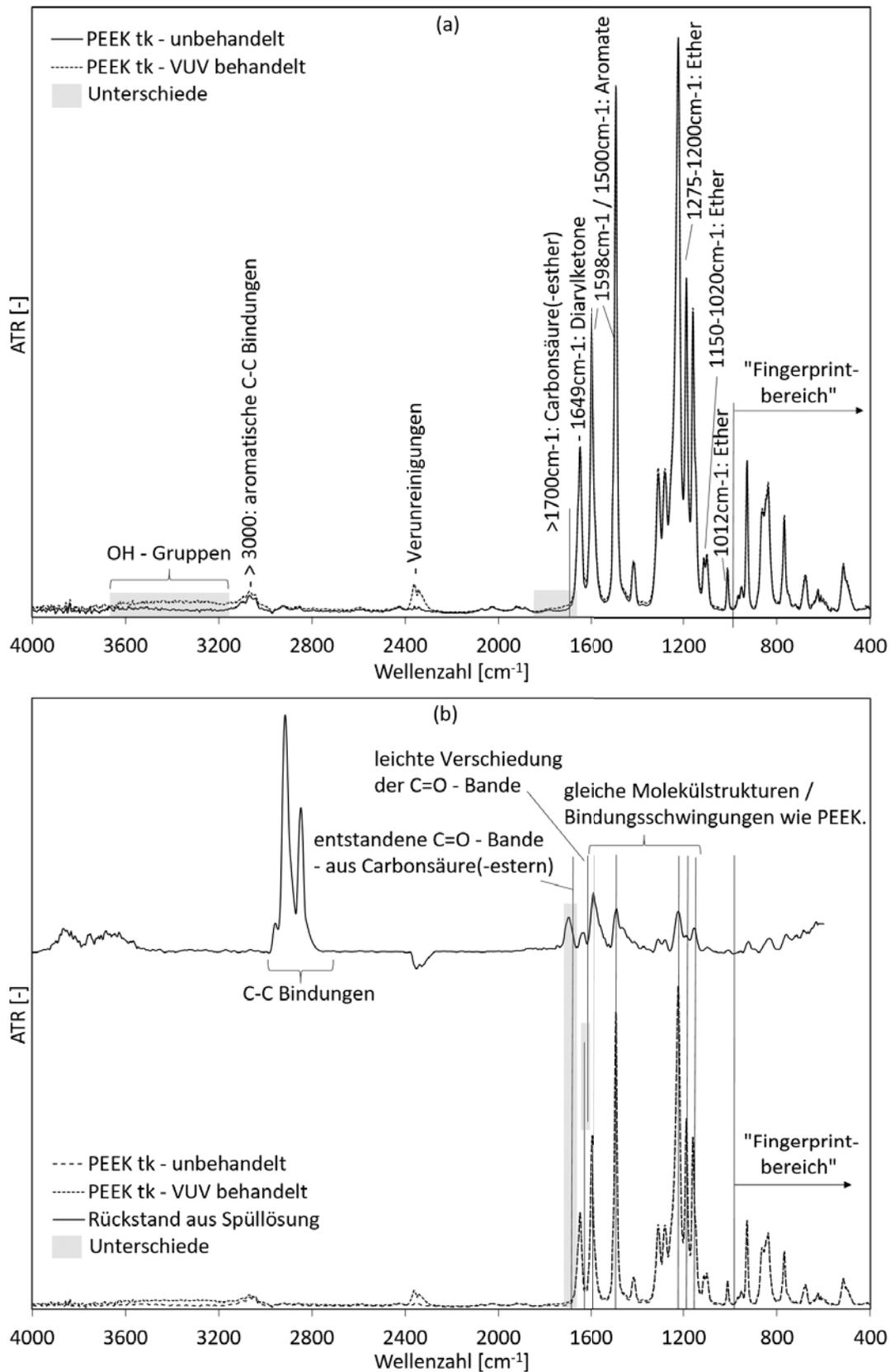


Abbildung 6.1.: (a) FTIR Spektrum einer unbehandelten und einer in Luft VUV behandelten PEEK Probe. In (b) ist zusätzlich das Spektrum des Spülrückstandes dargestellt. Auswertung der Bindungs- und Molekülschwingungen nach [HMZ02].

Mit Hilfe der FTIR Spektroskopie hingegen konnte das in der Lösung enthaltene LMWOM ohne weitere Fragmentierung qualitativ nachgewiesen werden. Das zum Spülen verwendete Ethanol wurde auf einen Spiegel präpariert. Nach Verdampfen des Ethanols verblieb das darin gelöste LMWOM als Rückstand auf der Spiegeloberfläche. Abbildung 6.1 zeigt in (a) das FTIR Spektrum einer unbehandelten und einer in Luft VUV behandelten teilkristallinen PEEK Probe. In Abbildung 6.1 (b) ist zusätzlich das Spektrum des Spülrückstandes dargestellt.

Bei niedrigeren Wellenzahlen sind die für PEEK typischen Banden (Aromat, Ether, Keton) zu erkennen. Die Unterschiede zwischen der behandelten und unbehandelten Probe (a) fallen nur sehr gering aus, da die Eindringtiefe von IR-Spektroskopie im μm Bereich liegt [CSS13]. Dennoch lassen sich eindeutige Unterschiede zwischen der im Bereich $>1700\text{ cm}^{-1}$ liegenden Verbindungen erkennen. Das bedeutet, dass durch die VUV Behandlung Carbonsäuren bzw. Carbonsäureester (COOR, COOH) entstanden sind. OH Verbindungen werden nach VUV Behandlung ebenfalls vermehrt im Bereich $3100\text{ bis }3700\text{ cm}^{-1}$ gefunden. Diese Ergebnisse stimmen mit den XPS Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2 qualitativ überein.

Die Intensität des Spektrums des Spülrückstandes ist durch die geringe Menge an LMWOM relativ gering und daher fünf-fach überhöht dargestellt. In diesem Spektrum sind ebenfalls die PEEK typischen Banden ($<1649\text{ cm}^{-1}$: Aromat, Ether, Keton) erkennbar. Die C=O Bande bei 1646 cm^{-1} ist leicht verschoben. Diese Verschiebung könnte durch die Entstehung von zusätzlich entstanden Carboxylgruppen oder Carbonaten stammen. Dies bestätigt sich durch die zusätzlich entstanden C=O Banden bei ca. 1700 cm^{-1} . Die in Kapitel 4.2.2 durch XPS Messung bestimmten COOH und COOR Gruppen sind demnach Bestandteile des abspülbaren LMWOM.

Die IR-Messungen zeigen, dass in dem Spülrückstand oxidierte PEEK Fragmente vorhanden sind. Damit ist nachgewiesen, dass LMWOM durch die VUV und Plasmavorbehandlung entsteht und dass die zuvor mittels XPS gemessene chemische Oberflächenmodifikation eine Eigenschaft des entstandenen LMWOM darstellt.

Eine Mengenbestimmung des LMWOM ist mit der IR Spektroskopie derzeit nicht möglich. Um die Menge des entstandenen LMWOM dennoch abschätzen zu können, wurden die LMWOM Agglomerate mit Hilfe der aus AFM gewonnen Höhendaten volumetrisch erfasst. In Abbildung 6.2 ist für teilkristallines PEEK mit eher kleinen Agglomeraten und für PES mit größeren Agglomeraten exemplarisch die Vermessung eines Agglomerates dargestellt. Die Höhendaten bzw. die Kontur eines Agglomerates wurden durch einen „elliptischen Fit“ angenähert und mit einem linearen Untergrund begrenzt. Im Mittel beträgt der Durchmesser der Grundfläche der LMWOM Agglomerate für PEEK ca. $d_{PEEK}=60\text{ nm}$ bei einer Höhe von ca. $t_{PEEK}=6\text{ nm}$. PES bildet im Mittel bei gleicher VUV Vorbehandlungsintensität größere Agglomerate mit $d_{PES}=200\text{ nm}$ und $t_{PES}=10\text{ nm}$ aus. Für PEEK wird dabei eine Flächenbedeckung durch agglomeriertes LMWOM von ca. 50 % und für PES von ca. 75 % geschätzt.

Diese Auswertungen zeigen, dass eine messbare Menge von LMWOM entsteht, welches die Oberfläche bedeckt.

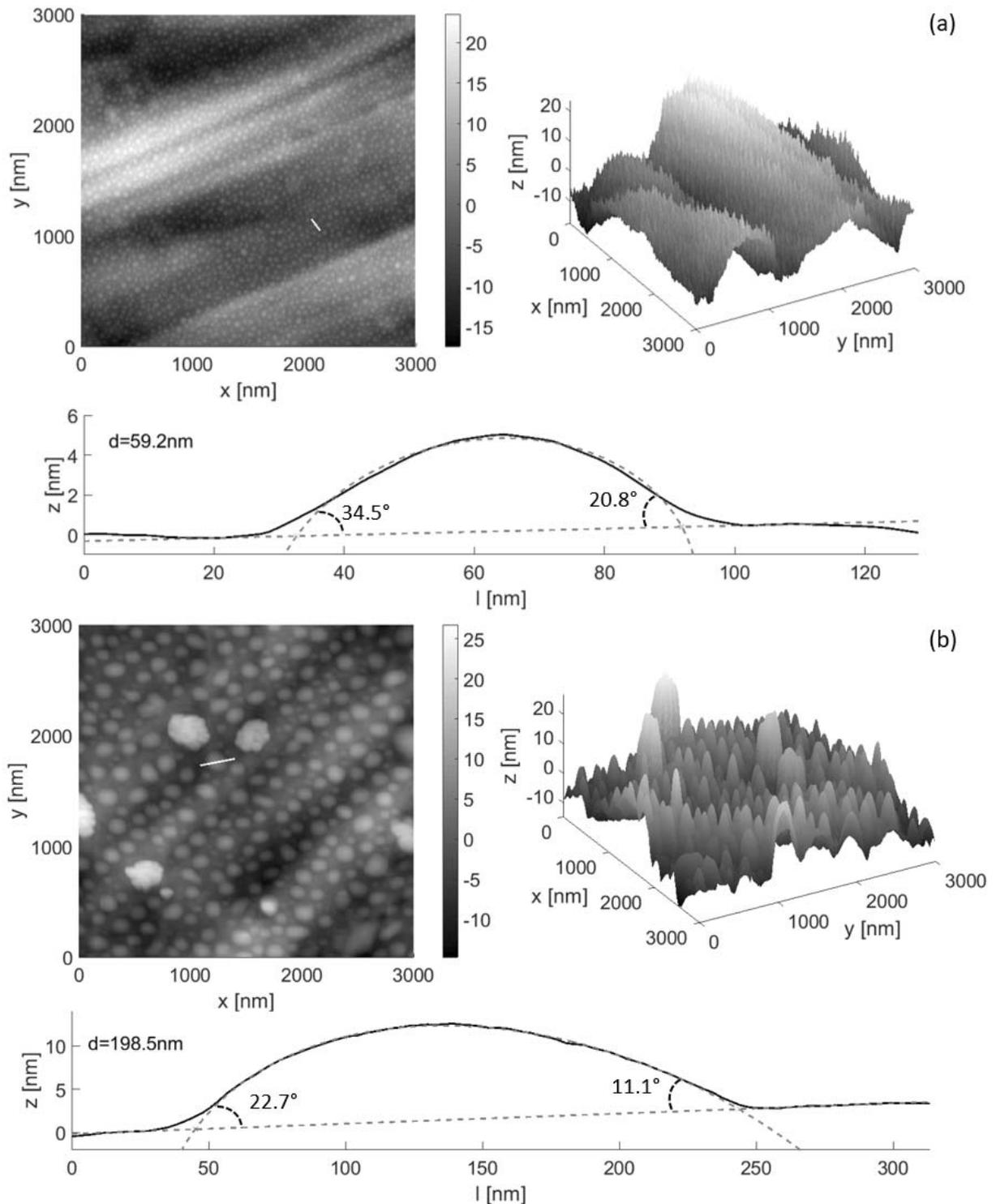


Abbildung 6.2.: Vermessung eines LMWOM Agglomerates mittels AFM Höhendaten exemplarisch für (a) PEEK und (b) PES dargestellt.

In der Literatur wird die Auswirkung des vorhandenen LMWOM auf die Klebfestigkeit oder auf den Aufbau von Adhäsion unterschiedlich bewertet. Meist wird LMWOM als ein Zeichen

der Überbehandlung diskutiert. Dabei gehe der Klebstoff die Wechselwirkung mit dem auf der Oberfläche befindlichen LMWOM ein. Bei zu intensiver Behandlung hat LMWOM allerdings keine Verbindung mehr zum Substrat und die Oberfläche verliert somit ihre Tragfähigkeit [Sch15; Fri12].

Andererseits wird LMWOM auch als förderlich beschrieben. LMWOM führt aufgrund seines polaren Charakters zu einer verbesserten Benetzung der Oberfläche, wodurch der Klebstoff in nahen Kontakt mit der Oberfläche treten kann [Str+03].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unabhängig von der Behandlungsintensität kein Rückgang der Festigkeit festgestellt, welcher auf die Entstehung von zu großen Mengen an LMWOM schließen lässt. Da kohäsives Materialversagen vorliegt, sind die hier erzeugten Mengen an LMWOM im Hinblick auf eine Art Überbehandlung und dem daraus resultierenden Verlust einer tragfähigen Oberfläche unkritisch.

Vielmehr zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit nun, dass das LMWOM keine nachweisbare Bedeutung für den Aufbau von Adhäsionskräften hat. Abbildung 6.3 zeigt AFM Aufnahmen von PEEK, PEI und PES Probenoberflächen nach den Kopfzugversuchen. Die Proben wurden vor dem Versuch in Luft VUV behandelt und zusätzlich gespült. Alle Proben zeigen ein oberflächennahes kohäsives Versagen im Substrat. Der Versagensmodus ist somit auf sub- $\mu\text{m}/\text{nm}$ Ebene für gespülte und ungespülte Proben identisch.

Plasmabehandelte Thermoplastproben sowie die duromerbasierten RTM6 und 8552/IM7 Proben haben ebenfalls gezeigt, dass der Versagensmodus sich durch den Spülvorgang nicht ändert (vgl. Abbildung 5.9 und 5.16). Da diese Proben kohäsiv im Klebstoff versagen oder im Falle von 8552/IM7 zusätzlich Fasern ausgerissen werden, sind die Bruchflächen zu rau, um sie an dieser Stelle mit dem AFM vermessen zu können.

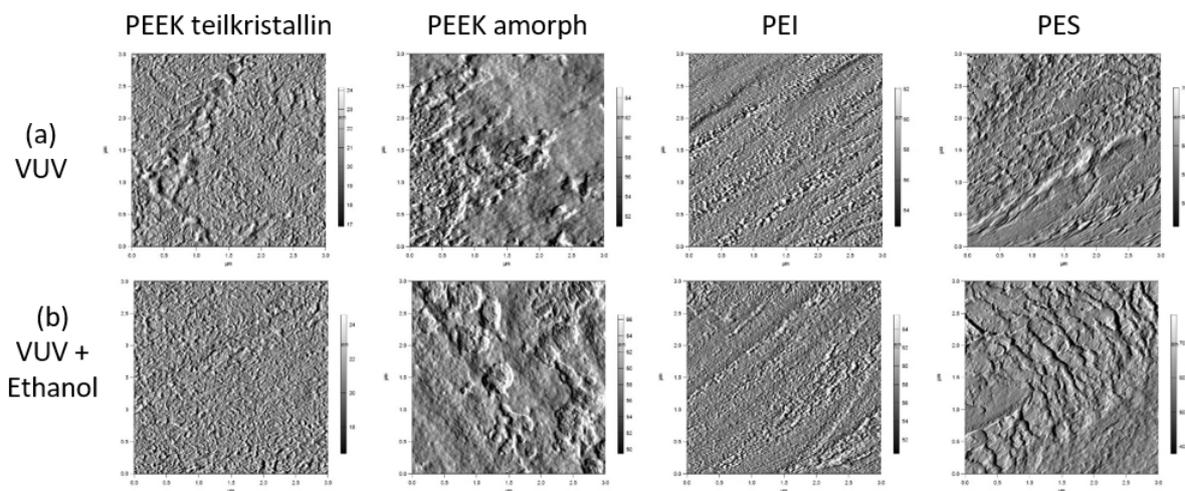


Abbildung 6.3.: AFM Aufnahmen von Oberflächen geprüfter Kopfzugproben - nach (a) VUV Behandlung und (b) nach zusätzlichem Spülen der Proben. Scanfläche $3 \times 3 \mu\text{m}$.

Die identischen Versagensmodi bei gleich hohen Festigkeiten von ungespülten und gespülten Proben beweisen, dass die im Rahmen dieser Arbeit erzeugte Menge an LMWOM den verwendeten EP Klebstoff nicht weiter beeinflusst. Wie in Abbildung 6.2 dargestellt, beträgt die Größe eines LMWOM Agglomerates ca. $h_{LMWOM}=6-10$ nm. Die Dicke des LMWOM (Höhe der Kugelkalotte) liegt damit über den in Tabelle 2.2 genannten Reichweiten adhäsiver Wechselwirkungen (0,1-0,5 nm nach [Bro+09], bis zu 1-2 nm nach [Los+12]). Der Klebstoff ist demnach in der Lage, das erzeugte LMWOM aufzunehmen. Ähnlich wie bei kontaminationstoleranten Klebstoffen kann das LMWOM in das Netzwerk des Klebstoffes während des Aushärteprozesses eingebunden werden [Hay04]. VUV bzw. plasmainduziertes LMWOM stellt somit kein Problem für den betrachteten Klebprozess und die adhäsive Festigkeit dar.

Die Existenz von LMWOM beeinflusst allerdings die gemessenen Oberflächeneigenschaften. In Abbildung 6.4 sind die Auswirkungen schematisch dargestellt. Die mit oberflächenanalytischen Verfahren erfassten Messdaten sind Eigenschaften des auf der Oberfläche befindlichen LMWOM, wenn die Proben nicht gespült sind. So hat beispielsweise XPS eine geringere Informationstiefe (3-5 nm [Bri98]) im Vergleich zu der Dicke von LMWOM mit ca. $h_{LMWOM}=6-10$ nm. Der Klebstoff baut Adhäsion allerdings nicht durch Wechselwirkung mit dem LMWOM, sondern mit der darunterliegenden Oberfläche auf.

Eine direkte Korrelation der gemessenen Eigenschaften ungespülter Oberflächen mit der Festigkeit ist nicht sinnvoll, da die für Adhäsion relevante Oberfläche nicht durch die Messverfahren erfasst wird. Somit müssen bisherige Interpretationen von Ergebnissen, die auf diesen analytischen Oberflächenmessungen basieren, in Frage gestellt werden.

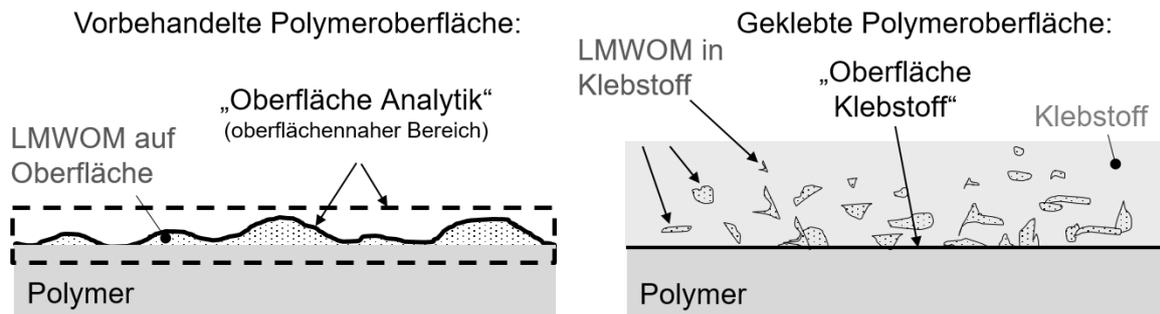


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung der verschiedenen „Oberflächen“ für Analytik und Klebstoff.

