

FORSCHUNGSBERICHT

# Einsatz von Laser-Hyperspectral-Imaging zur Überwachung von Oberflächenvorbehandlung an Kunststoffen

Hyperspektral-Imaging in der OF-Vorbehandlung

Linda Mittelberg, Michael Heilig, Julia Klein, Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein,  
Martin Bastian

# SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

## **Danksagung**

Das Vorhaben 21669 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Wir bedanken uns bei allen Teilnehmern des Projektbegleitenden Ausschusses sowie allen Unterstützern des Projekts und den beteiligten Mitarbeitern

## **Kurzfassung**

Die Güte der Vorbehandlung von Oberflächen (OF) hat maßgeblichen Einfluss auf nachfolgende Prozesse wie z. B. das Verkleben, Bedrucken, Lackieren, Laminieren bzw. Beschichten von Bauteilen. Die zur Charakterisierung der aktivierten OF oftmals eingesetzten Methoden, wie etwa Röntgenphotoelektronenspektroskopie oder Kontaktwinkelmessung, sind entweder nicht zerstörungsfrei, kontaminieren die OF oder werden industriell aus Kosten- und Zeitgründen nur im Schadensfall angewendet.

Im Forschungsvorhaben wurde die innovative laserangeregte hyperspektrale Bildgebung (Laser-HSI) zur zerstörungs- und kontaminationsfreien Kontrolle der OF-Vorbehandlung nach den Behandlungsprozessen eingesetzt. Die HSI stellt eine Kombination der digitalen Bildgebung und der Spektroskopie dar. Durch die Verwendung eines Lasers kann bei vielen Kunststoffen eine Fluoreszenz angeregt werden, die mit einer geeigneten HSI-Kamera detektiert und zur Qualitätssicherung der OF-Vorbehandlung bei Kunststoffen genutzt werden kann.

Als Materialien kamen Platten aus Polypropylen (PP) und Polycarbonat/Acrylnitrilbutadienstyrol (PC/ABS) zum Einsatz, welche mittels Atmosphärendruckplasma (ADP), Niederdruckplasma (NDP) mit drei unterschiedlichen Gasen (Sauerstoff, Stickstoff, Luft) sowie Beflammen vorbehandelt wurden. Die unterschiedlich vorbehandelten Prüfplatten wurden mittels Laser-HSI untersucht und die verschiedenen Vorbehandlungszustände versucht zu klassifizieren. Als Referenzmessungen für die Güte der Vorbehandlung wurden Kontaktwinkelmessungen und Klebversuche durchgeführt.

Insbesondere bei PP war die Klassifizierung der unterschiedlichen Vorbehandlungszustände sehr gut möglich. Zudem konnte gezeigt werden, dass der Einsatz der Laser-HSI für die prozessnahe, zerstörungsfreie Prüfung der von Oberflächenvorbehandlungen geeignet ist.

## **Abstract**

The quality of the pre-treatment of surfaces has a significant influence on subsequent processes such as bonding, printing, painting, laminating, or coating of components. The methods often used to characterize the activated surface, such as X-ray photoelectron spectroscopy or contact angle measurement, are either destructive, contaminate the surface or are only used industrially in the event of damage for reasons of cost and time.

In the research project, innovative laser-excited hyperspectral imaging (Laser-HSI) was used for non-destructive and contamination-free control of the surface pre-treatment after the treatment processes. HSI is a combination of digital imaging and spectroscopy. By using a laser, fluorescence can be excited in many plastics, which can be detected with a suitable HSI camera and used for quality assurance of the surface pre-treatment of plastics.

The materials used were polypropylene (PP) and Polycarbonate/Acrylonitrile Butadiene Styrene (PC/ABS) sheets, which were pre-treated using atmospheric-pressure plasma, low-pressure plasma with three different gases (oxygen, nitrogen, air) and flame treatment. The differently pre-treated test plates were examined using Laser-HSI and an attempt was made to classify the different states of pre-treatment. Contact angle measurements and adhesion tests were carried out as reference measurements for the quality of the pre-treatment.

It was possible to classify the different pre-treatment states very well, particularly in the case of PP. It was also shown that the use of Laser-HSI is suitable for process-related, non-destructive testing of surface pre-treatments.