6.2. Zusammenhang gemessener Oberflächeneigenschaften und Festigkeiten

Um die relevanten Oberflächeneigenschaften für die adhäsive Festigkeit in Bezug auf Chemie, Benetzung und Rauigkeit zu verstehen, muss deren Einfluss auf die Festigkeit zumindest qualitativ nachgewiesen werden. Dies ist bislang nur indirekt möglich und ein Grund, warum es in der Literatur keine einheitliche Erklärung dafür gibt, welche Oberflächeneigenschaften material- und verfahrensübergreifend zu hohen Klebfestigkeiten führen [Bd09]. Dies zeigt auch die hohe Anzahl an existierenden und in Kapitel 2.2.1 vorgestellten Modellvorstellungen zum Adhäsionsmechanismus. Zudem können eine Vielzahl an Oberflächen hinsichtlich der Chemie, Benetzung und Rauigkeit erzeugt werden, welche unabhängig voneinander zu gleichwertig hohen Klebfestigkeiten führen.

Dennoch besagt ein Großteil an Literatur, dass es einer modifizierten Oberflächenchemie, hinsichtlich funktioneller Gruppen bedarf um feste Klebungen zu erzeugen. Als notwendige aber nicht hinreichende Bedingung wird außerdem eine gute Benetzung der Oberfläche genannt, so dass Klebstoff und Substrat nahe in Kontakt treten können. Rauigkeit sei zwar förderlich, aber insbesondere bei Thermoplasten, z.B. bei PEEK, alleine nicht ausreichend. Diese Oberflächeneigenschaften können durch physikalische Behandlung unter Verwendung von sauerstoffhaltigen Gasen erzeugt werden. Dabei erhielt man stets hohe Klebfestigkeiten. Diese Interpretation der Ergebnisse scheint somit schlüssig zu sein. [HE87; Our+11; SSB17; MB96; Occ+92; BKW94; Dav+91; Com+96; Iqu+12]

Wie in dieser Arbeit nun gezeigt wurde, entsteht allerdings durch die VUV Behandlung in Luft sowie die Plasmavorbehandlung LMWOM. Dieses stellt dabei die in Literatur beschriebene „chemische Aktivierung“ der Oberfläche dar. Durch Entfernen des LMWOM (Spülen) wird damit auch diese vermeintliche chemische Aktivierung bzw. Modifizierung entfernt. Nach Einschätzung der Literatur sollte demnach ein adhäsives Versagen mit geringen Klebfestigkeiten eintreten. Dies ist aber nicht der Fall und die gemessenen Klebfestigkeiten bleiben unverändert hoch und der Versagensmodus kohäsiv (vgl. Abbildung 5.8 und 5.15).

Streng genommen weisen aber auch die gespülten Proben im Rahmen dieser Arbeit noch geringe Unterschiede bezüglich der Oberflächenchemie und der Oberflächenenergie gegenüber unbehandelten Proben auf. Ein geringer Rest an COOH und COOR Gruppen bzw. oxidierten Molekülen wurde offenbar durch den vorgenommenen Spülprozess nicht entfernt. Somit können diese restlichen sauerstoffhaltigen Gruppen durch VUV und Plasmabehandlung oxidierte, aber noch nicht aus der Polymerkette herausgelöste Stellen sein. Sie könnten aber auch durch eine chemische Reaktion der Oberfläche mit dem Lösungsmittel hervorgerufen werden.

Pawson et al. spülten in ihren Versuchen sauerstoffplasmabehandelte PEEK Proben mit Methanol. Sie fanden im Vergleich zu unbehandelten und plasmabehandelten Proben in SIMS

Spektren neue Verbindungen mit sehr geringer Intensität. Sie vermuteten, dass diese „kleinen Peaks“ von einer Reaktion des Methanols mit oxidierten Molekülen der Oberfläche stammen. [Paw+92]

Eine Reaktion der Oberfläche mit den in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmitteln kann nicht ausgeschlossen werden. Allerdings gibt es keine messbaren Anzeichen für eine solche chemische Reaktion. Unabhängig der Ursache, wird die nach dem Spülen verbleibende Menge an Sauerstoff im Vergleich zu der großen Festigkeitssteigerung von unbehandelten zu behandelten Proben als vernachlässigbar gering eingestuft.

Weiter unterstützt wird dies durch die bereits hohen Ausgangsfestigkeiten von unbehandeltem PEI, welches in unbehandeltem Zustand einen geringen Sauerstoffanteil aufweist (vgl. Kapitel 5.3.2). Zudem erzielen auch die in Argon und Stickstoff VUV vorbehandelten Proben hohe Festigkeiten, ohne dass sauerstoff- oder stickstoffhaltige funktionelle Gruppen gebildet werden.

Zusammenfassend konnte mit Hilfe der Spülversuche experimentell gezeigt werden, dass hohe Klebfestigkeiten ohne eine speziell modifizierte Oberflächenchemie, erhöhte Polarität oder verbesserte Benetzbarkeit erzielbar sind. Damit kann die adhäsive Festigkeit nicht von der „Chemie“ bestimmt werden.

Die Benetzbarkeit ist allerdings nicht nur durch die Chemie, sondern auch durch die Rauigkeit bestimmt. Damit ist die Oberflächenrauigkeit bzw. Topografie die noch verbleibende direkte Oberflächeneigenschaft, welche Einfluss auf die gesteigerte Festigkeit haben kann.

Rauigkeit tritt in verschiedenen Maßstäben auf und muss daher wie in Abbildung 6.5 dargestellt, differenziert betrachtet werden.

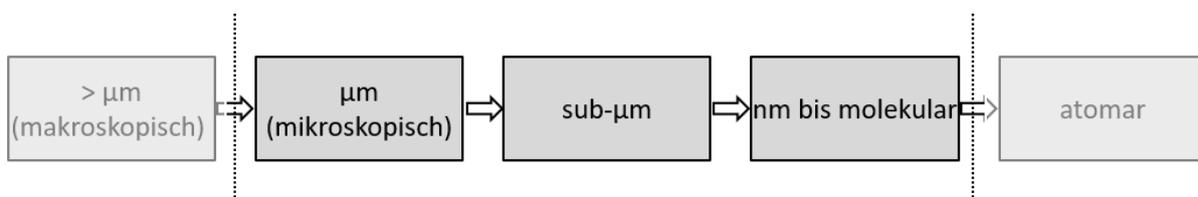


Abbildung 6.5.: Größenordnung von Rauigkeit.

Als makroskopische Rauigkeit sind Oberflächenstrukturen im unteren mm bis oberen μm Maßstab gemeint. In diesem Bereich liegt meist die laterale Auflösung von oberflächenanalytischen Verfahren wie XPS oder die (klassische) Kontaktwinkelmessung.

VSS gestrahlte Proben weisen eine Rauigkeit im μm -Maßstab auf. Wie die zerstörenden Versuche in Kapitel 4.3 gezeigt haben, führt die so erzeugte Rauigkeit lediglich zu moderaten Festigkeitssteigerungen mit PEEK. Hohe adhäsive Festigkeiten ($\sigma_{adh.} \geq \sigma_{koh.}$) werden dagegen für Proben gefunden, welche nach AFM Messungen Rauigkeiten im sub- μm bis nm Maßstab aufweisen. Diese Beobachtung ist unabhängig der Vorbehandlungsmethode, des Prozessgases oder ob die Proben gespült bzw. ungespült sind.

Für Metallklebungen (Aluminium, Titan) ist es bereits innerhalb der Literatur anerkannt, dass Strukturen im sub- μm bis nm Maßstab zu hohen Klebfestigkeiten führen. Verfahren wie Laser oder auch Anodisierungsverfahren wie Schwefelsäure- (SAA), Chromsäure- (CAA) oder Phosphorsäureanodisierung (PAA) erzeugen entsprechend feine, zum Teil säulenartige Oberflächenstrukturen. Ein niedrig viskoser Klebstoff kann, neben molekularen Kräften, mit Hilfe von Kapillarkräften diese Strukturen befüllen. Somit entsteht eine große Kontaktfläche zwischen Klebstoff und Substratoberfläche, welche zu hohen Klebfestigkeiten führt. [Cri+06; YC09; CB95; Frö13]

Um die Übertragbarkeit des Zusammenhanges zwischen der Rauigkeit und der Klebfestigkeit für Polymere zu überprüfen, ist in Abbildung 6.6 die mittels des AFM bestimmte sub- μm Rauigkeit über der entsprechenden Festigkeit verschieden behandelter PEEK Proben aufgetragen. Dabei ist in (a) der Oberflächenfaktor r als Maß der Oberflächenvergrößerung sowie in (b) zusätzlich der RMS Wert bzw. in (c) der R_{MinMax} -Wert (Abstand benachbarter lokaler Minima und Maxima) dargestellt. Da bei ungespülten Proben das LMWOM die eigentliche Oberflächenrauheit verdeckt, sind hier nur gespülte Proben ausgewertet.

Es zeigt sich, dass die Oberfläche im Trend mit steigender adhäsiver Festigkeit vergrößert ist, die Rauigkeit (RMS) zunimmt und der mittlere Abstand zwischen einer Vertiefung und Erhebungen (R_{MinMax}) kleiner wird. Im Trend wird die Oberfläche also rauer. Dennoch kann durch die relativ großen Standardabweichungen sowie durch die Verteilung der Messwerte bei ähnlichen Festigkeiten über einen großen Bereich kein direkter Zusammenhang abgeleitet werden. Damit ist zwar keine direkte Korrelation gemessener Klebfestigkeiten mit aus AFM Messungen ermittelten Rauigkeiten (r , R_{MinMax} , RMS, etc.) möglich, dennoch ist eine sub- μm Rauigkeit bzw. Oberflächenvergrößerung in AFM Messungen feststellbar, sobald hohe Klebfestigkeiten erreicht werden.

Physikalische Vorbehandlungsverfahren modifizieren die Oberfläche, bedingt durch den stattfindenden chemischen Ätzprozess, allerdings auf molekularer Ebene. Daher ist auch mit einer Oberflächenrauheit im molekularen Maßstab zu rechnen. Obwohl das AFM den Stand der Technik bezüglich der lateralen Auflösung von Oberflächenstrukturen darstellt, können solche Strukturen derzeit nicht aufgelöst werden. Auf technischen Oberflächen sowie mit einer Messspitze von 5-7 nm Größe ist lediglich eine Auflösung im Bereich der Messspitze möglich. Die vermutlich relevanten Strukturen liegen aber darunter.

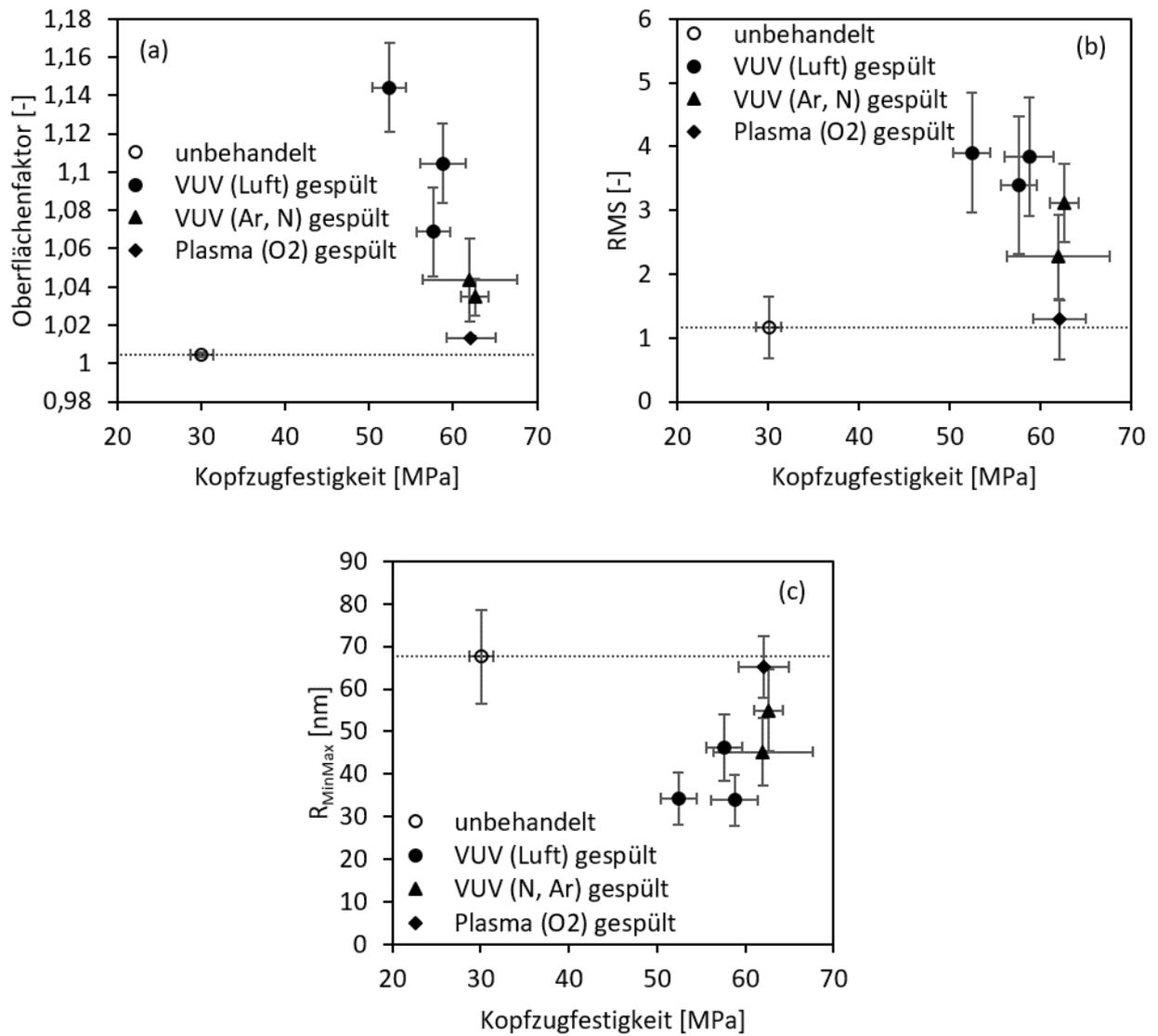


Abbildung 6.6.: Oberflächenfaktor r , RMS und R_{MinMax} dargestellt über der Kopfzugfestigkeit verschieden behandelter PEEK Proben.

6.3. Adhäsion und Rauigkeit

Da nicht die „Chemie“ die adhäsive Festigkeit bestimmt, muss die Adhäsion maßgeblich durch die Rauigkeit bestimmt sein. Über welche Art der Wechselwirkung Adhäsion dann stattfinden kann, soll daher im Folgenden genauer betrachtet werden.

6.3.1. Bewertung der Adhäsionskräfte

Wie in Kapitel 2.2.1 bereits eingeführt, kann Wechselwirkung auf molekularer bzw. atomarer Ebene über die stärkeren Hauptvalenzbindungen bzw. Ionenbindungen, aber auch über die schwächeren Nebenvalenzbindungen wie Van der Waals Kräfte (VdW) oder Wasserstoffbrückenbindungen stattfinden.

Für den Aufbau von kovalenten Bindungen werden reaktive Stellen und für Wasserstoffbrückenbindungen funktionelle Gruppen auf der Oberfläche benötigt. Bei einer VUV Behandlung unter Argon und Stickstoff sowie nach dem Spülen von Proben haben die XPS Ergebnisse in Kapitel 5 gezeigt, dass kaum zusätzliche reaktive Stellen bzw. funktionelle Gruppen gegenüber unbehandelten Proben vorhanden sind. Dennoch wurden hierbei signifikant höhere Klebfestigkeiten gemessen. Über kovalente Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen lässt sich die gesteigerte adhäsive Festigkeit also nicht erklären. Offenbar tritt der Klebstoff mit ausreichend guter Benetzung in Kontakt mit der Substratoberfläche und Adhäsion kann durch ausreichend viele nebenvalente Wechselwirkungen (VdW Kräfte) stattfinden. Neben den immer auftretenden, allgegenwärtigen London'schen Wechselwirkungen können prinzipiell bei allen bisher betrachteten Probenkonfigurationen auch permanente Dipole (Keesom) und induzierte Dipole (Debye) auftreten.

Da die Proben nach VUV oder Plasmabehandlung kohäsiv im Klebstoff oder kohäsiv im Substrat versagen, ist die adhäsive Kopfzug- und Zugscherfestigkeit höher als die kohäsive Festigkeit. Wie viele Bindungskräfte welcher Art wirken, bleibt unbekannt. Es lässt sich aber abschätzen, wie viele Bindungen welcher Art notwendig sind, um dieselbe Adhäsionskraft zu übertragen. Es wird dabei angenommen, dass sich die Bindungsenergien und die daraus resultierenden Adhäsionskräfte je Bindung ähnlich verhalten. Kovalente Bindungsenergien liegen bei polytypischen Verbindungen im Bereich von 300-700 kJ/mol (vgl. Tabelle 2.4). Soll nun eine mittlere Bindungsenergie von 500 kJ/mol erreicht werden, sind theoretisch nur 1-2 kovalente Bindungen hierfür notwendig (vgl. Tabelle 6.1). Treten nur Wasserstoffbrückenbindungen auf, werden 10 mal mehr Bindungen benötigt und von den VdW Kräften müssen theoretisch je nach Bindungsart 12 bis 250 mal mehr davon auftreten.

Die Zahlen erscheinen im Vergleich zu den kovalenten Bindungen zunächst groß. Dies relativiert sich jedoch insofern, da kovalente Bindungen reaktive Stellen erfordern und diese

Wechselwirkungen somit nur an bestimmten, diskreten Stellen stattfinden können. Wasserstoffbrückenbindungen benötigen funktionelle Gruppen, welche ebenfalls nur bedingt vorhanden sind. Induzierte Dipolkräfte können dagegen an deutlich mehr Stellen auftreten. Insbesondere die dispersen Wechselwirkungen treten auf, sobald sich Moleküle oder Atome nahe genug kommen. Da derartige Wechselwirkungen zwischen allen Atomen stattfinden, ist deren Anzahl auch am größten. Zudem ist es den VdW Wechselwirkungen möglich aus dem Volumen heraus zu wirken [Los+12]. Das bedeutet, dass auch aus tieferen Lagen als nur der ersten Atomlage Wechselwirkung stattfinden kann. Zwar sind die nach Brockmann in Tabelle 6.1 angegeben Reichweiten mit 0,1-0,3 nm recht gering, doch gibt es mittlerweile auch vermehrt Literatur, welche die Reichweite der VdW Wechselwirkungskräfte deutlich größer einschätzt, teilweise bis zu 1-2 nm [Los+12; Bäu+15]. Dadurch erhöht sich die Anzahl der VdW Wechselwirkungsmöglichkeiten erheblich.

Tabelle 6.1.: Anzahl notwendiger Bindungen in [mol] für 500 kJ Bindungsenergie. Reichweite und Bindungsenergie nach Brockmann [Bro+09].

Bindung	Reichweite [nm]	Bindungsenergie [kJ/mol]	Multiplikator für die Anzahl notwendiger Bindungen
Hauptvalenzbindungen	0,1 - 0,2	300 - 700	1 - 2
Disperse Wechselwirkung (London)	0,3 - 0,5	0,1 - 40	5000 - 12,5
Permanente Dipole (Keesom)	0,3 - 0,5	< 20	> 25
Induzierte Dipole (Debye)	0,3 - 0,5	< 2	> 250
Wasserstoffbrückenbindungen	0,3 - 0,5	< 50	> 10

Künstlich erzeugte Rauigkeit (z.B. durch VUV bzw. Plasma) bewirkt generell eine Vergrößerung der Oberfläche. Dadurch kann die Menge an stattfindender Wechselwirkung erheblich gesteigert werden. Voraussetzung hierfür ist, dass der Klebstoff die im nm bis molekularen Maßstab erzeugte Struktur benetzt bzw. in die zwischenmolekularen Räume eindringen kann. Wie in Kapitel 5.3.2 aufgeführt ist, liegt die adhäsive Festigkeit von unbehandeltem (kontaminationsfreiem) RTM6 oder PEI bereits sehr hoch. Es wird angenommen, dass hier im unbehandelten Zustand bereits ausreichend nebenvalente Wechselwirkung stattfinden kann, ohne dass die Oberfläche durch Vorbehandlung zusätzlich vergrößert sein muss. Bei PEEK hingegen muss eine passende Struktur im molekularen Maßstab geschaffen werden, welche durch Oberflächenvergrößerung mehr Wechselwirkung zulässt, sodass auch hier hohe adhäsive Festigkeiten erreicht werden.

Die Annahme, dass hohe Adhäsionskräfte allein durch VdW Wechselwirkung erzeugt werden können, lässt sich anhand fluorbeschichteter Proben untermauern. Die perfluorierte Probenoberfläche weist keinerlei Möglichkeiten für kovalente Verbindungen mit dem Klebstoff auf. In Bezug auf die „Chemie“ verhält sich die Oberfläche also neutral. Wenn also hohe Festigkeiten vorliegen, dann kann Haftung hierbei nur durch nebenvalente VdW Wechselwirkung bestimmt sein.

Daher wurden Versuche mit fluorbeschichteten Proben von amorphem und teilkristallinem PEEK durchgeführt. Es wurden insgesamt 4 Varianten untersucht.

Die Oberfläche wurde dazu:

- mit Fluor beschichtet (C_4F_8)
- nach der Fluorierung mit Ethanol gespült (C_4F_8 + Ethl.)
- mit Sauerstoffplasma behandelt und anschließend fluoriert (NDP O_2 + C_4F_8)
- nach der Sauerstoffplasmabehandlung mit Ethanol gespült und anschließend fluoriert (NDP O_2 + Ethl. + C_4F_8)

Die Sauerstoffplasmabehandlung sowie das Spülen der Proben wurden genauso wie bisher durchgeführt. Die Fluorierung der Proben erfolgte in einer Niederdruckplasmaanlage für 5 min (Nano SL PC Plasma von Diener Electronic; Druck: 0,2 mbar; Leistung: 30 % (300 W); Pulsrate 100/0) mit Octafluorzyklobutan (C_4F_8). Der Stichprobenumfang für die Versuche betrug für jeden Parameter fünf Stück.

Mit C_4F_8 werden (idealerweise) kleine Kohlenstoffketten, welche mit Fluoratomen besetzt sind, an die Polymeroberfläche angelagert [Zim+19]. Dies bedeutet, dass eine perfluorierte Oberfläche entsteht, welche keine makroskopische Polarität aufweist und resistent gegen das Spülen mit Ethanol ist. Dies bestätigt sich für beide PEEK Ausführungen in Tabelle 6.2 anhand von XPS Messungen. Der oberflächennahe Bereich aller Probenvarianten besteht nahezu ausschließlich aus Kohlenstoff und Fluor. Die gemessenen Reste an Sauerstoff sind mit ca. 1-2 at% bzw. an Stickstoff mit ca. 0,4-1 at% vernachlässigbar gering.

Tabelle 6.2.: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen fluorierte Proben. Zusätzlich dargestellt ist das O/C und F/C Verhältnis. Ungenauigkeit ± 1 at%

Anteile [at%] [-] [-]	C	F	O	N	O/C	F/C
PEEK amorph						
C_4F_8	46,6	50,8	1,7	0,9	0,04	1,09
C_4F_8 + Ethl. gespült	47,2	49,9	1,9	1,0	0,04	1,06
NDP O_2 + C_4F_8	46,6	50,1	2,3	1,0	0,05	1,08
NDP O_2 + Ethl. gespült + C_4F_8	47,9	50,0	1,6	0,4	0,03	1,04
PEEK teilkristallin						
C_4F_8	49,7	48,4	1,5	0,4	0,03	0,98
C_4F_8 + Ethl. gespült	48,2	50,1	1,3	0,4	0,03	1,04
NDP O_2 + C_4F_8	46,1	50,6	2,3	1,1	0,05	1,09
NDP O_2 + Ethl. gespült + C_4F_8	47,4	50,4	1,8	0,4	0,04	1,06

Wie erwartet bestätigen Kontaktwinkelmessungen in Abbildung 6.7 den super-hydrophoben

Charakter der Oberfläche nach der Fluorierung. Die gesamte freie Oberflächenenergie ist bei beiden PEEK Ausführungen von ca. 52-54 mJ/m² auf Werte zwischen 15-18 mJ/m² gesunken. Der polare Anteil ist dabei vom unbehandelten Zustand aus, von ca. 6-7 mJ/m² auf ca. 0,2 mJ/m² und der disperse Anteil von ca. 47-48 mJ/m² auf ca. 16 mJ/m² gesunken.

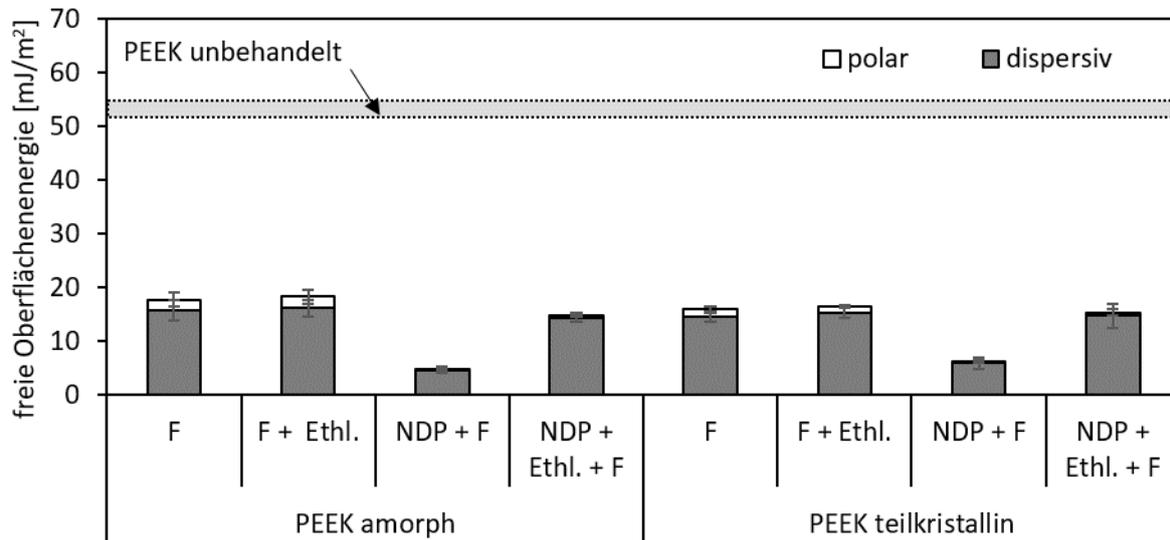


Abbildung 6.7.: Freie Oberflächenenergie mit polarem und dispersem Anteil der fluorierten amorphen und teilkristallinen PEEK Proben.

Die Proben, welche zwischen dem Sauerstoffplasma und der Fluorbeschichtung nicht gespült wurden weisen nochmals niedrigere Oberflächenenergien auf. Der disperse Anteil liegt hier lediglich bei ca. 5 mJ/m². Der polare Anteil liegt mit 0,1-0,2 mJ/m² innerhalb der Messgenauigkeit. Entsprechend den Ergebnissen der XPS Messungen weisen alle Probenvarianten nach der Fluorierung eine nahezu identische „Chemie“ auf. Die Unterschiede in den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessung müssen daher aus einem Topografieunterschied der Oberfläche stammen.

Es ist bekannt, dass Rauigkeit (μm wie nm Maßstab) bei Kontaktwinkelmessungen prinzipiell den vorliegenden Benetzungszustand verstärkt. Bei Benetzung ($\theta < 90^\circ$), z.B. Wenzel Zustand, verstärkt Rauigkeit die Benetzung und führt mit Wasser als Testflüssigkeit zu kleineren Kontaktwinkeln [LY09]. Bei niederenergetischen Oberflächen oder auch z.B. im Cassie-Baxter Zustand, verstärkt Rauigkeit, welche auch in Form einer hierarchischen Überlagerung verschiedener Größenordnungen von Oberflächenstrukturen auftreten kann, die hydrophobe Eigenschaft und führt zu größeren Kontaktwinkeln [MOG89].

Die zwischen Plasmabehandlung und Fluorierung nicht gespülten Proben, weisen durch das vorhandene, lose LMWOM bereits eine Oberflächenstruktur auf. Durch die Fluorierung wird nun nochmals eine Struktur überlagert. Die anderen Oberflächen weisen zwar auch molekula-

re, aber eine dennoch im Vergleich „glattere“ Oberflächenstruktur auf. Das fluorierte LMWOM bewirkt möglicherweise eine Art Cassie-Baxter Zustand (Hybridzustand aus LMWOM, Fluor und Luft), welche den super-hydrophoben Charakter zusätzlich verstärkt.

Zusammenfassend stellen sich aber nach Abbildung 6.7 für alle Probenvarianten durch die Fluorierung makroskopisch unpolare und super-hydrophobe Oberflächen ein.

Als einzig verwendbares quantitatives Maß zur Bestimmung der Adhäsionskräfte dienen die zerstörenden Tests. In Kombination mit der Charakterisierung der Bruchfläche (adhäsiv, kohäsiv) lassen sie dezidierte Interpretationen zu. Abbildung 6.8 zeigt die Kopfzugfestigkeiten der fluorierten PEEK Proben.

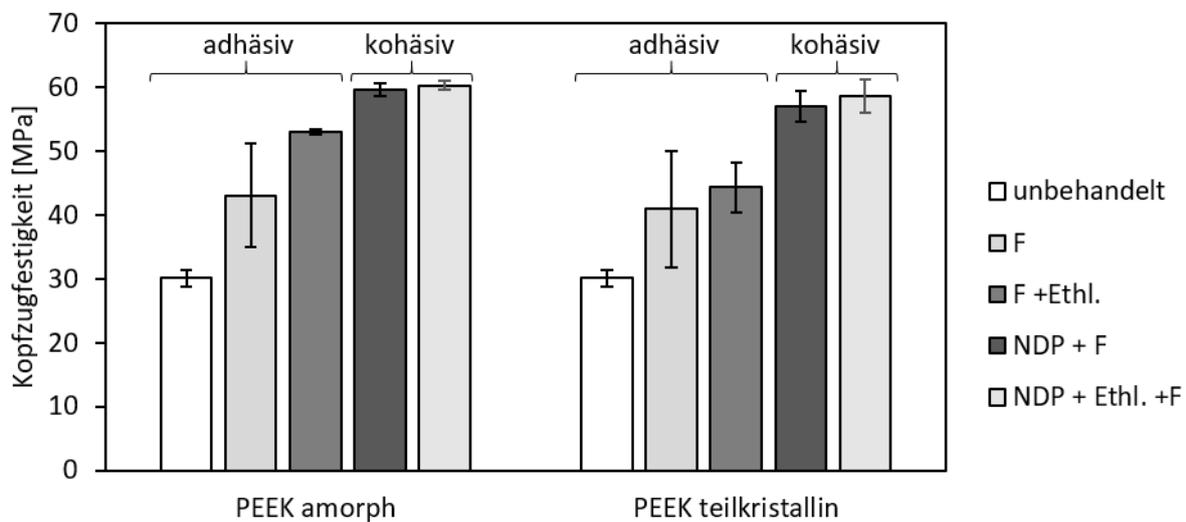


Abbildung 6.8.: Kopfzugfestigkeit von fluorierten amorphen und teilkristallinen PEEK Proben.

Trotz des makroskopisch super-hydrophoben Charakters der Oberfläche, sind die Klebfestigkeiten gegenüber denen der unbehandelten Proben erhöht. Die fluorierten sowie die nach Fluorierung gespülten Proben beider PEEK Ausführungen versagen wie die unbehandelten Proben adhäsiv in der Grenzfläche. Somit wurde die adhäsive Festigkeit durch Fluorierung gesteigert, aber sie liegt noch unterhalb der kohäsiven Festigkeit. Durch vorhergegangene Sauerstoffplasmabehandlung sind die Festigkeiten nochmals gesteigert. Da nun kohäsives Klebstoffversagen vorliegt, liegen die Festigkeiten mit ca. 60-65 MPa auf vergleichbar hohem Niveau wie mittels Sauerstoffplasma behandelte, nicht fluorierte Proben. Ob die zusätzliche Fluorierung eine weitere Steigerung der adhäsiven Festigkeit gegenüber einer Plasmabehandlung bewirkt, kann aufgrund des kohäsiven Versagens nicht beurteilt werden.

Im Vergleich mit den VUV und plasmabehandelten Proben aus Kapitel 4 und 5, liegt bei den fluorierten Proben eine völlig andere Oberflächenchemie vor. Obwohl die Probenoberflächen

makroskopisch betrachtet, keine Polarität und super-hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wurden hohe Klebfestigkeiten bei kohäsiven Klebstoffversagen erreicht, wenn die Proben vor der Fluorierung plasmabehandelt wurden. Die durch die Plasmabehandlung erzeugte Oberflächenstruktur bewirkt offenbar diese Steigerung. Die Adhäsionskräfte liegen nun oberhalb der Kohäsionskräfte von Klebstoff und Thermoplast.

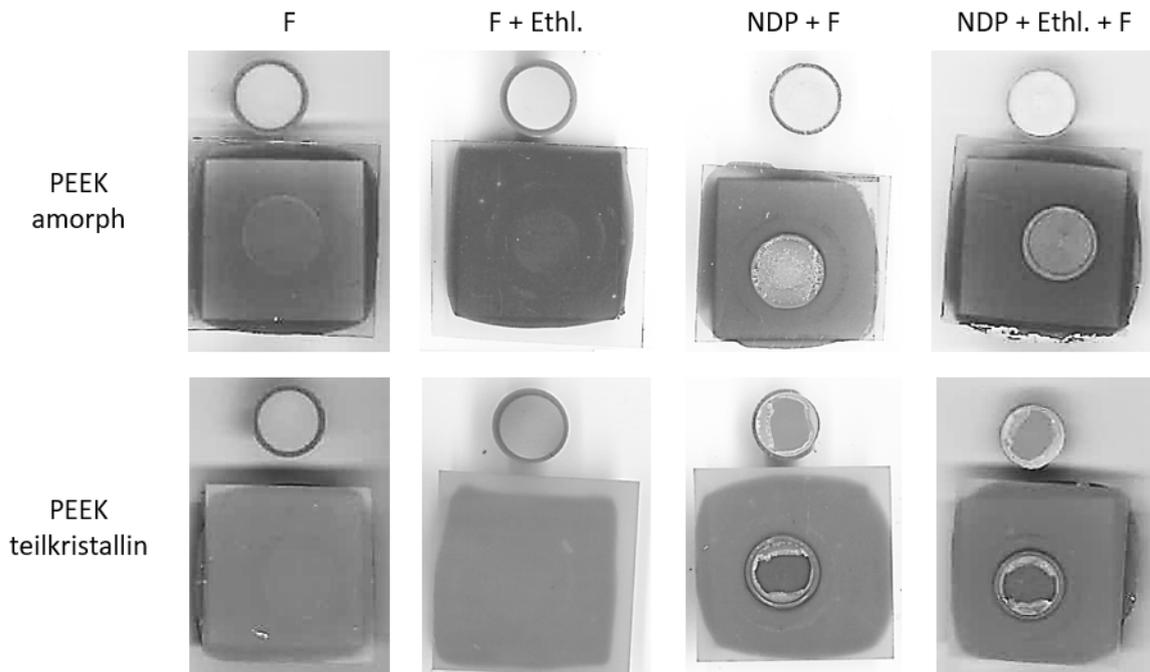


Abbildung 6.9.: Bruchbilder der Kopfzugprüfkörper von fluorierten amorphen und teilkristallinen PEEK Proben.

Zimmer kam bei Versuchen mit fluoriertem Epoxidharz zu ähnlichen Ergebnissen. Dabei wurden RTM6 Proben ebenfalls mit (C_4F_8) fluorbeschichtet und mit dem LUMiFrac Adhesion Analyzer mechanisch geprüft. Auch hier lagen die Festigkeiten auf dem gleich hohem Niveau wie beispielsweise die der mit Atmosphärendruckplasma (Druckluft) behandelte Proben. Zimmer führte die Erklärung der Adhäsionssteigerung ebenfalls auf die im nm bis Molekularmaßstab entstandene Rauigkeit zurück. Wechselwirkung findet dabei nicht durch chemische Primärbindungen, sondern durch genügend nebenvalente VdW Kräfte statt. [Zim+19]

Dies bedeutet aber nicht, dass prinzipiell keine Wasserstoffbrückenbindungen, permanenten Dipole oder kovalente Bindungen auftreten können. Sind die entsprechenden Voraussetzungen wie reaktive Stellen oder funktionelle Gruppen vorhanden, dann werden diese auch auftreten. Welche Bindungen auftreten hängt also stark von den gewählten Materialien (Substrat, Klebstoff) sowie den Vorbehandlungsverfahren und Prozessgasen ab. Gerade bei reaktiven EP Klebstoffen sind vereinzelte kovalente Bindungen durchaus denkbar.

Neben den Ergebnissen der unter Argon und Stickstoff VUV behandelten Proben, sind insbesondere die Ergebnisse der Spülversuche sowie die der Fluorbeschichtungsversuche aber ein starkes Indiz für die Schlussfolgerung, dass nebenvalente VdW Wechselwirkungen zum Adhäsionsaufbau nicht nur dominieren sondern auch genügen. Durch das Spülen wurden funktionelle COOH und COOR Gruppen nahezu vollständig entfernt und die Oberflächenchemie gegenüber dem Klebstoff chemisch neutralisiert. Bei den in Argon und Stickstoff VUV behandelten Proben sind anhand von XPS Messungen keine zusätzlichen reaktiven Stellen oder funktionelle Gruppen erst entstanden. Die perfluorierten Oberflächen aus den Fluorbeschichtungsversuchen schließen jegliche Möglichkeit zur kovalenten Wechselwirkung aus. Zudem lassen sie weitere Schlussfolgerungen bezüglich der Art der am Adhäsionsaufbau beteiligten nebenvalenten Wechselwirkungen zu. Bei allen bisher untersuchten Proben, unabhängig der Vorbehandlung, des Prozessgases oder des Spülprozesses, konnten prinzipiell sowohl alle nebenvalenten Wechselwirkungen wie London, Keesom, Debye als auch vereinzelt Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Die perfluorierte und makroskopisch unpolare Oberfläche schließt aber auch die Möglichkeit von Wasserstoffbrückenbindungen sowie permanenten Dipolen aus. Das bedeutet, dass neben den allgegenwärtigen London'schen Bindungskräften, induzierte Dipole scheinbar zu dem Aufbau von hohen Adhäsionskräften ($\sigma_{adh.} \geq \sigma_{koh.}$) genügen. Dies gilt bei den in dieser Arbeit verwendeten Klebstoff und Substratmaterialien allerdings immer nur unter der Voraussetzung einer nm rauen Oberflächenstruktur, um genügend VdW Wechselwirkung zuzulassen.

Wie bereits in diesem Kapitel angesprochen, müssen sich Klebstoff und Substratoberfläche entsprechend nahekommen, damit sich adhäsive Festigkeit durch VdW Wechselwirkung aufbauen kann. Je nach Literatur liegen die Wirkungsreichweiten bei <1 nm bis 1-2 nm [Bro+09; Los+12; Bäu+15]. Hinzu kommt, dass eine im molekularen Maßstab raue Oberfläche, der eine festigkeitssteigernde Wirkung zugeschrieben wird, von dem Klebstoff erst einmal befüllt bzw. benetzt werden muss.