---

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>Projektsteckbrief.....</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>6</b>
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben.....	6
1.2 Zielsetzung.....	8
<b>2 Stand der Technik.....</b>	<b>9</b>
2.1 OF-Vorbehandlungsmethoden und Charakterisierung der OF von Kunststoffen.....	9
2.1.1 Vorbehandlungsmethoden.....	9
2.1.2 Charakterisierung der OF-Vorbehandlung.....	11
2.1.3 Hyperspektrale Bildgebung.....	14
2.1.4 Laser-HSI .....	14
2.1.5 Multivariate Datenanalyse.....	16
<b>3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels .....</b>	<b>17</b>
<b>4 Durchgeführte Arbeiten.....</b>	<b>18</b>
4.1 Materialauswahl und Probekörperherstellung .....	18
4.1.1 Herstellung geeigneter Probekörper.....	18
4.2 Oberflächenvorbehandlungen.....	18
4.2.1 Niederdruckplasma (NDP).....	18
4.2.2 Atmosphärendruckplasma (ADP) .....	19
4.2.3 Beflammen .....	20
4.3 Referenzmessungen .....	21
4.3.1 Kontaktwinkelmessung .....	21
4.3.2 Kleben und Festigkeitsprüfungen.....	22
4.4 HSI-Messungen .....	24
4.4.1 Referenzierung .....	25
4.4.2 Datenauswertung .....	28
<b>5 Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>30</b>
5.1 PP.....	30
5.1.1 Atmosphärendruckplasmabehandlung .....	30
5.1.2 Niederdruckplasma.....	35
5.1.3 Beflammen .....	39
5.2 PC/ABS.....	41
5.2.1 Atmosphärendruckplasma .....	41
5.2.2 Niederdruckplasma.....	43

---

5.2.3	Beflammen.....	50
5.3	Verunreinigungen.....	50
5.4	Einfluss von Farbe und Struktur.....	51
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>52</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>54</b>

**Abkürzungsverzeichnis**

HSI	hyperspektrale Bildgebung (engl.: hyperspectral imaging)
OF	Oberfläche
OFE	Oberflächenenergie
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy)
ToF SIMS	Flugzeitsekundärionenmassenspektrometer (engl.: time-of-flight secondary ion mass spectrometer)
LEIS	Niederenergetische Ionenstreuungsspektroskopie (engl.: low energy ion scattering)
VNIR	sichtbar-Nahinfrarot (engl. Visible (V) near-infrared (NIR))
ADP	Atmosphärendruckplasma
NDP	Niederdruckplasma
PP	Polypropylen
PC/ABS	Blend aus Polycarbonat und Acrylnitrilbutadienstyrol
CAT	Zentrifugal-Haftprüfung (engl.: centrifugal adhesion test)
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl.: principal component analysis)

## Projektsteckbrief

Im Projekt OF-HSI wurde untersucht, ob sich die zerstörungsfreie und berührungslose Laser-HSI zur Überwachung der Oberflächenaktivierung von Kunststoffen eignet. Hierfür wurde ein Messsystem bestehend aus einem grünen Laser, einer VNIR-Hyperspektralkamera und einem verfahrbaren Tisch eingesetzt, um vorbehandelte Proben flächig zu untersuchen. Die aufgenommenen Daten wurden dann klassifiziert, um die verschiedenen Vorbehandlungszustände zu identifizieren.

Als Vorbehandlungsmethoden wurden Atmosphärendruckplasma, Niederdruckplasma und Beflammen ausgewählt. Die untersuchten Materialien waren PP und PC/ABS. Als Referenzmethoden kamen Kontaktwinkelmessungen, CAT-Test und Zugscherversuche zum Einsatz.

Die Klassifizierung der unterschiedlichen Vorbehandlungszustände mittels Laser-HSI war insgesamt erfolgreich. Verbesserungspotential besteht in der Referenzierung des Lasers.

AiF/IGF-Projekt *Projektnummer*: 21669 N

Einsatz von Laser-Hyperspektral-Imaging zur Überwachung von Oberflächenvorbehandlung an Kunststoffen – OF-HSI