Innerhalb der Literatur wird die makroskopische Benetzung der Oberfläche als notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für den Aufbau von Adhäsionskräften genannt [Ras12; Hab09; Bro+09]. Allerdings kann die aus der klassischen, statischen Kontaktwinkelmessung bestimmte makroskopische Benetzung keine Aussage über die Benetzung einer Oberflächenstruktur im molekularen Maßstab liefern.

Um dies zu veranschaulichen ist in Abbildung 6.10 für einen Kontaktwinkel von 90°, die Benetzungsenveloppe von verschiedenen behandelten teilkristallinen PEEK Proben sowie der Bereich der Oberflächenenergie des Klebstoffes dargestellt.

Der in dieser Arbeit verwendete nicht-gehärtete, flüssige EP Klebstoff weist eine Oberflächenenergie von ca. 35 mJ/m² auf. Im Falle unbehandelter, VUV und plasmabehandelter sowie zusätzlich gespülter Proben liegen die mit Wasser gemessenen Kontaktwinkel unterhalb von 90°. Somit liegt die freie Oberflächenenergie, je nach Material und Behandlungszustand mit ca. 55 mJ/m² (z.B. unbehandeltes PEEK) bis 70 mJ/m² (z.B. VUV oder plasmabehandeltes PEEK), deutlich über der des Klebstoffes. Der Bereich der Oberflächenenergie des Klebstoffes liegt so-

mit innerhalb der Benetzungsenveloppen der unbehandelten, der VUV behandelten sowie der gespülten PEEK Proben. Der Klebstoff benetzt also makroskopisch gesehen prinzipiell alle diese Oberflächen ausreichend gut.

Bei den fluorierten Proben liegt die aus Kontaktwinkelmessungen bestimmte freie Oberflächenenergie mit 5-16 mJ/m² deutlich unterhalb der des Klebstoffes. Somit kann hier von schlechter makroskopischer Benetzung ausgegangen werden.

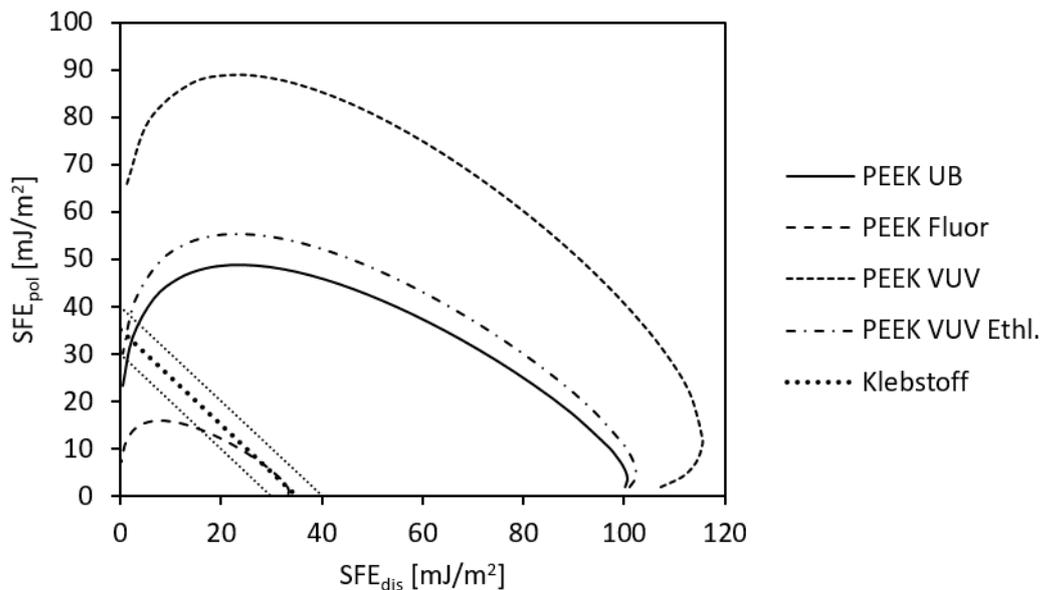


Abbildung 6.10.: Benetzungs-Envelope für verschieden modifizierte PEEK (tk) Oberflächen.

Dennoch wurden für alle in Abbildung 6.10 dargestellten „Oberflächenzustände“ hohe Klebfestigkeiten gemessen ($\sigma_{adh.} \geq \sigma_{koh.}$). Das bedeutet, dass der flüssige Klebstoff für alle Oberflächen, auch bei den niederenergetischen Fluorproben, die Oberfläche erreicht und in die durch VUV und Plasmabehandlung geschaffenen molekularen (Zwischen-) Räume eindringen kann. Vermutlich ist das Eindringen des Klebstoffes maßgeblich durch molekulare, nebenvalente Wechselwirkungen bestimmt. Neben äußeren Kräften, wie Fügedruck oder Schwerkraft, welche während des Fügens auftreten können, können auch Kapillarkräfte zur Benetzung beitragen.

Die Kapillarkraft, bzw. der Kapillardruck ($p_{kap} \sim \frac{1}{r_{kap}} \cos(\theta)$) ist abhängig von dem Radius der Kapillaren r_{kap} und dem Kontaktwinkel θ , welcher sich zwischen der Kapillaren und Fluid (Klebstoff) einstellt. Der Kontaktwinkel einer nm strukturierten Oberfläche ist allerdings derzeit nicht messbar. Damit kann nur schwer eine Aussage über den Beitrag von Kapillarkräften an der Benetzung einer im nm Maßstab rauen Oberfläche getroffen werden. Allerdings wirkt der Kapillardruck bei einem Kontaktwinkel $\theta > 90^\circ$ abstoßend (Kapillardepression), dem Eindringen des Klebstoffes in die Kapillare also entgegen. Offenbar werden aber auch die niederenergetischen fluorbeschichteten Oberflächen ausreichend gut benetzt. Daher wird vermutet, dass die Benetzung der Oberfläche maßgeblich durch nebenvalente Wechselwirkungen bestimmt ist.

Die mittels der statischen Kontaktwinkelmessung bestimmte makroskopische Kontaktwinkel liefert also keine Aussage darüber, ob eine ausreichend gute Benetzung im molekularen Maßstab zwischen Klebstoff und Substrat vorliegt. Demnach ist die makroskopische Benetzung bzw. die freie Oberflächenenergie, im Sinne von statischen Kontaktwinkelmessungen, keine für den Aufbau von Adhäsion relevante Oberflächeneigenschaft. Über die Benetzung im nm Maßstab ist dagegen nur sehr wenig bekannt. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen aber, dass die Zeit in welcher sich der Klebstoff in einem visko-elastischen Zustand befindet ausreicht, um die im nm Maßstab raue Oberfläche u.a. durch nebervalente Wechselwirkungen zu benetzen.

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass die die VdW Wechselwirkungen an den Aufbau von Adhäsionskräften dominieren. Um entsprechend hohe adhäsive Festigkeiten zu erzeugen, ist die Schaffung einer Oberflächenrauigkeit im molekularen Maßstab nötig, welche ausreichend Oberfläche und damit ausreichend Möglichkeiten für VdW Wechselwirkung bietet.

6.3.2. Modellvorstellung zur Oberflächenrauigkeit

Da offenbar die Chemie nicht die adhäsive Festigkeit bestimmt, gibt es keine „generell ideale Oberflächenchemie“ für Strukturklebungen. Wie die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt haben, ist aber grundsätzlich eine chemische Reaktion durch beispielsweise VUV und Plasmabehandlung mit der Oberfläche nötig, um eine passende, im molekularen Maßstab raue Oberfläche zu schaffen, welche die Adhäsion steigert.

Die Annahme der „rauen Oberfläche im molekularen Maßstab“ zur Adhäsionsoptimierung wird durch die VSS gestrahlten Proben weiter gestärkt. Mittels CLSM wurde in Kapitel 4.2.1 gezeigt, dass für VSS gestrahlte PEEK Proben eine Oberflächenrauigkeit im μm Maßstab erzeugt werden kann, welche zu moderaten Festigkeitssteigerungen gegenüber unbehandelten Proben führt. Da bei dem Vakuumsaugstrahlen kein chemischer Ätzprozess stattfindet, wird die Oberfläche weder chemisch aktiviert noch im molekularen Maßstab strukturiert. Erst die Kombination von VSS Strahlen mit nachfolgender VUV oder Plasmabehandlung führte auch bei den VSS gestrahlten Proben zu einer signifikanten Festigkeitssteigerung (vgl. Abbildung 4.14).

Im Gegensatz zu PEEK ist allerdings für Epoxidharze bekannt, dass hochfeste Klebungen sowohl mit gestrahlten als auch mit plasmabehandelten Oberflächen erzeugt werden können [Hol18; Sch19]. Beispielsweise zeigt Holtmannspötter durch Untersuchungen mit unterschiedlichen Probekörpern (Zugscher, G_{Ic} , Kopfzug), dass die Klebfestigkeit von Epoxid FVK in gleichem Maße durch physikalische als auch durch mechanische Vorbehandlung gesteigert werden kann. Mit den zwei Verfahren Atmosphärendruckplasma (Druckluft) und VSS wurden dabei chemisch und topografisch gesehen, sehr unterschiedliche Oberflächen erzeugt. Dennoch führten beide Verfahren zu einer gleichwertigen Festigkeitssteigerung. Auch Holtmannspötter führte die Festigkeitssteigerung dabei auf eine im Molekularmaßstab raue Oberfläche zurück. Dabei

wurde vermutet, dass auch der Strahlprozess, neben der nachweislich messbaren μm -Rauigkeit, eine molekulare Rauigkeit erzeugt. [Hol18]

Für PEEK wird anhand der mittels CLSM nachgewiesenen μm -Rauigkeit in Kapitel 4.2.1 angenommen, dass keine zusätzliche sub- μm bis molekulare Oberflächenrauheit durch die VSS Behandlung entsteht. Vielmehr führt die unterschiedliche Molekülstruktur von Duro- und Thermoplasten unter der Einwirkung der Strahlpartikel zu den unterschiedlich rauen Oberflächenstrukturen. Duroplaste sind aufgrund der hohen 3D Vernetzung starr und zeigen ein sprödes Ausbrechen von Material. Die so freigelegten Bindungsstellen könnten mit dem in der Luft befindlichen Wasserstoff oder Sauerstoff reagieren und die Oberfläche somit im molekularen Maßstab vergrößern. Bei Thermoplasten sind dagegen die nur miteinander verschlauften Molekülketten mobiler und in der Lage den Strahlpartikeln besser auszuweichen. Dabei werden signifikant weniger Bindungsstellen freigelegt, welche mit der Umgebung reagieren können, um eine im molekularen Maßstab vergrößerte Oberflächenstruktur zu erzeugen.

Wie die Kopfzugfestigkeiten von VSS gestrahltem PEEK in Kapitel 4.3 bestätigen, bedeutet dies, dass die Reinigung und Aufrauung im μm Maßstab zwar eine adhäsionsfördernde Wirkung hat, diese Oberflächenstruktur aber noch nicht optimal für eine möglichst hohe Festigkeitssteigerung ist. Demnach findet auf VSS gestrahlten Oberflächen durchaus vermehrt nebenvalente VdW Wechselwirkung statt, aber deutlich mehr VdW Wechselwirkungen werden wirksam, wenn die Proben durch den chemischen Ätzprozess einer VUV oder Plasmabehandlung zusätzlich im molekularen Maßstab strukturiert sind.

Diese Rauigkeit im molekularen Maßstab ist, wie in Kapitel 6.2 aufgeführt, AFM Messungen unzugänglich. Dennoch lässt sich anhand der AFM Messungen nachweisen, dass durch VUV und Plasmabehandlung ein chemischer Ätzprozess stattgefunden hat. Beispielsweise ist in Abbildung 5.2 zu erkennen, dass amorphe Bereiche etwas stärker als teilkristalline Bereiche abgetragen werden. Dadurch prägen sich die kristallinen Überstrukturen (Sphärolithen) an der Oberfläche stärker aus. Diese Strukturen können sich in Längsrichtung bis auf 1-2 μm erstrecken.

Ausgehend von diesen Hinweisen soll die mögliche sub- μm Struktur im molekularen Maßstab rekonstruiert werden. Sie ist schematisch in Abbildung 6.11 dargestellt. Bei VUV und Plasmabehandlung entstehen Strukturen, v.a. durch das Herauslösen von Fragmenten der Polymerkette (LMWOM), in der Größenordnung von wenigen Nanometern (Monomer bis Oligomer). Zusätzliche Struktur entsteht allerdings durch oxidierte Teile der Polymerkette wie beispielsweise ein geöffneter und oxidiertes Benzolring von PEEK (vgl. Kapitel 4.2.2). Die in Abbildung 6.11 eingezeichnete Linie soll dabei die für den Klebstoff „wirksame Oberfläche“ andeuten. Allerdings liegen diese, entsprechend den XPS Messungen in Kapitel 4.2.2, an der Nachweisgrenze von XPS (<1 at%), sodass deren Einfluss als untergeordnet eingeschätzt wird.

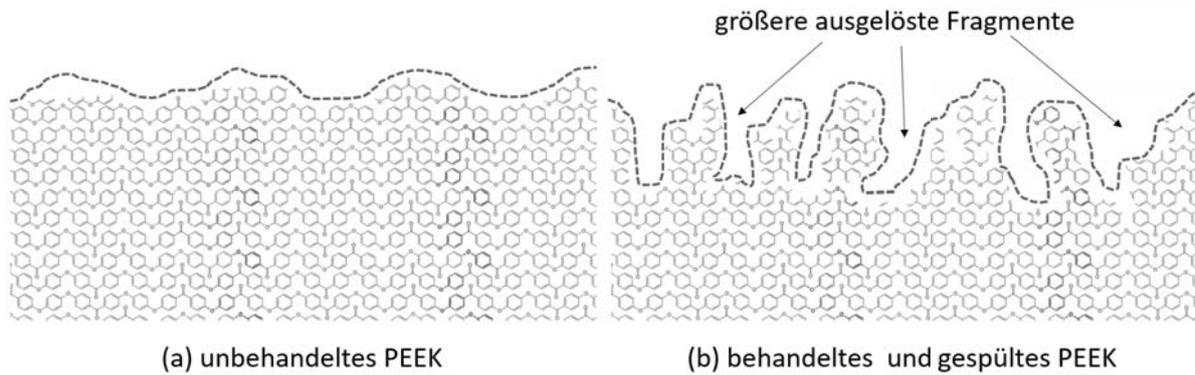


Abbildung 6.11.: Schematische Darstellung der Oberflächenvergrößerung einer (a) unbehandelten PEEK Oberfläche im Vergleich zu einer (b) gespülten VUV oder sauerstoffplasmabehandelten PEEK Oberfläche.

Im Gegensatz zum VUV oder Plasmaprozess ist die Fluorierung kein abtragender Ätzprozess, sondern ein Beschichtungsprozess. Unter der Annahme, dass (idealerweise) kleine C_4F_8 -Moleküle an der Oberfläche angelagert werden, wird nicht nur eine einheitliche Oberflächenchemie aller Probenvariationen (vgl. Tabelle 6.2), sondern auch eine einheitliche molekulare „Überstruktur“ geschaffen. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 6.12 dargestellt. Die gestrichelte Linie soll dabei erneut die „wirksame Oberfläche“ andeuten. Bei zusätzlich sauerstoffplasmabehandelten Proben liegt auch zusätzlich die bereits in Abbildung 6.11 (b) eingeführte molekulare Ätzstruktur (Monomer bis Oligomer) vor. Im Vergleich zu den fluorierten Proben weisen die zusätzlich plasmabehandelten Proben eine stärkere bzw. größere Oberflächenstrukturierung auf, welche somit auch mehr nebenvalente VdW Wechselwirkung zulässt.

Diese Annahme bestätigt sich in den gemessenen Kopfzugfestigkeiten (vgl. Abbildung 6.8). Passend zu der steigenden molekularen Oberflächenrauheit, sind Steigerungen in der Kopfzugfestigkeit zu erkennen. Fluorierte Proben bewirken im Vergleich zu unbehandelten Proben mit ca. 30 MPa moderate Festigkeitssteigerungen auf ca. 45-55 MPa mit adhäsivem Versagen. Plasmabehandelte und zusätzlich fluorierte Proben bewirken dagegen große Festigkeitssteigerungen auf ca. 60-65 MPa mit kohäsivem Versagen. Ob allerdings diese stärker strukturierten Oberflächen durch Plasmabehandlung und Fluorierung, im Vergleich zu lediglich durch Plasmabehandlung strukturierten Oberflächen, auch zu höheren adhäsiven Festigkeiten führen, kann nicht festgestellt werden. Da bereits kohäsives Klebstoffversagen ($\sigma_{adh} \geq \sigma_{koh.}$) vorliegt, ist eine weitere Festigkeitssteigerungsmessung nicht möglich.

Da alle fluorierten Proben eine einheitliche Oberflächenchemie aufweisen, werden diese Festigkeitssteigerungen alleinig einer unterschiedlich stark strukturierten Oberflächen als Ursache zugesprochen.

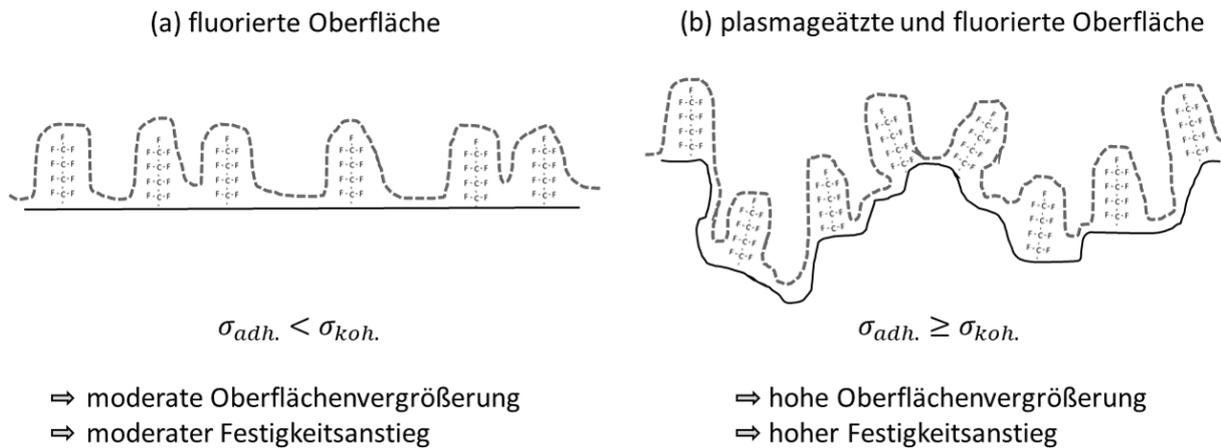


Abbildung 6.12.: Schematische Darstellung einer (a) fluorierten und (b) sauerstoffplasmageätzten und anschließend fluorierten PEEK Oberfläche.

Offenbar erzeugen VUV und Plasmabehandlungen eine Ätzstruktur, die viel Wechselwirkung zulässt und somit zu hohen Kopfzugfestigkeiten führt. Eine feinere beispielsweise durch Fluorierung hervorgerufene Struktur wirkt zwar festigkeitssteigernd, bietet alleine aber nicht genügend Oberflächenvergrößerung für ausreichend VdW Wechselwirkung zur optimalen Adhäsionssteigerung.

Eine „optimale Oberflächenstruktur“ in Bezug auf hohe Adhäsionskräfte ist folglich einerseits fein genug, um möglichst viele Wechselwirkungsmöglichkeiten zu ermöglichen, andererseits aber rau genug, damit die entstandenen Räume durch die Klebstoffbestandteile (Monomere von Harz und Härter) infiltriert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem verwendeten EP Klebstoff für alle untersuchten und entsprechend vorbehandelten Materialien hohe Festigkeiten mit kohäsivem Versagen gemessen. Für strukturelle Polymerklebungen ist somit die VUV und Plasmabehandlung ein geeignetes Mittel, um die passende Rauigkeit im molekularen Maßstab zu erzeugen. Prinzipiell können dafür auch andere physikalische oder auch chemische Vorbehandlungsverfahren eingesetzt werden. Entscheidend dabei ist, dass die Oberfläche im molekularen Maßstab rauer wird. Bei Epoxiden kann diese passende Rauigkeit offenbar auch durch mechanische Vorbehandlungsverfahren (z.B. VSS [Hol18]) erzeugt werden.

Ein Einfluss der Morphologie (Kristallinitätsgrad der PEEK Folien) auf die Adhäsion konnte innerhalb der Untersuchungen dieser Arbeit nicht festgestellt werden. AFM Aufnahmen zeigen eine Freilegung von kristallinen Überstrukturen durch VUV und Plasmabehandlung (vgl. Abbildung 5.2). Amorphe Bereiche werden offenbar etwas stärker abgetragen als teilkristalline Bereiche. Daher lässt sich vermuten, dass behandelte amorphe und teilkristalline PEEK Proben sich hinsichtlich ihrer Rauigkeit im Molekularmaßstab unterscheiden können. Da jedoch beide PEEK Ausführungen ein kohäsives Versagen aufweisen, lässt sich kein Unterschied mit zerstörend geprüften Festigkeiten messen.

6.4. Grenzen der Methoden zur Erfassung adhäsionsrelevanter Oberflächeneigenschaften

In dieser Arbeit konnte anhand der variierten Prozessgase zur VUV Behandlung in Kapitel 5.1, der Spülversuche in Kapitel 5.2 und 5.3 sowie der Fluorbeschichtungsversuche in Kapitel 6.3.1 experimentell bestätigt werden, dass die Rauigkeit im molekularen Maßstab maßgeblich die Adhäsion bestimmt.

Eine direkte Messung der Rauigkeit auf molekularer Ebene ist derzeit jedoch nicht möglich. Das Rasterkraftmikroskop (AFM) stellt je nach Spitzenradius mit einer Auflösung im unteren sub- μm Bereich auf einer technischen Oberfläche den aktuellen Stand der Technik dar. Die relevante Struktur liegt allerdings darunter. Prinzipiell können aber Oberflächenstrukturen mit dem AFM erfasst werden, welche Rückschlüsse auf eine stattgefundenene chemische Reaktion zulassen. Bei nicht gespülten Polymerproben ist beispielsweise das Vorhandensein von agglomeriertem LMWOM ein Indiz für eine molekular veränderte bzw. vergrößerte Oberflächenstruktur. Bei teilkristallinen Thermoplasten ist auch anhand der Sichtbarkeit von kristallinen Überstrukturen (Sphärolithe) zu erkennen, ob ein chemischer Ätzprozess stattgefunden hat. Solche Strukturen werden nach einer VUV Behandlung mit Argon und Stickstoff (Abbildung 5.2) sichtbar, da amorphe Bereiche etwas stärker abgetragen werden als teilkristalline. Wie der Vergleich der Kopfzugfestigkeit mit den aus AFM Messungen ermittelten Rauigkeiten (Oberflächenfaktor r , RMS, R_{MinMax}) in Abbildung 6.6 zeigte, sind aber die Strukturen dieser Größenordnung nicht entscheidend für die Festigkeitssteigerung. Es kann lediglich festgestellt werden, ob ein chemischer Ätzprozess auf der Oberfläche stattgefunden hat, wodurch eine Struktur im molekularen Maßstab höchstwahrscheinlich entstanden ist.

Als oberflächensensitives Verfahren ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) in der Lage eine chemisch modifizierte Oberfläche, auch in Form von entstandenen LMWOM, zu detektieren. Wenn ein chemischer Ätzprozess die chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereiches verändert, z.B. in Form von LMWOM, lässt sich die Rauheit im molekularen Maßstab auch über XPS Messungen indirekt erfassen. Das bedeutet, dass die Oberflächenchemie in diesen speziellen Fällen als indirekter Indikator qualitativ mit der Festigkeit korrelieren kann. Im Gegensatz zu den in Luft VUV oder plasmabehandelten Proben ist bei den in Argon oder Stickstoff VUV behandelten Proben weder eine modifizierte Oberflächenchemie noch die Entstehung von LMWOM messbar (vgl. Tabelle 5.1). Somit kann anhand von XPS Messungen bei dieser Probenkonfiguration keine Aussage bezüglich einer Rauigkeit im molekularen Maßstab getroffen werden.

In Bezug auf die Messung adhäsionsrelevanter Oberflächeneigenschaften ist die statische Kontaktwinkelmessung in mehrerer Hinsicht problematisch. Kontaktwinkelmessungen sind prinzipiell entweder nur für ideal glatte Oberflächen aussagefähig oder für qualitative Vergleiche, wenn die zu messenden Oberflächen eine ähnliche Rauigkeit besitzen. Noch problematischer ist

die Interpretation von Kontaktwinkelmessungen auf LMWOM behafteten Oberflächen. Durch die Löslichkeit von LMWOM in Wasser verändert sich die Testflüssigkeit und die Substratoberfläche während der Messung. Zudem stellt die mittels der Kontaktwinkelmessung bestimmte Benetzung eine integrale, makroskopische Größe dar. Die für hohe Adhäsionskräfte relevanten Strukturen liegen im Maßstab mehrere Größenordnungen darunter. Somit kann keine Aussage über eine Benetzung der Oberfläche durch den Klebstoff im molekularen Maßstab getroffen werden. Die in Kapitel 6.3.1 gezeigten Fluorproben zeigten trotz einer schlechten makroskopischen Benetzung hohe Klebfestigkeiten. Offenbar benetzt der Klebstoff die entstandene Struktur im molekularen Maßstab also ausreichend gut.

Dennoch stellt die statische Kontaktwinkelmessung ein oberflächensensitives Verfahren dar und reagiert bereits auf geringfügige Veränderungen der Oberflächentopografie und insbesondere der Oberflächenchemie. So können auch Kontaminationen zuverlässig erfasst werden und es lässt sich prüfen, ob diese durch Behandlung entfernt wurden. Wenn also ein chemischer Ätzprozess die Oberflächenchemie modifiziert oder LMWOM entsteht, ändert sich der Kontaktwinkel. Die Benetzbarkeit kann also ein indirekter Indikator für einen stattgefundenen chemischen Ätzprozess und somit für Rauigkeit im molekularen Maßstab sein.

Dabei kann allerdings nur die Veränderung der Benetzung bezüglich einer Referenz festgestellt werden. Abhängig von dem verwendeten Substrat, der Vorbehandlung oder des Prozessgases, kann sowohl eine verbesserte, als auch eine schlechtere Benetzung diesen indirekten Indikator darstellen. Während die polaren VUV oder plasmabehandelten PEEK Proben innerhalb der Kontaktwinkelmessung eine gute Benetzung aufwiesen (vgl. Tabelle 4.4), wurde für die plasma-behandelten und fluorierten PEEK Proben eine niedrige Oberflächenenergie und eine schlechte Benetzung festgestellt (vgl. Abbildung 6.7). Dennoch zeigten beide Probenkonfigurationen gleichwertig hohe Klebfestigkeiten ($\sigma_{adh.} \geq \sigma_{koh.}$). Bei den in Argon und Stickstoff VUV behandelten Proben konnte die Kontaktwinkelmessung dagegen keine Unterschiede zwischen be- und unbehandelten Proben erfassen.

Mittels XPS und AFM Messungen wurde aber festgestellt, dass ein chemischer Ätzprozess stattgefunden hat, welcher zu einer veränderten Rauigkeit geführt hat. Da weder LMWOM entstanden ist oder die chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Bereich modifiziert wurde, kann die Kontaktwinkeländerung hierbei auch diese indirekten Indikatoren für Rauigkeit im molekularen Maßstab nicht ausreichend sensitiv erfassen. Somit ist ein indirekter Zusammenhang der makroskopischen Benetzung und der Klebfestigkeit nur in speziellen Fällen möglich.

Es ist derzeit also nicht möglich die festigkeitsbestimmende Rauigkeit im molekularen Maßstab direkt und quantitativ zu erfassen. Sie lässt sich aber in speziellen Fällen beispielsweise wenn LMWOM entsteht indirekt nachweisen. Zur Ableitung einer Modellvorstellung bezüglich des Adhäsionsmechanismus ist dann allerdings das Wissen über das vorhandene LMWOM bei ungespülten Polymerproben entscheidend.

Einiges aus der Literatur hat sich damit überholt. Aussagen wie, dass die Klebfestigkeit direkt mit der Oberflächenchemie korreliert oder die makroskopische Benetzung eine notwendige

Voraussetzung ist sowie dass Adhäsion sich hauptsächlich über kovalente Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen aufbaut, stehen nicht im Einklang mit den Ergebnissen dieser Arbeit [MBY01; Bd09; HE87; Com+96].

Allerdings können die Ergebnisse dieser Arbeit eine Erklärung für die unterschiedlichen Modellvorstellungen zur Adhäsion liefern. Möglicherweise betrachten viele Forschergruppen LMWOM belegte Oberflächen und bringen die Ergebnisse oberflächenanalytischer Untersuchung (z.B: XPS, KW, etc.) in direkten Zusammenhang mit getesteten Festigkeiten. Das LMWOM hat allerdings keine nachweisbare Bedeutung für den Aufbau von Adhäsionskräften, wie in Kapitel 6.1 gezeigt wurde. Werden Oberflächeneigenschaften erfasst, ohne das Wissen von LMWOM, kann dies zu falschen Interpretationen bezüglich einer Modellvorstellung zur Adhäsion führen.

7

Kapitel 7.

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es das Verständnis für die Eigenschaften einer gut klebbaren Polymeroberfläche zu verbessern und eine für Polymere allgemeingültige Modellvorstellung bezüglich des Adhäsionsmechanismus herzuleiten. Der Fokus der Untersuchungen lag zunächst auf dem Hochleistungsthermoplasten PEEK. Ausgewählte Versuche wurden anschließend gezielt um sowohl weitere Thermoplaste (PEI, PES) als auch Duroplaste (RTM6, 8552/ IM7) erweitert.

Da unbehandeltes PEEK bisher als schlecht klebbar galt, war es zunächst notwendig hochfeste Klebungen mit PEEK zu erzeugen (vgl. Kapitel 4). Es wurden PEEK Folien in einer quasi-amorphen und einer teilkristallinen Ausführung verwendet. Die Wirkung der verwendeten Vorbehandlungsverfahren (VSS, NDP, VUV) auf die Klebfestigkeit wurde anhand der LUMiFrac Kopfzugprobe und der einfach überlappten Zugscherprobe quantitativ erfasst. Aufgrund des homogenen Normalspannungsverlaufs erwies sich die Kopfzugprobe im Vergleich zur Zugscherprobe als geeignetes Mittel zur zerstörenden Prüfung von Klebfestigkeiten. Der homogene Spannungsverlauf wurde durch FE Rechnungen bestätigt.

Die mechanische Vorbehandlung mittels VSS führte bei adhäsivem Versagen lediglich zu moderaten Festigkeitssteigerungen gegenüber unbehandelten Proben. Dagegen führten das Niederdruckplasma mit Sauerstoff und insbesondere die VUV Strahlung nach bereits 5 s Behandlungszeit zu signifikanten Festigkeitssteigerung mit kohäsivem Versagen. Zudem konnte mittels eines stark beschleunigten Klimatests (HAST) die Langzeitstabilität der VUV und plasmabehandelten Klebproben bestätigt werden.

Die VSS behandelten Proben zeigten bedingt durch den Materialabtrag eine gesteigerte Rauigkeit im μm Maßstab. Dabei fand keine chemische Modifikation der Oberfläche statt. Bei den VUV und plasmabehandelten Proben wurde dagegen mittels XPS eine große Menge an „vermeintlich angelagertem Sauerstoff“ in Form von funktionellen COOH und COOR Gruppen gemessen. Kontaktwinkelmessungen bestätigten zunächst die dadurch gestiegene Oberflächenspannung und Benetzbarkeit gegenüber unbehandelten Proben.

Dies legt nun scheinbar nahe, dass eine Festigkeitssteigerung immer mit einer chemischen Aktivierung (polare funktionelle Gruppen) der Oberfläche einhergehen sollte. Die vorherrschende Lehrbuchmeinung sowie ein Großteil der aktuellen Literatur beschreibt diese „vermeintliche chemische Modifikation“ der Oberfläche, insbesondere für Thermoplaste, als grundlegende Voraussetzung bei Polymerklebungen. Demnach wäre der Aufbau von hohen Adhäsionskräften maßgeblich von kovalenten Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt.

Es verbleiben allerdings Widersprüche, welche gegen die Notwendigkeit einer bestimmte Oberflächenchemie für den Aufbau von Adhäsionskräften sprechen. Innerhalb der Literatur ist es beispielsweise anerkannt, dass für Epoxide sowohl eine chemisch-funktionalisierte Oberfläche als auch eine chemisch-nicht-funktionalisierte Oberfläche (z.B. nach mechanischer Behandlung), gleichwertig gut geeignet sind, um hohe Klebfestigkeiten zu erzeugen ($\sigma_{adh.} \geq \sigma_{koh.}$).

Auch Ergebnisse aus Versuchen dieser Arbeit, wie die Variation der Prozessgase, das Spülen VUV und plasmabehandelter Proben sowie die Fluorbeschichtungsversuche stehen nicht im Einklang mit der vorherrschenden Lehrbuchmeinung.

In Kapitel 5.1 wurden für PEEK Proben nach einer VUV Behandlung unter den Prozessgasen Argon und Stickstoff im Vergleich zu den unter Luft behandelten Proben vergleichbar hohe Kopfzugfestigkeiten bei ebenfalls kohäsivem Substratversagen gemessen. Dabei wurde weder eine chemisch modifizierte Oberfläche noch eine erhöhte Polarität oder verbesserte Benetzbarkeit festgestellt.

Durch das Spülen der in Luft VUV und sauerstoffplasmabehandelter Polymerproben mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Ethanol konnte mit Hilfe von AFM und XPS Messungen in Kapitel 5.2 und 5.3 nachgewiesen werden, dass für viele Polymere bei physikalischer Vorbehandlung LMWOM entsteht. Dieses wurde durch das Spülen der Proben entfernt. Dabei wurde gleichzeitig aber auch die „vermeintlich modifizierte Chemie“ entfernt. Die Oberflächenchemie und das Benetzungsverhalten entsprachen nach dem Spülprozess wieder denen von unbehandelten Proben. Die gemessenen Klebfestigkeiten blieben aber unverändert hoch und der Versagensmodus kohäsiv.

Durch eine FTIR Analyse der zum Spülen verwendeten Lösung wurde in Kapitel 6.1 nachgewiesen, dass LMWOM aus herausgelösten, hochoxidierten PEEK Fragmenten besteht und als loses Material die Oberfläche belegt. Die zuvor gemessenen Eigenschaften der Oberfläche von ungespülten Proben sind demnach Eigenschaften des LMWOM. Folglich kann die Klebfestigkeit nicht mit einer gemessenen Oberflächeneigenschaft korrelieren, solange die Proben nicht gespült wurden.

Auch bei Proben welche durch die Fluorbeschichtung eine perfluorierte Oberflächenchemie aufwiesen, wurden hochfeste Klebungen bei kohäsivem Versagen gemessen (vgl. Kapitel 6.3.1). Eine perfluorierte Oberfläche weist allerdings eine sehr niedrige Oberflächenenergie, nahezu keine Polarität und keine chemische Funktionalisierung im Sinne von funktionellen Gruppen auf.

Da offenbar nicht die „Oberflächenchemie“ die adhäsive Festigkeit bestimmt, muss die Adhäsion maßgeblich von der Rauigkeit bestimmt sein. Eine Rauigkeit im μm Maßstab wie sie VSS gestrahlte Proben aufweisen ist zwar förderlich für den Aufbau von Adhäsion, führt aber u.a. bei PEEK lediglich zu moderaten Festigkeitssteigerungen bei adhäsivem Versagensbild. Erst eine Rauigkeit im nm bzw. molekularen Maßstab, wie sie durch den chemischen Ätzprozess bei physikalischen Vorbehandlungsverfahren entsteht, führt zu hohen Klebfestigkeiten mit kohäsivem Versagen.

Eine Rauigkeit im nm Maßstab bietet dem Klebstoff eine deutlich vergrößerte Kontaktfläche zum Aufbau einer hohen Anzahl an Wechselwirkungskräften. Entgegen der veröffentlichten

Lehrbuchmeinung findet diese Wechselwirkung dabei nicht über kovalente Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen statt, sondern maßgeblich durch nebenvalente VdW Wechselwirkungskräfte. Dies bedeutet aber nicht, dass prinzipiell keine Wasserstoffbrückenbindungen oder kovalente Bindungen auftreten können. Sind die entsprechenden Voraussetzungen wie reaktive Stellen oder funktionelle Gruppen vorhanden, dann werden diese auch auftreten. Dennoch beweisen viele Untersuchungen dieser Arbeit, dass es dieser Bindungen nicht bedarf, um hohe Adhäsionskräfte aufzubauen.

Die Dominanz der VdW Wechselwirkung an dem Aufbau von Adhäsionskräften kann mit Hilfe der Fluorbeschichtungsversuche nicht nur untermauert, sondern es kann auch die Art der VdW Wechselwirkung weiter eingegrenzt werden. Bei einer perfluorierten Polymeroberfläche ist die Ausbildung von kovalenten Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen gänzlich ausgeschlossen. Gleichzeitig können auch keine permanenten Dipole auftreten, sodass neben den allgegenwärtigen London'schen Bindungskräften induzierte Dipole zu dem Aufbau von hohen Adhäsionskräften ($\sigma_{adh.} \geq \sigma_{koh.}$) bereits genügen.

Um eine entsprechend hohe Anzahl von VdW Bindungskräften zu entfalten, ist daher der Maßstab der Oberflächenrauigkeit entscheidend. Zum einen muss diese Rauigkeit auf molekularer Ebene fein genug sein, um durch eine starke Oberflächenvergrößerung möglichst viel VdW Wechselwirkung zuzulassen und zum anderen rau genug sein, damit die entstandenen (zwischen-) molekularen Räume durch die Klebstoffbestandteile (Monomere von Harz und Härter) infiltriert werden können.

Dieser Erklärungsansatz erfasst alle Proben, welche eine hohe Festigkeit aufweisen und zwar unabhängig vom Substratmaterial, der Behandlungsmethode, des verwendeten Prozessgases oder ob die Proben gespült wurden bzw. nicht. Sobald eine Rauigkeit im nm Maßstab vorhanden war, wurden auch hohe Klebfestigkeiten gemessen. Für strukturelle Polymerklebungen mit EP Klebstoffen scheinen somit die VUV und Plasmabehandlung ein geeignetes Mittel zu sein, um eine passende Rauigkeit im nm Maßstab zu erzeugen.

Gleichzeitig liefert diese Modellvorstellung auch eine Erklärung dafür, warum eine VSS Behandlung zur Vorbehandlung von Thermoplasten meist nicht ausreicht. Im Gegensatz zu den spröden Duroplasten entsteht bei den duktileren Thermoplasten, aufgrund der erhöhten Mobilität der Polymerketten, eben keine Rauigkeit im nm Maßstab. Ein möglicher Einfluss der Morphologie (Kristallinitätsgrad) auf die durch Vorbehandlung erzeugte Rauigkeit und somit auf die Adhäsion konnte innerhalb der Untersuchungen nicht festgestellt werden. Die Unterschiede der Klebfestigkeiten beider PEEK Ausführungen waren marginal.