Dauer: 01.03.2021 – 29.02.2024

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

- Arcotec GmbH
- Inno-spec GmbH
- Gigahertz Optik GmbH
- LuxFlux GmbH
- DST Dräxlmaier Systemtechnik GmbH
- DELO Industrie Klebstoffe GmbH & Co. KG
- Plasmatrete GmbH
- Coherent Shared Services B. V.
- SITA Messtechnik GmbH
- KLEBTECHNIK Dr. Hartwig Lohse e. K.
- PPG Wörwag Coatings GmbH & Co. KG
- Robert Bosch GmbH
- KLEIBERIT/Klebsysteme M. G. Becker GmbH & Co. KG
- Nitto Advanced Film Gronau GmbH
- FPT Robotik GmbH & Co. KG
- Brose Fahrzeugteile SE & Co. KG
- SMR Automotive Beteiligungen Deutschland GmbH
- Datamodul AG
- Koenig & Bauer Industrial GmbH
- Dr. Schneider Kunststoffwerke GmbH
- Erichsen GmbH & Co. KG
- Fa. Freudenberg New Technologies SE & Co. KG
- iKTZ – innovative Klebtechnik Zimmermann GmbH

- 
- Polytec GmbH
  - Renolit SE
  - Sika Deutschland GmbH Kleb- und Dichtstoffe Industrie
  - Konica Minolta Sensing Europe B. V.
  - REHAU Automotive SE & Co. KG
  - Panacol-Elosol GmbH
  - Innowep GmbH
  - DFO Service GmbH

## 1 Einleitung

### 1.1 Anlass für Forschungsvorhaben

Die meisten Kunststoffbauteile werden nach ihrer Herstellung veredelt und weiterverarbeitet. Zu den möglichen Veredelungen zählen Bedrucken, Laminieren, Beschichten und viele weitere Oberflächenverarbeitungsprozesse wie das Kleben. Um hierbei zufriedenstellende Ergebnisse zu erzielen, müssen vor allem niederenergetische Kunststoffoberflächen, z. B. von Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), vorbehandelt werden. Hierfür eignen sich verschiedenste Verfahren, wie Atmosphärendruck- und Niederdruck-Plasmabehandlungen, Beflammen, Corona, VUV-Bestrahlung oder Laser. Durch diese Vorbehandlung wird die Oberfläche (OF) aktiviert, d. h. durch Kettenspaltung und Einbau funktioneller Gruppen wird die Oberflächenenergie (OFE) gesteigert. Die gesteigerte OFE sorgt dafür, dass die OF besser benetzt werden kann, was eine notwendige Voraussetzung für eine hohe Adhäsion ist. Zusätzlich führt die Oberflächenaktivierung zu gesteigerten Adhäsionsfestigkeiten sowohl initial als auch im Gebrauch nach Alterung der Grenzflächen.

In nahezu allen Bereichen der herstellenden und verarbeitenden Industrie ist der Wunsch nach Messmethoden groß, welche Prozess- und Produktinformationen reproduzierbar, universell einsetzbar und zerstörungsfrei erfassen. Ein online- bzw. inlinefähiges Verfahren zur Überwachung bzw. Qualitätssicherung der Vorbehandlung und der damit verbundenen OF-Aktivierung von Kunststoffen, welches die genannten Anforderungen erfüllt, existiert jedoch bis dato nicht.

Die einfachste Überprüfung bei den verschiedenen Aktivierungsmethoden ist die Überwachung der Maschinenparameter. Allerdings werden hierbei weitere Prozessbedingungen wie z. B. Abstand der Düse zum Substrat oder Verfahrensgeschwindigkeit von Robotern nicht berücksichtigt, weswegen eine Vergleichbarkeit oftmals nicht gegeben ist. Für die Kontrolle und Überwachung der Oberflächenaktivierungen in Fertigungsprozessen kommen daher bis dato Verfahren wie Testtinten, Kontaktwinkelmessungen, Plasmaetiketten, Aerosol-Benetzungstests sowie chemische Oberflächenanalytik zum Einsatz. Verfahren, welche auf der Benetzung der Oberfläche basieren, kontaminieren während der Messung jedoch die aktivierte OF, da die Messung mit einer Testflüssigkeit arbeitet. Eine Weiterverwendung der geprüften Bauteilflächen ist dadurch nicht möglich. Weiterhin können die genannten Methoden nicht prozessnah und kontinuierlich eingesetzt werden.

Aufschluss über eine qualitative Änderung der chemischen Struktur liefert dagegen die Infrarotspektroskopie (FTIR). Allerdings hängt die Eindringtiefe und somit die Informationstiefe von dem Brechungsindex des verwendeten Kristalls und der Probe, sowie vom Einfallswinkel und der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ab und liegt üblicherweise im Bereich von mehreren Mikrometern [1]. Aus diesem Grund sind bisher nur qualitative Untersuchungen möglich.