Derzeit ist es nicht möglich die maßgeblich festigkeitsbestimmende Rauigkeit im nm Maßstab direkt und quantitativ zu erfassen. Mittels AFM Messungen wurde zwar für alle hochfest klebenden Proben dieser Arbeit eine Rauigkeit im sub- μm Maßstab nachgewiesen, dennoch liegt die relevante Rauigkeit nochmals eine Größenordnung darunter. Sie lässt sich aber, beispielsweise wenn LMWOM entsteht, indirekt und qualitativ mittels XPS nachweisen. Da LMWOM mit einem chemischen Ätzprozess der Oberfläche einhergeht bedeutet entstandenes LMWOM, dass eine Rauigkeit im molekularen Maßstab höchstwahrscheinlich entstanden ist. Der Um-

kehrschluss ist allerdings nicht möglich. Es kann Rauigkeit vorhanden sein, ohne das LMWOM entstanden ist oder die Oberflächenchemie messbar verändert wurde.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können z.T. erklären warum in der Literatur widersprüchliche Modellvorstellungen zur Adhäsion bestehen. Möglicherweise betrachten viele Forschergruppen LMWOM belegte Oberflächen und bringen die Ergebnisse oberflächenanalytischer Untersuchung (z.B: XPS, KW, etc. in direkten Zusammenhang mit getesteten Festigkeiten. Wie in Kapitel 6.1 gezeigt wurde, hat das LMWOM allerdings keine nachweisbare Bedeutung für den Aufbau von Adhäsionskräften. Werden also Oberflächeneigenschaften erfasst, ohne das Wissen von LMWOM, kann dies zu falschen Interpretationen führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde fundamentales Wissen zur Adhäsion bei Polymerklebungen erarbeitet, welches als Grundlage zur Gestaltung sicherer Klebprozess dienen kann. Da dieses Verständnis von Adhäsion Voraussetzung für eine luftfahrtindustrielle Umsetzung und Zulassung von strukturellen Klebungen ist, konnte im Hinblick auf einen künftig verstärkten Einsatz thermoplastischer FVK Strukturen somit ein Beitrag geleistet werden. Insbesondere die VUV Behandlung erwies sich aufgrund der kurzen notwendigen Behandlungszeiten (z.B. 5 Sekunden für PEEK), den niedrigen Prozesstemperaturen sowie der homogenen und reproduzierbaren Wirkung als geeignetes und effizientes Vorbehandlungsverfahren für strukturelle (thermoplastische) Polymerklebungen. Durch das hohe Potential zur Automatisierung sowie der leichten Handhabung lässt sich die VUV Behandlung zudem gut in industrielle Umgebungen integrieren.

Prinzipiell können auch andere Verfahren, welche nicht im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden eingesetzt werden (z.B. Atmosphärendruckplasma, Laser, Corona oder lösungsmittelbehaftete Haftvermittler/ Primer etc.). Entscheidend dabei ist, dass die Oberfläche im molekularen bzw. nm Maßstab rauer wird, um möglichst viel VdW Wechselwirkung zuzulassen. Dies gilt es allerdings noch zu überprüfen.

Dabei stellt insbesondere die Wirkung von Haftvermittlern (z.B. Silanhaftvermittler) eine interessante Fragestellung dar. Der Literatur nach baut der Vermittler je nach verwendetem System die Haftung mit dem Substrat (bzw. dem Klebstoff) durch bestimmte kovalente Bindungen auf [Bro+09]. VdW Wechselwirkungen wird dabei keine dominante Bedeutung zugesprochen. Eine Möglichkeit dies experimentell zu überprüfen, kann die Fluorierung der Substratoberfläche vor der Verwendung eines Haftvermittlers darstellen. Durch eine Fluorierung könnte der Aufbau von Adhäsion über kovalente Bindungen gezielt unterbunden werden.

Literaturverzeichnis

- [ACW97] ADAMS, R. D.; COMYN, J.; WAKE, W. C.: *Structural adhesive joints in engineering*. 2. Aufl. London: Elsevier Applied Science, 1997. ISBN: 978-0-412-70920-3.
- [Air16] AIRBUS HELICOPTERS GMBH: *Thermoplasttage 2016 - Fokus Luftfahrt*. Unter Mitarb. von CCEV. Donauwörth: Airbus Helicopters GmbH, 2016.
- [Akr+16] AKRAM, M.; JANSEN, K.; ERNST, L. J.; BHOWMIK, S.: „Atmospheric plasma modification of polyimide sheet for joining to titanium with high temperature adhesive“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 65 (2016), S. 63–69.
- [AST08] ASTM STANDARDS: „Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)“. *ASTM D 1876* (2008).
- [APK18] ATKINS, P. W.; PAULA, J. de; KEELER, J.: *Atkins' physical chemistry*. Eleventh edition. New York: Oxford University Press, 2018. ISBN: 0198769865.
- [Att+81] ATTWOOD, T. E.; DAWSON, P. C.; FREEMAN, J. L.; HOY, L.; ROSE, J. B.; STANILAND, P. A.: „Synthesis and properties of polyaryletherketones“. *Polymer* 22(8) (1981), S. 1096–1103.
- [Bd09] BANEJA, M. D.; DA SILVA, L. F. M.: „Adhesively bonded joints in composite materials: An overview“. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 223(1) (2009), S. 1–18.
- [Bäu+15] BÄUMCHEN, O.; HÄHL, H.; LOSKILL, P.; JACOBS, K.: „Vom Photolack zum Gecko. Wie intermolekulare Kräfte Adhäsion, Adsorption und Benetzung beeinflussen“. *Physik Journal* 14(1) (2015), S. 37–43.
- [BBD01] BECKER, H. G.; BECKERT, R.; DOMSCHKE, G.: *Organikum : organisch, chemisches Grundpraktikum*. 21. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN: 3-527-29985-8.
- [Bel+87] BELBIN, G. R.; STAINLAND, P. A.; BHATT, M.; BUSH, S. F.: „Advanced Thermoplastics and their Composites“. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1987).
- [Bik67] BIKERMAN, J. J.: „Causes of poor adhesion: weak boundary layers“. *Industrial and Engineering Chemistry* 59(9) (1967), S. 40–44.
- [BP83] BISCHOF, C.; POSSART, W.: *Adhäsion: Theoretische und experimentelle Grundlagen*. Berlin: Akademie-Verlag, 1983.

- [BKW94] BLACKMAN, B.; KINLOCH, A. J.; WATTS, J. F.: „The plasma treatment of thermoplastic fibre composites for adhesive bonding“. *Composites* 25(5) (1994), S. 332–341.
- [Blo18] BLOHOWIAK, K.: „The role of Structural Adhesives in Transforming Aerospace designs“. *WCARP, 6th World Congress on Adhesion and related Phenomena and 42st Annual Meeting of the Adesion Society* (2018).
- [BO83] BLUNDELL, D. J.; OSBORN, B. N.: „The morphology of poly(aryl-ether-etherketone)“. *Polymer* 24(8) (1983), S. 953–958.
- [Böh96] BÖHLER, D.: „Vorrichtung und Verfahren zum abrasiven Strahlen v. Werkstücken“. DE19614555A1 (Deutschland). 1996.
- [BK83] BREWIS, D. M.; KINLOCH, A.: „Durability of structural adhesives.“ *Applied Science* (1983).
- [Bri98] BRIGGS, D.: *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*. Cambridge solid state science series. Cambridge, U.K. und New York: Cambridge University Press, 1998. ISBN: 978-0-521-01753-4.
- [Bro+09] BROCKMANN, W.; GEISS, P. L.; KLINGEN, J.; MIKHAIL, B.; SCHRÖDER, K. B.: *Adhesion Technology. Adhesives, Applications and Processes*. 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN: 978-3-527-31898-8.
- [Bud+17] BUDHE, S.; BANEJA, M. D.; BARROS, S. de; DA SILVA, L.: „An updated review of adhesively bonded joints in composite materials“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 72 (2017), S. 30–42.
- [CB44] CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S.: „Wettability of porous surfaces“. *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944), S. 546.
- [CM92] CHASTAIN, J.; MOULDER, J. F.: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Update. Eden Prairie, Minn.: Perkin-Elmer Corporation, 1992. ISBN: 0-9627026-2-5.
- [Cog92] COGSWELL, F. N.: *Thermoplastic Aromatic Polymer Composites: A Study of the Structure, Processing and Properties of Carbon Fibre Reinforced Polyetheretherketone and Related Materials*. London, München: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [Com+96] COMYN, J.; MASCIA, L.; XIAO, G.; PARKER, B. M.: „Plasma-treatment of polyetheretherketone (PEEK) for adhesive bonding“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16(2) (1996), S. 97–104.
- [CB95] CRITCHLOW, G. W.; BREWIS, D. M.: „Review of surface pretreatments for titanium alloys“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 15(3) (1995), S. 161–172.

- [Cri+06] CRITCHLOW, G. W.; YENDALL, K. A.; BAHRANI, D.; QUINN, A.; ANDREWS, F.: „Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 26(6) (2006), S. 419–453.
- [CSS13] CZICHOS, H.; SKROTZKI, B.; SIMON, F.-G.: *Das Ingenieurwissen: Werkstoffe*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 3642411266.
- [dAg+07] D’AGOSTINO, R.; FAVIA, P.; KAWAI, Y.; IKEGAMI, H.; SATO, N.; AREFI KHONSARI, F.: *Advanced Plasma Technology*. Wiley, 2007. ISBN: 9783527405916.
- [dÖA11] DA SILVA, L. F.; ÖCHSNER, A.; ADAMS, R. D.: *Handbook of Adhesion Technology. Volume 1*. Berlin und Heidelberg: Springer, 2011. ISBN: 978-3-642-01168-9.
- [Dav+91] DAVIES, P.; COURTY, C.; XANTHOPOULOS, N.; MATHIEU, H.-J.: „Surface treatment for adhesive bonding of carbon fibre-poly(etherether ketone) composites“. *Journal of Materials Science Letters* 10(6) (1991), S. 335–338.
- [DB99] DAVIS, M.; BOND, D.: „Principles and practices of adhesive bonded structural joints and repairs“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 19(2) (1999), S. 91–105.
- [Deu04] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Kleben von Schienenfahrzeugen und -fahrzeug- teilen. Teil 1: Grundbegriffe, Grundregeln“. *DIN EN 6701-1* (2004).
- [Deu93a] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Klebstoffe - Schälprüfung für flexibel/ starr geklebte Proben. Teil 1: 90-Schälversuch“. *DIN EN ISO 8510-1* (1993).
- [Deu93b] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Klebstoffe - Schälprüfung für flexibel/ starr geklebte Proben. Teil 2: 180-Schälversuch“. *DIN EN ISO 8510-2* (1993).
- [Deu10] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Klebstoffe – Bestimmung d. Schälwiderstandes fester Klebungen – Rollenschälversuch“. *DIN EN 1464* (2010).
- [Deu09a] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen“. *DIN EN 1465* (2009).
- [Deu12a] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Luft- und Raumfahrt - Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Filterung. Teil 21: Lineare Profilter: Gauß-Filter“. *DIN EN ISO 16610-21* (2012).
- [Deu96] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Luft- und Raumfahrt - Geometrische Produktspezifikationen (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Meßtechnische Eigenschaften von phasenkorrekten Filtern“. *DIN EN ISO 11562* (1996).
- [Deu16] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Luft- und Raumfahrt - Kohlenstoffaserverstärkte Kunststoffe - Prüfverfahren - Bestimmung der interlaminaeren Energiefreisetzungsrates Mode II, GIIC“. *DIN EN 6033*. (2016).

- [Deu03] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Luft- und Raumfahrt - Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften. Teil 3: Prüfbedingungen für Folien und Tafeln“. *DIN EN ISO 527-3* (2003).
- [Deu12b] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Luft- und Raumfahrt - Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften. Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen“. *DIN EN ISO 527-2* (2012).
- [Deu13a] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Luft- und Raumfahrt – Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe – Prüfverfahren - Bestimmung der interlaminaeren Energiefreisetzungsrate, Mode I - GIC“. *DIN EN 6033* (2013).
- [Deu06] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Luft- und Raumfahrt – Nichtmetallische Werkstoffe – Strukturelle Klebstoffsysteme – Prüfverfahren. Teil 6: Bestimmung der Schubspannung und Gleitung“. *DIN EN ISO 527-2* (2006).
- [Deu07] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Luft- und Raumfahrt – Nichtmetallische Werkstoffe – Strukturelle Klebstoffsysteme – Prüfverfahren. Teil 1: Bestimmung der Bindefestigkeit von einschnittig überlappten Klebungen im Zugversuch“. *DIN EN 2243-1* (2007).
- [Deu09b] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Mechanisches Fügen Klebstoff - Bestimmung der Zugfestigkeit von Stumpfklebungen“. *DIN EN 53281* (2009).
- [Deu13b] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: „Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik - Photobiologisch wirksame Strahlung, Größen, Kurzzeichen und Wirkungsspektren“. *DIN EN 5031-10* (2013).
- [Di 94] DI NARDO, N. J.: *Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces*. 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 1994. ISBN: 978-3-52-761594-0.
- [ERT03] EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL G.; TRAWIEL P.: *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2te. München: Carl Hanser Verlag, 2003. ISBN: 3-446-22340-1.
- [Ehr11] EHRENSTEIN, G. W.: *Polymer Werkstoffe. Struktur Eigenschaften Anwendung*. München: Hanser Verlag, 2011. ISBN: 978-3-446-42283-4.
- [Eli01a] ELIAS, H.-G.: *Makromoleküle. Band 2*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN: 3-527-29689-1.
- [Eli01b] ELIAS, H.-G.: *Makromoleküle. Band 3*. 6. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN: 3-527-29961-0.
- [Eli03] ELIAS, H.-G.: *Makromoleküle. Band 4*. 6. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN: 3-527-29962-9.
- [Ern72] ERNEST, I.: *Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*. Wien: Springer-Verlag, 1972. ISBN: 3-21-181060-9.
- [EBG12] EVANS, J.; BULPETT, R.; GHEZEL, M.: „The surface treatment and adhesive bonding of polyetheretherketone. Part II. Surface characterization“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 1(1) (2012), S. 291–302.

- [EHE08] EYERER, P.; HIRTH, T.; ELSNER, P.: *Polymer Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-72402-5.
- [Fah06] FAHRENWALDT, HANS J., SCHULER, VOLKMAR, Hrsg.: *Praxiswissen Schweißtechnik*. Wiesbaden: Vieweg, 2006. ISBN: 978-3-8348-0194-4.
- [Fow64a] FOWKES, F. M.: „Attractive Forces at Interfaces“. *Industrial & Engineering Chemistry* 56(12) (1964), S. 40–52.
- [Fow64b] FOWKES, F. M.: „Contact Angle, Wettability and Adhesion“. *American Chemical Society* 43 (1964).
- [Fri12] FRIEDRICH, J.: *The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces. Advanced techniques for surface design*. Weinheim und Chichester: Wiley-VCH und John Wiley, 2012. ISBN: 1-28-066321-9.
- [FG80] FRIEDRICH, J.; GÄHDE, J.: „Untersuchungen zur Plasmaätzung von Polymeren. Teil II. Einfluß der Plasmaparameter auf die Abbaugeschwindigkeit und die Freilegung übermolekularer Polymerstrukturen“. *Acta Polymerica* 31(1) (1980), S. 52–58.
- [Frö13] FRÖMMEL, S. A.: „Untersuchungen zum mechanischen Verhalten von Klebverbindungen unter Berücksichtigung von Grenzflächendefekten“. Institut für Werkstoffkunde. Dissertation. München: Universität der Bundeswehr, 2013.
- [Geb18] GEBHARDT, C.: *Praxisbuch FEM mit ANSYS Workbench. Einführung in die lineare und nichtlineare Mechanik*. 3., aktualisierte Auflage. Hanser eLibrary. München: Hanser, 2018. ISBN: 978-3-446-45740-9.
- [GL95] GENT, A. N.; LAI, S.-M.: „Adhesion and Autohesion of Rubber Compounds: Effect of Surface Roughness“. *Rubber Chemistry and Technology* 68(1) (1995), S. 13–25.
- [GR44] GOLAND, M.; REISSNER, E.: „The stresses in cemented joints.“ *Journal of applied mechanics* (1944), A17–A27.
- [Ha+97] HA, S.-W.; HAUERT, R.; ERNST, K.-H.; WINTERMANTEL, E.: „Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications“. *Surface and Coatings Technology* 96(2-3) (1997), S. 293–299.
- [Hab09] HABENICHT, G.: *Kleben: Grundlagen, technologien, Anwendungen*. 6. Aufl. Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN: 978-3-540-85264-3.
- [Hal+12] HALLMANN, L.; MEHL, A.; SERENO, N.; HÄMMERLE, C. H.: „The improvement of adhesive properties of PEEK through different pre-treatments“. *Applied Surface Science* 258(18) (2012), S. 7213–7218.
- [HE87] HAMDAN, S.; EVANS, J.: „The surface treatment and adhesive bonding of polyetheretherketone. Part I. Adhesive joint strength“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 1(1) (1987), S. 281–289.

- [Har73] HART-SMITH, L. J.: „Adhesive-bonded single lap joints“. *Citeseer* (1973).
- [Hay04] HAYEK-BOELINGEN, M.: „Wege zum kontaminationstoleranten Kleben“. Neubi-
berg: Universität der Bundeswehr München, 2004.
- [Hen13a] HENKEL CORPORATION AEROSPACE: „Loctite EA 9395“. *Product Data* (2013).
- [Hen13b] HENKEL CORPORATION AEROSPACE: „Loctite EA 9396“. *Product Data* (2013).
- [HMZ02] HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B.: *Spektroskopische Methoden in der organi-
schen Chemie. 102 Tabellen.* 6., überarb. Aufl. Stuttgart: Thieme, 2002. ISBN:
3135761061.
- [Hex16a] HEXCEL CORPORATION: „HexPly 8552“. *Product Data* (2016).
- [Hex16b] HEXCEL CORPORATION: „RTM6“. *Product Data* (2016).
- [Hil+95] HILL, J. M.; KARBASHEWSKI, E.; LIN, A.; STROBEL, M.; WALZAK, M. J.: „Ef-
fects of aging and washing on UV and ozone-treated poly(ethylene terephthalate)
and polypropylene“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 9(12) (1995),
S. 1575–1591.
- [Hol+69] HOLLAHAN, J. R.; STAFFORD, B. B.; FALB, R. D.; PAYNE, S. T.: „Attachment of
amino groups to polymer surfaces by radiofrequency plasmas“. *Journal of Applied
Polymer Science* 13(4) (1969), S. 807–816.
- [Hol+10] HOLLÄNDER, A.; KRÖPKE, S.; FELS, C.; RICHTERING, W.: „Damit Metall besser
haftet: Oberflächen-Vorbehandlung mit Vakuum-UV“. *Kunststoffe* (2010), S. 46–
50.
- [Hol+13] HOLTMANNSPÖTTER, J.; CZARNECKI, J. V.; WETZEL, M.; DOLDERER, D.; EI-
SENSCHINK, C.: „The Use of Peel Ply as a Method to Create Reproduceable But
Contaminated Surfaces for Structural Adhesive Bonding of Carbon Fiber Reinfor-
ced Plastics“. *The Journal of Adhesion* 89(2) (2013), S. 96–110.
- [Hol18] HOLTMANNSPÖTTER, J.: „How surfaces of carbon fiber reinforced plastics with
thermoset matrices need to be treated for structural adhesive bonding“. *The Journal
of Adhesion* (2018), S. 1–16.
- [Hol+11] HOLTMANNSPÖTTER, J.; CZARNECKI, J. von; WETZEL, M.; GUDLADT, H.-J.:
„Zuverlässiges Kleben von Faserverbundkunststoffen“. *Lightweight Design* 4(3)
(2011), S. 24–28.
- [Hoz+02] HOZUMI, A.; MASUDA, T.; HAYASHI, K.; SUGIMURA, H.; TAKAI, O.; KAMEYA-
MA, T.: „Spatially Defined Surface Modification of Poly(methyl methacrylate)
Using 172 nm Vacuum Ultraviolet Light“. *Langmuir* 18(23) (2002), S. 9022–9027.
- [IBB10] IQBAL, H.; BHOWMIK, S.; BENEDICTUS, R.: „Surface modification of high per-
formance polymers by atmospheric pressure plasma and failure mechanism of
adhesive bonded joints“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30(6)
(2010), S. 418–424.

- [Iqu+12] IQUBAL, H.; BHOWMIK, S.; BHATNAGAR, N.; MONDAL, S.; AHMED, S.: „High Performance Adhesive Bonding of High Temperature Resistant Polymer“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 26(7) (2012), S. 955–967.
- [Isr11] ISRAELACHVILI, J. N.: *Intermolecular and surface forces*. Amsterdam, Boston und Paris: Elsevier, 2011. ISBN: 978-0-12-375182-9.
- [JA06] JAGTAP, R. N.; AMBRE, A. H.: „Overview literature on atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer characterization“. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences* 13 (2006), S. 268–384.
- [Jha+10] JHA, S.; BHOWMIK, S.; BHATNAGAR, N.; BHATTACHARYA, N. K.; DEKA, U.; IQBAL, H. M. S.; BENEDICTUS, R.: „Experimental investigation into the effect of adhesion properties of PEEK modified by atmospheric pressure plasma and low pressure plasma“. *Journal of Applied Polymer Science* 118(1) (2010), S. 173–179.
- [Kae70] KAELBLE, D. H.: „Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids“. *The Journal of Adhesion* 2(2) (1970), S. 66–81.
- [Kai+15] KAISER, G.; SCHMÖLZER, S.; STRASSER, C.; POHLAND, S.; TURAN, S.: „DSC Handbuch“. *Netzsch Werbe und Service GmbH* (2015).
- [Key13] KEYENCE: „Modellreihe VK-X100/X200 3DLaserscanningmikroskop“. *Application Paper* (2013).
- [Kho+13] KHOT, A.; LU, F.; DEBIES, T.; TAKACS, G. A.: „Surface activation of perfluorosulfonic acid membrane used in fuel cells with vacuum UV photo-oxidation“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 27(3) (2013), S. 309–323.
- [KL02] KIM, J. K.; LEE, D. G.: „Characteristics of plasma surface treated composite adhesive joints at high environmental temperature“. *Composite Structures* 57(1-4) (2002), S. 37–46.
- [KG08] KLAGES, C.-P.; GRISHIN, A.: „Plasma Amination of Low-Density Polyethylene by DBD Afterglows at Atmospheric Pressure“. *Plasma Processes and Polymers* 5(4) (2008), S. 368–376.
- [Kla+10] KLAGES, C.-P.; HINZE, A.; WILlich, P.; THOMAS, M.: „Atmospheric-Pressure Plasma Amination of Polymer Surfaces“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 24(6) (2010), S. 1167–1180.
- [Kle13] KLEIN, B.: *Leichtbau-Konstruktion. Berechnungsgrundlagen und Gestaltung*. 10. Aufl. Studium. Wiesbaden: Imprint: Springer Vieweg, 2013. ISBN: 978-3-658-02272-3.
- [Klo+16] KLONICA, M.; KUCZMASZEWSKI, J.; KWIATKOWSKI, M. P.; OZONEK, J.: „Polyamide 6 surface layer following ozone treatment“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 64 (2016), S. 179–187.

- [Kop08] KOPCZYNSKA, A.: „Oberflächenspannungsphänomene bei Kunststoffen - Bestimmung und Anwendung“. Dissertation. Erlangen-Nürnberg: Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [KE10] KOPCZYNSKA, A.; EHRENSTEIN, G. W.: „Oberflächenspannung von Kunststoffen. Messmethoden am LKT“. Lehrstuhl für Kunststofftechnik. Sonderdrucke. Erlangen Nürnberg: Friedrich-Alexander Universität, 2010.
- [Kra+17] KRAUS, E.; BAUDRIT, B.; HEIDEMEYER, P.; BASTIAN, M.; STOYANOV, O.; STAROSTINA, I.: „Surface treatment with ultraviolet laser for adhesive bonding of polymeric materials“. *The Journal of Adhesion* 93(3) (2017), S. 204–215.
- [Kre+14] KRELING, S.; BLASS, D.; FISCHER, F.; DILGER, K.: „Klebvorbereitung von FVK durch Unterdruckstrahlen. Sauber und prozesssicher“. *Leichtbautechnologien im Automobilbau* (2014), S. 101–108.
- [Kre+13] KRELING, S.; BLASS, D.; FISCHER, F.; DILGER, K.: „Sauber und prozesssicher.“ *Adhäsion, Kleben & Dichten*(3) (2013), S. 24–29.
- [Kru+95] KRUSE, A.; KRÜGER, G.; BAALMANN, A.; HENNEMANN, O.-D.: „Surface pretreatment of plastics for adhesive bonding“. *Journal of Adhesion Science and Technology*(12) (1995), S. 1611–1621.
- [Krü16a] KRÜSS GMBH: „Kontaktwinkelmessung“. *Seminarunterlagen* (2016).
- [Krü10] KRÜSS GMBH: „Messungen am Pendant Drop“. *Application Paper* (2010).
- [Krü16b] KRÜSS GMBH: „Oberflächenspannung“. *Seminarunterlagen* (2016).
- [KC15] KUANG, P.; CONSTANT, K.: „Increased Wettability and Surface Free Energy of Polyurethane by Ultraviolet Ozone Treatment“. *Wetting and Wettability* (2015).
- [Kun19] KUNSTSTOFFE. 2019. URL: www.kunststoffe.de (besucht am 30.01.2020).
- [Lak09] LAKE, M.: *Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung. Vorbearbeiten, Beschichten, Funktionalisieren und Kennzeichnen von Kunststoffoberflächen*. München: Hanser, 2009. ISBN: 978-3-446-41849-3.
- [Li+16] LI, X.; TORO, M.; LU, F.; ON, J.; BAILEY, A.; DEBIES, T.; MEHAN, M.; GUPTA, S. K.; TAKACS, G. A.: „Vacuum UV photo-oxidation of polystyrene“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 30(20) (2016), S. 2212–2223.
- [Lia+94] LIANOS, L.; PARRAT, D.; HOC, T. Q.; DUC, T. M.: „Secondary ion mass spectrometry time of flight and in situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of polymer surface modifications by a remote oxygen plasma treatment“. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 12(4) (1994), S. 2491–2498.
- [LY09] LIN, P.-C.; YANG, S.: „Mechanically switchable wetting on wrinkled elastomers with dual-scale roughness“. *Soft Matter* 5(5) (2009), S. 1011.
- [LIT16a] LITE GMBH: „LITE K“. *Product Data* (2016).

- [LIT16b] LITE GMBH: „LITE TK“. *Product Data* (2016).
- [Los+12] LOSKILL, P.; PUTHOFF, J.; WILKINSON, M.; MECKE, K.; JACOBS, K.; AUTUMN, K.: „Macroscale adhesion of gecko setae reflects nanoscale differences in subsurface composition“. *Journal of the Royal Society, Interface* 10(78) (2012).
- [Lüm+18] LÜMKEMANN, N.; STRICKSTROCK, M.; EICHBERGER, M.; ZYLLA, I.-M.; STAWARCZYK, B.: „Impact of air-abrasion pressure and adhesive systems on bonding parameters for polyetheretherketone dental restorations“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 80 (2018), S. 30–38.
- [MB95] MATHIESON, I.; BRADLEY, R. H.: „Effects of Ultra Violet/Ozone Oxidation on the Surface Chemistry of Polymer Films“. *Key Engineering Materials* 99 (1995), S. 185–192.
- [MB96] MATHIESON, I.; BRADLEY, R. H.: „Improved adhesion to polymers by UV/ozone surface oxidation“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 16(1) (1996), S. 29–31.
- [MMB92] MENGES, G.; MICHAELI, W.; BITTNER, M.: *Recycling von Kunststoffe*. München: Hanser, 1992.
- [Min+00] MINTON, T. K.; ZHANG, J.; GARTON, D. J.; SEALE, J. W.: „Collision-Assisted Erosion of Hydrocarbon Polymers in Atomic-Oxygen Environments“. *High Performance Polymers* 12(1) (2000), S. 27–42.
- [MBY01] MOLITOR, P.; BARRON, V.; YOUNG, T.: „Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 21(2) (2001), S. 129–136.
- [MOG89] MORRA, M.; OCCHIELLO, E.; GARBASSI, F.: „Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated poly(tetrafluoroethylene)“. *Langmuir* 5(3) (1989), S. 872–876.
- [MJT86] MOSS, S. J.; JOLLY, A. M.; TIGHE, B. J.: „Plasma oxidation of polymers“. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 6(4) (1986), S. 401–416.
- [MR09] MÜLLER, B.; RATH, W.: *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen. Das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis*. 2., erw. und überarb. Aufl. Farbe- und Lack-Edition. Hannover: Vincentz Network, 2009. ISBN: 3-86630-862-0.
- [MG07] MÜLLER, G.; GROTH, C.: *FEM für Praktiker*. 8. Aufl. Bd. 23. Edition expertsoft. Renningen: Expert-Verl., 2007. ISBN: 9783816926856.
- [MW19] MUNZ, C.-D.; WESTERMANN, T.: *Numerische Behandlung gewöhnlicher und partieller Differenzialgleichungen. Ein anwendungsorientiertes Lehrbuch für Ingenieure*. 4. Aufl. 2019. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019. ISBN: 978-3-662-55886-7.
- [Nei04] NEITZEL, M., Hrsg.: *Handbuch der Verbundwerkstoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*. 1. Aufl. München: Hanser, 2004. ISBN: 3-446-22041-0.

- [Nen06] NENTWIG, J.: *Kunststoff-Folien. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*. 3. Aufl. München: Hanser, 2006. ISBN: 3-446-40390-6.
- [NS96] NEUMANN, A. W.; SPELT, J. K.: *Applied Surface Thermodynamics*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.
- [Nik05] NIKOLOVA, D.: „Charakterisierung und Modifikation der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund“. Halle: Halle: Martin-Luther-Universität, 2005.
- [NK32] NORRISH, R. G. W.; KIRKBRIDE, F. W.: „Primary photochemical processes. Part I. The decomposition of formaldehyde“. *Journal of the Chemical Society* (1932), S. 1518.
- [Occ+92] OCCHIELLO, E.; MORRA, M.; GUERRINI, G. L.; GARBASSI, F.: „Adhesion properties of plasma-treated carbon/PEEK composites“. *Composites* 23(3) (1992), S. 193–200.
- [Our+11] OURAHMOUNE, R.; SALVIA, M.; MATHIA, T. G.; BERETHEL, B.: „Effect of Sandblasting Substrate Treatment on Single Lap Shear Strength of Adhesively Bonded PEEK and Its Composites“. *The 19th International Conference on Composite Materials* (2011).
- [OW69] OWENS, D. K.; WENDT, R. C.: „Estimation of the surface free energy of polymers“. *Journal of Applied Polymer Science* 13(8) (1969), S. 1741–1747.
- [Oxf13] OXFORD INSTRUMENTS ASYLUM RESEARCH: „AC240TS-R3 – User Guide 3. Version 13, Revision A-1714“. *Application Guide* (2013).
- [Oxf14] OXFORD OXFORD INSTRUMENTS ASYLUM RESEARCH: „Application Note 25“. *Application Note* (2014).
- [Paw06] PAWLEY, J. B.: *Handbook of biological confocal microscopy*. 3. Aufl. New York: Springer, 2006. ISBN: 0-38-725921-X.
- [Paw+92] PAWSON, D. J.; AMEEN, A. P.; SHORT, R. D.; DENISON, P.; JONES, F. R.: „An investigation of the surface chemistry of poly(ether etherketone). I. The effect of oxygen plasma treatment on surface structure“. *Surface and Interface Analysis* 18(1) (1992), S. 13–22.
- [Pie02] PIEPER, G.: „Vorrichtung, insbesondere Werkstatt- und/oder Hobbysystem zum Bearbeiten, insbesondere Vakuumsaugstrahlen, von Flächen.“ (2002).
- [Pla03] PLATT, D. K.: *Engineering and high performance plastics market report. A Rapra market report*. Shawbury: Rapra Technology, 2003. ISBN: 1859573800.
- [Pre16] PREMIUM AIROTEC GMBH: *Thermoplasttage 2016 - Fokus Luffahrt*. Unter Mitarb. von CCEV. Donauwörth: Airbus Helicopters GmbH, 2016.
- [Rab71] RABEL, W.: „Einige Aspekte der benetzungstheorie und ihre Anwendungen auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren“. *Farb und Lack* 77(10) (1971), S. 997–1005.

- [Ras12] RASCHE, M.: *Praxishandbuch Klebtechnik*. München: Carl Hanser Verlag, 2012. ISBN: 978-3-446-42402-9.
- [RPB10] RAUSCHER, H.; PERUCCA, M.; BUYLE, G., Hrsg.: *Plasma technology for hyper-functional surfaces. Food, biomedical and textile applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. ISBN: 978-3-527-32654-9.
- [RS82] ROSE, J. B.; STANILAND, P. A.: „Thermoplastic aromatic polyetherketones“. US 4320224A (USA). 1982.
- [Rot+95] ROTEL, M.; ZAHAVI, J.; BUCHMAN, A.; DODIUK, H.: „Preadhesion Laser Surface Treatment of Carbon Fiber Reinforced PEEK Composite“. *The Journal of Adhesion* 55(1-2) (1995), S. 77–97.
- [Rub02] RUBAHN, H.-G.: *Nanophysik und Nanotechnologie*. Vieweg+Teubner Verlag, 2002. ISBN: 3-51-900331-7.
- [Rud12] RUDAKOWSKI, S.: „XERADEX VUV - Osram“. *13th Workshop ak-adp* (2012).
- [Sab17] SABIC: „ULTEM 1000 PEI“. *Product Data* (2017).
- [Sch15] SCHÄFER, J.: „Oberflächenvorbehandlung von kohlenstofffaserverstärktem Polyamid 6 für das strukturelle Kleben im modernen Automobilbau“. Institut für Werkstoffkunde. Dissertation. München: Universität der Bundeswehr, 2015.
- [Sch+15] SCHMID FUERTES, T. A.; KRUSE, T.; KÖRWIEN, T.; GEISTBECK, M.: „Bonding of CFRP primary aerospace structures – discussion of the certification boundary conditions and related technology fields addressing the needs for development“. *Composite Interfaces* 22(8) (2015), S. 795–808.
- [Sch19] SCHNEIDER, B.: „Einfluss des Oberflächenvorbehandlungsverfahrens auf die Alterungsbeständigkeit von strukturellen CFK-Klebungen“. Institut für Werkstoffkunde. Dissertation. München: Universität der Bundeswehr, 2019.
- [Sch07] SCHÜRMAN, H.: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. 2. Aufl. VDI-Buch. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. ISBN: 978-3-540-72190-1.
- [SSB17] SHI, H.; SINKE, J.; BENEDICTUS, R.: „Surface modification of PEEK by UV irradiation for direct co-curing with carbon fibre reinforced epoxy prepregs“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 73 (2017), S. 51–57.
- [Shi+11] SHINOHARA, H.; KASAHARA, T.; SHOJI, S.; MIZUNO, J.: „Studies on low temperature direct bonding of VUV/O₃, VUV and O₂ plasma pretreated polymethylmethacrylate“. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21(8) (2011).
- [SMS11] SHINOHARA, H.; MIZUNO, J.; SHOJI, S.: „Studies on low-temperature direct bonding of VUV, VUV/O₃ and O₂ plasma pretreated cyclo-olefin polymer“. *Sensors and Actuators A: Physical* 165(1) (2011), S. 124–131.
- [Sol11] SOLVAY: „Adjedium Film - Radel-A200 PES“. *Product Data* (2011).
- [Ste03] STEEN, W. M.: *Laser material processing*. 3. Aufl. London: Springer, 2003. ISBN: 1-85-233698-6.

- [Str+03] STROBEL, M.; JONES, V.; LYONS, C. S.; ULSH, M.; KUSHNER, M. J.; DORAI, R.; BRANCH, M. C.: „A comparison of Corona-treated and Flame-Treated Polypropylene Films“. *Plasmas and Polymers* 8(1) (2003), S. 61–95.
- [Str+92] STROBEL, M.; LYONS, C. S.; STROBEL, J. M.; KAPAUN, R. S.: „Analysis of air-corona-treated polypropylene and poly(ethylene terephthalate) films by contact-angle measurements and X-ray photoelectron spectroscopy“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 6(4) (1992), S. 429–443.
- [Str11] STROTH, U.: *Plasmaphysik. Phänomene, Grundlagen, Anwendungen*. 1. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2011. ISBN: 978-3-8348-1615-3.
- [Tas18] TASCAN GMBH: *Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)*. 2018. URL: www.tascon.eu/media/de/Praxis/Analysetechniken/ (besucht am 30.01.2020).
- [THG19] THÄSLER, T.; HOLTMANNSPÖTTER, J.; GUDLADT, H.-J.: „Monitoring the fatigue crack growth behavior of composite joints using in situ 2D-digital image correlation“. *The Journal of Adhesion* 95(5-7) (2019), S. 595–613.
- [TM13] THOMAS, M.; MITTAL, K. L.: *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2013. ISBN: 9781118747308.
- [Voj63] VOJUTSKIJ, S. S.: *Autohesion and adhesion of high polymers*. New York: Polymer Reviews, 1963.
- [Vol38] VOLKERSEN, O.: „Die Nietkraftverteilung in zugbeanspruchten Nietverbindungen mit konstanten Laschenquerschnitten“. *Luftfahrtforschung* 15(1/2) (1938), S. 41–47.
- [Wal+95] WALZAK, M. J.; FLYNN, S.; FOERCH, R.; HILL, J. M.; KARBASHEWSKI, E.; LIN, A.; STROBEL, M.: „UV and ozone treatment of polypropylene and poly(ethylene terephthalate)“. *Journal of Adhesion Science and Technology* 9(9) (1995), S. 1229–1248.
- [Wan09] WANG, Z.: *Comprehensive organic name reactions and reagents*. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2009. ISBN: 978-0-47-170450-8.
- [Wei+12] WEI, X.; ZHAO, B.; LI, X.-M.; WANG, Z.; HE, B.-Q.; HE, T.; JIANG, B.: „CF₄ plasma surface modification of asymmetric hydrophilic polyethersulfone membranes for direct contact membrane distillation“. *Journal of Membrane Science* 407-408 (2012), S. 164–175.
- [Wen36] WENZEL, R. N.: „Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water“. *Industrial & Engineering Chemistry* 28(8) (1936), S. 988–994.
- [WRH11] WETZEL, M.; RIECK, T.; HOLTMANNSPÖTTER, J.: „Nachweis und Einfluss haftungsmindernder Substanzen“. *adhäsion KLEBEN & DICHTEN* 55(5) (2011).
- [WG13] WIDMAYER, S.; GÖTZE, C.: „Verfahren zum Herstellen von Kunststoff-Formteilen“. DE102011117338A1 (Deutschland). 2013.
- [Wie00] WIEDEMANN, P.: „Stoffliches Recycling“. *Kunststoffe* 90 (2000), S. 65–70.