Da die Benetzbarkeit nur von den äußersten Nanometern beeinflusst wird [2], haben sich aufgrund ihrer Informationstiefe Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, Informationstiefe 1-15 Monolagen), Time of Flight – Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS, Informationstiefe 1 Monolage) und niederenergetische Ionenstreuenspektroskopie

(LEIS, Informationstiefe 1 Atomlage) zu besonders geeigneten quantitativen Methoden in der Kunststoffanalytik entwickelt. Untersuchungen mittels XPS, ToF-SIMS oder LEIS sind allerdings sehr zeit- und kostenintensiv und werden offline im Hochvakuum durchgeführt.

Speziell Überbehandlungen und der Nachweis von niedermolekularen Zersetzungsprodukten (sogenannte Low Molecular Weight Oxidizes Materials, LMWOM) gestalten sich insgesamt schwierig, da sie die gleichen Elemente und funktionellen Gruppen wie die modifizierte Polymer-OF enthalten. Diese Überbehandlungen bzw. LMWOM können aber adhäsionsmindernd wirken, weswegen neben unzureichender OF-Behandlung auch Überbehandlungen vermieden werden sollten.

Topografisch können Überbehandlungen nicht immer mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) nachgewiesen werden [3, 4]. Zudem ist der Beginn der übermäßigen Ausbildung der LMWOM's abhängig von Kunststoff, Vorbehandlungsquelle, der verwendeten Leistung und den nachfolgenden Lagerbedingungen, weshalb eine allgemeine Angabe zur optimalen Behandlungszeit nicht möglich ist [3, 5, 6]. Eine vielversprechende Detektionsmöglichkeit von LMWOM ist das Waschen der aktivierten Proben in Lösungsmitteln wie beispielsweise destilliertem Wasser [4, 6], Methanol [7], Aceton oder 2-Propanol [8]. Dadurch verringert sich der Sauerstoffanteil in der OF. Dieser ausgewaschene Anteil kann demnach hauptsächlich den in den entsprechenden Lösemitteln löslichen polaren LMWOM's zugeordnet werden. Zudem scheint der modifizierte Aciditätsparameter nach Berger mit Klebefestigkeiten bei Niederdruckplasmabehandlungen von POM (Polyoxymethylen) und PEEK (Polyetheretherketon) zu korrelieren [9].

Darüber hinaus wird derzeit die Eignung der passiven Thermografie als berührungslose Inline-Inspektionsmethode für OF-Vorbehandlungen im Rahmen eines öffentlich geförderten Forschungsprojektes untersucht [10]. Das Verfahren zeichnet sich prinzipiell durch geringe Investitionskosten, zerstörungsfreie Prüfung sowie bildgebende flächige Prüfmöglichkeiten von Unter- und Überbehandlungen aus. Trotzdem ist die passive Thermografie auf die Prozesswärme angewiesen, weswegen eine Charakterisierung direkt inline bzw. nach der OF-Behandlung erfolgen muss.

Neben den genannten verfahrensunabhängigen Charakterisierungsmethoden existieren für einzelne Vorbehandlungsverfahren bereits QS-methoden wie beispielsweise das Inline Monitoring von ADP mittels Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), bei denen das Plasma gleichzeitig als Quelle der OF-Vorbehandlung und als Quelle für die Qualitätskontrolle genutzt wird [11]. Dieses Verfahren weist allerdings hohe Investitionskosten auf und ist oftmals auf ein Vorbehandlungsverfahren limitiert.

Zusätzlich können verschiedene Klebttests durchgeführt werden. Hierzu zählen bspw. die Zugscher-Prüfungen oder die Centrifugal Adhesion Testing (CAT) Technology. Bei beiden Prüfungen wird das vorbehandelte Bauteil geklebt und bis zum Versagen beansprucht. Anhand der Bruchflächen lässt sich die Art des Versagens feststellen. Dies erfordert einerseits erfahrenes Personal für die Beurteilung der Bauteile, andererseits ist das Verfahren nicht zerstörungsfrei und kann nur exemplarisch für die Bestimmung der Oberflächenvorbehandlung genutzt werden.

Eine universell einsetzbare und vollständig berührungslose Qualitätskontrolle für die Vorbehandlung und OF-Aktivierung von Kunststoff-OF, welche auch zeitunabhängig nach der Aktivierung eingesetzt werden kann, existiert bisher nicht.