- [Wie12] WIESENDANGER, R.: *Scanning probe microscopy and spectroscopy. Methods and applications*. Cambridge University Press, 2012. ISBN: 9780521428477.
- [Wil+10] WILHELM, S.; GRÖBLER, B.; GLUCH, M.; HEINZ, H.: „Die konfokale Laser Scanning Mikroskopie“. (2010).
- [Wil+15] WILSON, A.; JONES, I.; SALAMAT-ZADEH, F.; WATTS, J. F.: „Laser surface modification of poly(etheretherketone) to enhance surface free energy, wettability and adhesion“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 62 (2015), S. 69–77.
- [YC09] YENDALL, K. A.; CRITCHLOW, G. W.: „Novel methods, incorporating pre- and post-anodising steps, for the replacement of the Bengough–Stuart chromic acid anodising process in structural bonding applications“. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29(5) (2009), S. 503–508.
- [You05] YOUNG, T.: „III. An essay on the cohesion of fluids“. *Philisophical Transactions of the Royal Society* 95 (1805), S. 65–87.
- [Zal+10] ZALDIVAR, R. J.; NOKES, J.; STECKEL, G. L.; KIM, H. I.; MORGAN, B. A.: „The Effect of Atmospheric Plasma Treatment on the Chemistry, Morphology and Resultant Bonding Behavior of a Pan-Based Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composite“. *Journal of Composite Materials* 44(2) (2010), S. 137–156.
- [Zei07] ZEISS SMT - NANO TECHNOLOGY SYSTEMS DIVISION: „ULTRA plus Field Emission Scanning Electron Microscope with integral charge compensator and embedded EsB and AsB detection“. *Product Specification* (2007).
- [Zho+14] ZHOU, L.; QIAN, Y.; ZHU, Y.; LIU, H.; GAN, K.; GUO, J.: „The effect of different surface treatments on the bond strength of PEEK composite materials“. *Dental materials* 30(8) (2014), S. 9–15.
- [Zim+19] ZIMMER, F.; HOLTMANNSPÖTTER, J.; HOFMANN, T.; GUDLADT, H.-J.: *Adhesion on Polymer Surfaces with Nanometer-Scale-Topography. Macroscopic and Microscopic Measurement*. Unter Mitarb. von ADHESION SOCIETY. Hilton Head, SC, USA: 42nd Annual Meeting of the Adhesion Society, 19. Feb. 2019.
- [Zis63] ZISMAN, W. A.: „Influence of Consitution on Adhesion“. *Industrial & Engineering Chemistry* 55(10) (1963), S. 18–38.

A

Anhang

A.1. FE Rechnung zur Kopfzugprobe

Das Grundprinzip der Finite-Elemente-Methode (FEM) besteht in der Beschreibung eines Kontinuums (beliebig komplexe Geometrie) durch eine begrenzte Anzahl einzelner Elemente. Je nach Anwendungsfall der FEM besitzen die Elemente unterschiedliche Eigenschaften, welche durch Differentialgleichungen (DGL) mathematisch beschreibbar sind. In der Festkörpermechanik sind diese durch DGL beschreibbaren, charakteristischen Größen beispielsweise die Verschiebung einzelner Knoten an den Eckpunkten der Elemente. Aus den Verschiebungsfunktionen lassen sich dann weitere Größen wie Spannungen und Dehnungen ableiten. Für jedes Einzelement wird die Lösung der DGL numerisch approximiert. Dabei werden Ansatzfunktionen aufgestellt, welche auf jeweils ein Element begrenzt sind und an den Rändern der Elemente stetig ineinander übergehen. Die Näherungslösung der Differentialgleichung für das gesamte Modell lässt sich somit aus der Summe aller Teillösungen bilden. [MG07; Geb18]

Die räumliche und zeitliche Unterteilung des Rechengebiets wird Diskretisierung genannt. Die räumliche Diskretisierung, welche auch als Vernetzung bezeichnet wird, ist die Unterteilung des Körpers in einzelne Elemente. Die einzelnen Elemente sind dabei materialgebunden und die Knoten werden durch die von außen wirkenden Kräfte verschoben (lagrangeschen Betrachtungsweise). Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der berechneten Größen in der FEM hängen maßgeblich von der Qualität der Bauteilvernetzung ab. Generell gilt, dass mit einer feineren Vernetzung, genauere Ergebnisse berechnet werden. Damit steigt jedoch auch der Rechenaufwand [Geb18]. Die Genauigkeit lässt sich jedoch durch immer kleiner werdende Elemente nicht beliebig steigern. Ab einem bestimmten Punkt werden die Rundungsfehler größer als die Verfahrensfehler [MW19].

Die Verformung eines Elements kann durch die Verschiebungen u der Knoten des Elements bestimmt werden. Die Verschiebung lässt sich aus der Grundgleichung der Statik ermitteln. Dabei ist F die wirkende Kraft und K die Elementsteifigkeit:

$$K = u \cdot F \tag{A.1}$$

Im dreidimensionalen Fall ergeben sich damit drei unbekannte Verschiebungsgrößen für jeden Knoten. Dieses Gleichungssystem kann nun direkt gelöst oder numerisch approximiert werden. Aus den so berechneten Verschiebungen werden die Spannungen durch Materialgesetze abge-

leitet. Das Lösen des Gleichungssystems in einem Schritt ist jedoch nur im Falle einer linearen Analyse möglich. [Geb18]

Nichtlineares Verhalten kann aufgrund der Geometrie, des Materialverhaltens (Plastizität) oder der Struktur vorhanden sein. Um eine nichtlineare Analyse zu lösen, stehen zwei verschiedenen Vorgehensweisen zur Verfügung: die implizite und die explizite Zeitintegration. Bei beiden Verfahren müssen zunächst die Modellgeometrie, das Materialmodell sowie die Anfangs- und Randbedingungen vorliegen, um die Matrizen des Gleichungssystems zum Startzeitpunkt zu bilden.

Für die implizite Lösung lautet die Grundgleichung der Statik für den Zeitpunkt t_{n+1} :

$$K_{n+1} \cdot u_{n+1} = F_{n+1} \quad (\text{A.2})$$

Zur Berechnung der Steifigkeitsmatrix K_{n+1} und der Verschiebung u_{n+1} des neuen Zeitschritts wird die Gleichung A.2 in n Iterationen, durch die aktualisierten Steifigkeitswerte gelöst, bis die Änderung der Lösung unter einen Grenzwert (Konvergenzkriterium) fällt. Beim expliziten Verfahren wird die Steifigkeitsmatrix des vorherigen Zeitschritts verwendet und auf den neuen Zeitschritt t_{n+1} extrapoliert. Generell gilt für die implizite Lösung, dass große Zeitschritte verwendet werden können, die Berechnungen für einen Zeitschritt durch die Konvergenzkontrolle jedoch sehr aufwendig sind. Bei der Analyse von nichtlinearen Problemen mit großen Änderungen zwischen einem Zeitschritt, wie z. B. Materialversagen, sind viele Iterationen notwendig. [Geb18]

Da im Rahmen dieser Arbeit nur der Spannungsverlauf innerhalb der Klebschicht der Kopfzugprobe ohne Materialversagen von Interesse ist, wurde der implizite Lösungsansatz gewählt.

A.2. Modellerstellung

Materialmodell

Die statisch-mechanische FE Analyse (implizit) wurde in ANSYS 2019 R1 für eine, wie in dieser Arbeit verwendeten teilkristallinen PEEK Kopfzugprobe durchgeführt. Die Materialdaten wurden für den Klebstoff sowie von der PEEK Folie aus Zugversuchen (DIN EN ISO 527) gewonnen. Im Kopfzugversuch wird die Folie allerdings quer belastet und entspricht somit nur bedingt dem Materialverhalten einer klassischen Zugprüfung. Diese Annahme muss also in der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden. Die Materialdaten des Aluminiumstempels sowie des Aluminiumaufdopplers wurden aus der Materialdatenbank von ANSYS entnommen. Während für den EP Klebstoff ein linear-elastisches Materialverhalten verwendet werden konnte, wurde aufgrund der hohen Bruchdehnung für PEEK ein quasi-lineares Verhalten angesetzt. Der für PEEK im klassischen Zugversuch typische Spannungsabfall nach Erreichen der Zugfestigkeit kann bei einer statisch-mechanischen Analyse nicht in ANSYS implementiert werden.

Daher wurde das Spannungs-Dehnungs-Verhalten wie in Abbildung A.1 dargestellt, entsprechend vereinfacht. In Tabelle A.1 sind die verwendeten Materialdaten zusammengefasst.

Tabelle A.1.: Mechanische Materialkennwerte verwendeter Materialien. *ausgehärteter Klebstoff, Daten von [Sch19].

	E-Modul [MPa]	Querkontraktion [-]	σ_{Zug} [MPa]	$\epsilon_{Verfestigung}$ [%]	ϵ_{Bruch} [%]
PEEK tk	3680	0,33	90	100	120
EP Klebstoff*	4395,5	0,32	60,4	-	1,37
Aluminiumlegierung	71000	0,33	3100	-	-

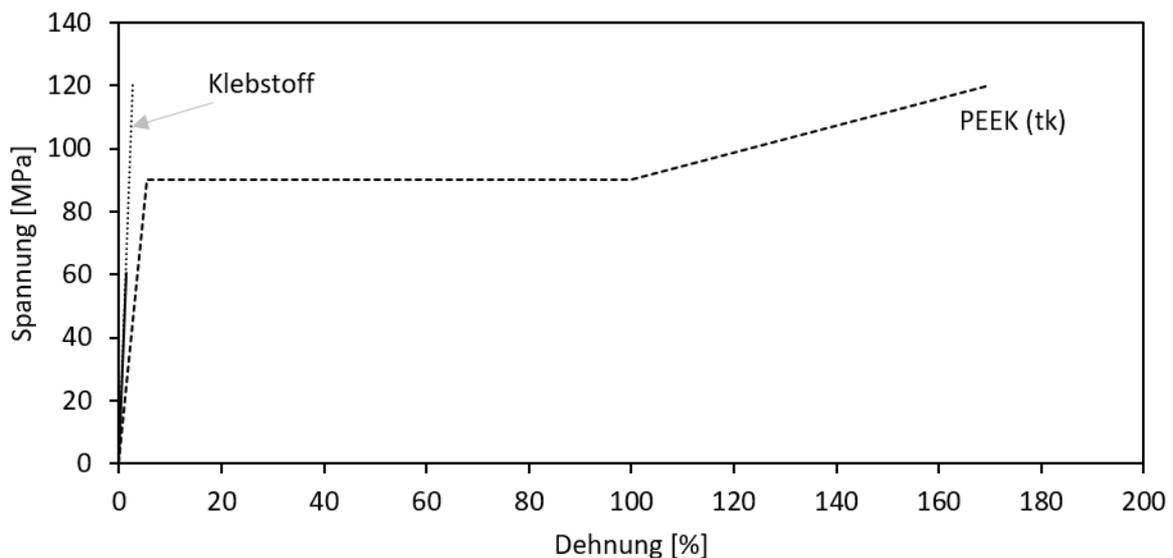


Abbildung A.1.: Vereinfachtes Spannungs-Dehnungsverhalten des aushärteten EP Klebstoffes und einer teilkristallinen PEEK Folie unter Zugbelastung.

Modellerstellung

Das FE Modell wurde identisch der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probekörper aufgebaut. Zur Verkürzung der Rechenzeit, wurde die Rotationssymmetrie des Probekörpers ausgenutzt und zwei Symmetrieebenen (Z-X; Z-Y) eingefügt. Das doppelt-symmetrische Modell ist in Abbildung A.2 dargestellt. Die Dicken der einzelnen Komponenten wurden aus Querschliffen von Proben entnommen und sind in Tabelle A.2 angegeben.

Tabelle A.2.: Geometrie und Materialzuweisung der einzelnen Modellkomponenten.

Bauteil	Dicke d [mm]	Durchmesser D [mm]	Material
Aufdoppler	5	20	Aluminium
Klebstoff (Aufdoppler zu Folie)	0,35	20	EP Klebstoff
Folie	0,25	20	PEEK (tk)
Klebstoff (Folie zu Stempel)	0,1	10	EP Klebstoff
Stempel	3	10	Aluminium

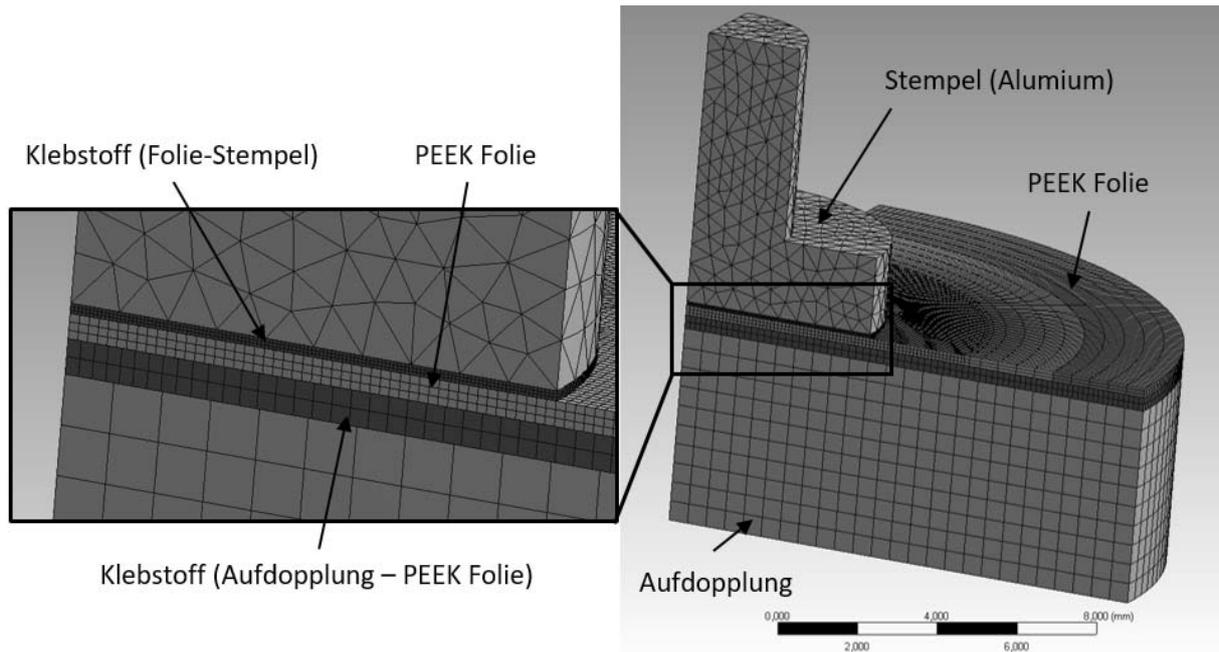


Abbildung A.2.: Doppelt-symmetrisches 3D Modell mit Vernetzung.

In Abbildung A.2 ist zusätzlich die Vernetzung des Modells dargestellt. Die globale, kleinste Elementgröße beträgt 0,5 mm um den Rechenaufwand der weniger relevanten Bereiche wie außerhalb des Klebgebietes, des Stempels oder des Aufdopplers zu verkleinern. Die zur Auswertung relevanten Bereiche, wie die Klebschichten und die PEEK Folie sind dagegen feiner vernetzt. Damit die Klebschicht von Folie zu Stempel mit mindestens drei Elementen in der Dicke vernetzt ist, wurde hier eine Elementgröße von 0,04 mm festgelegt. Für die Klebschicht von Folie zu Aufdoppler wurde eine Elementgröße von 0,15 mm (drei Elemente in der Dicke) und für die PEEK Folie von 0,1 mm (drei Elemente in der Dicke) gewählt.

Somit ergab sich für das zweifach-symmetrische Modell eine Gesamtanzahl von 77.518 Elementen und 382.883 Knoten. Die Rechenzeit betrug dann ca. 20 min.

Das Modell wurde über die entsprechende Fläche der Stützhülse flächig gelagert. Dabei wurde die Bewegung in z-Richtung unterbunden, in x- und y-Richtung dagegen frei zugelassen (vgl. Abbildung A.3). Die Kraft wurde ebenfalls flächig an der oberen Stirnfläche am Ende des Stem-

pels eingeleitet. Hier war die Verschiebung in x- und y-Richtung unterbunden und in z-Richtung frei zugelassen.

Zur Auswertung der Spannungsverteilung mittig innerhalb der Klebschicht ($z=50\ \mu\text{m}$) wurde ein Pfad (vgl. Abbildung A.4) mittig in das 3D Modell gelegt, um den Einfluss möglicher Randeffekte zu vermeiden. Die Auswertung entlang dieses Pfades erfolgte anhand von 100 diskreten Punkten.

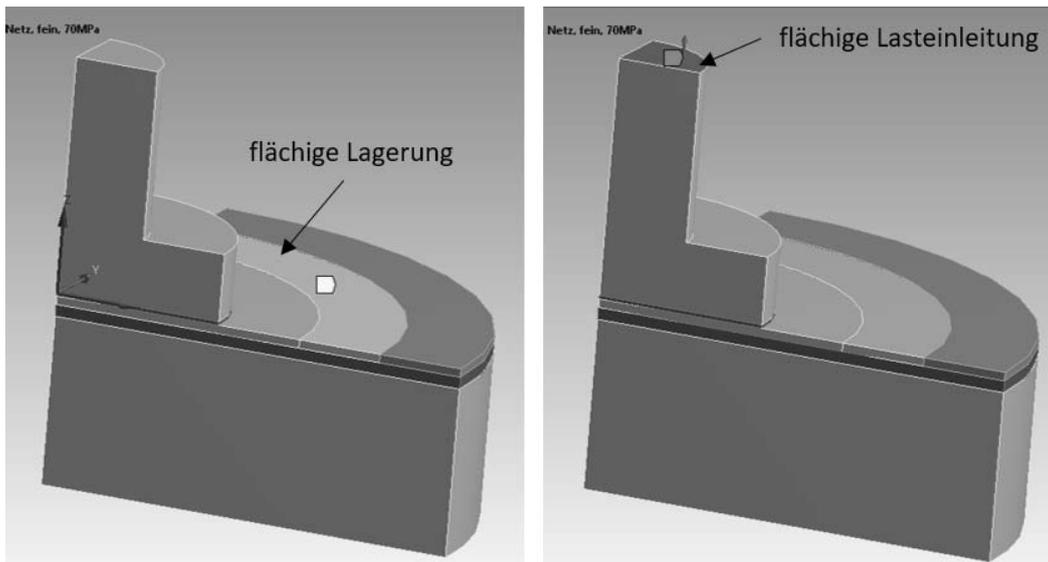


Abbildung A.3.: 3D Modell mit Lagerbedingungen und Krafteinleitung.

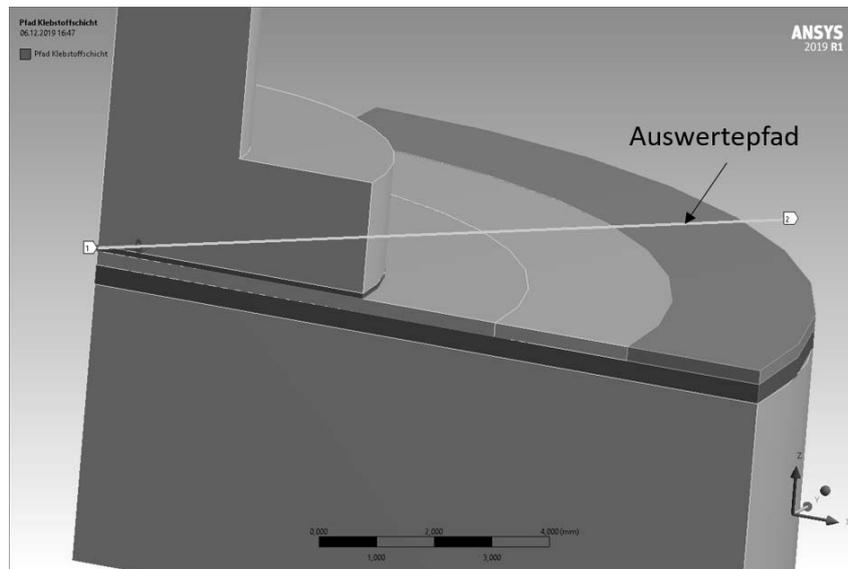


Abbildung A.4.: Position des Pfades zur Auswertung von Spannungen und Dehnungen innerhalb der Klebschicht.