Einen Lösungsansatz bietet hier die Laser-Hyperspektral-Bildgebung (engl.: laser hyperspectral imaging – Laser-HSI). Dieses bildgebende Verfahren nutzt einen Laser für die Fluoreszenzanregung der Oberfläche und eine Hyperspektralkamera für die pixelbasierte Detektion der Emissionsspektren. Das Verfahren erlaubt die kontinuierliche, flächendeckende Detektion der OF-Aktivierung, da sich die Fluoreszenz aufgrund der Aktivierung ändert.

## **1.2 Zielsetzung**

Ziel des Forschungsvorhabens war es die Eignung des Laser-HSI für die flächendeckende, zerstörungsfreie Beurteilung der Oberflächenvorbehandlung aufzuzeigen. Hierzu zählt einerseits die Möglichkeit die Oberflächenaktivierung durch unterschiedliche Vorbehandlungsmethoden zu detektieren. Andererseits sollten Kontaminationen, z. B. Fingerabdrücke, Staub, Entformungshilfen, mittels Laser-HSI sichtbar gemacht werden. Weiterhin war eine Überprüfung des Vorbehandlungszustands im zeitlichen Verlauf von großem Interesse, um zu ermitteln, ob ein vorbehandeltes Bauteil noch die notwendige Aktivierung der OF für den nächsten Verarbeitungsschritt aufweist. Da auch Überbehandlung ein Faktor ist, welcher sich negativ auf die Weiterverarbeitung der Oberfläche auswirkt, sollte auch untersucht werden, ob es möglich ist eine Überbehandlung zu detektieren.

Schlussendlich sollte ein Demonstrator aufgebaut werden, welcher die grundsätzliche Prozesstauglichkeit des Messsystems nachweisen sollte, um eine 100 %-Kontrolle zu ermöglichen.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 OF-Vorbehandlungsmethoden und Charakterisierung der OF von Kunststoffen

Die meisten Kunststoffe sind im Sinne der Grenzflächenterminologie als Material mit niederenergetischer OF einzustufen. Das bedeutet, dass für eine gute Adhäsion und eine optimale Benetzung für z. B. Klebungen, Aufdrucke oder Lackierungen eine Vorbehandlung der Oberfläche stattfinden muss [12–14].

#### 2.1.1 Vorbehandlungsmethoden

Es gibt diverse Vorbehandlungsmethoden, die für die Aktivierung von Kunststoff-OF eingesetzt werden können. Diese werden in mechanische, physikalische und chemische Verfahren unterschieden, welche u. a. je nach Substratgeometrie, Bahngeschwindigkeiten, Behandlungsflächen oder Investitionskosten ausgewählt werden [15]. Ausführlicher beschrieben werden nur die im Rahmen des Forschungsvorhabens eingesetzten Verfahren Niederdruckplasma (NDP), Atmosphärendruckplasma (ADP) und Beflammen. Weitere mögliche Vorbehandlungsmethoden sind Corona-Entladung, Laservorbehandlung oder nass-chemische Methoden, z. B. Ätzen.

##### 2.1.1.1 Niederdruckplasma (NDP)

Der Begriff Plasma beschreibt den Zustand, welcher entsteht, wenn einer Materie im gasförmigen Zustand so viel Energie zugeführt wird, dass ein ionisiertes Gas entsteht. Diese Energie kann beispielsweise in Form von Wärme oder elektrischer Spannung eingebracht werden. Durch die Abweichung der physikalischen Eigenschaften eines Plasmas im Vergleich zu nicht ionisiertem Gas, kann es auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet werden [16].

Bei der Behandlung mit dem Niederdruckplasma (NDP) handelt es sich um eine physikalische Oberflächenbehandlung, welche im Vakuum stattfindet. Dieses Verfahren wird genutzt, um eine Kunststoffoberfläche zum einen zu reinigen, wobei nur feine organische Verunreinigungen entfernbar sind [17]. Das Hauptziel dieses Verfahrens ist es, die Oberfläche zu aktivieren, also funktionelle Gruppen in die Kunststoffoberfläche einzubauen.

Zunächst werden die Füge-teile in die Plasmakammer gegeben, welche nach dem Verschließen evakuiert wird. Die Kammer wird während des Verfahrens kontinuierlich bei einem konstanten Druck gehalten, welcher durch definiertes Zuführen eines Prozessgases realisiert wird. Als Prozessgase können beispielsweise Luft, Stickstoff, Sauerstoff oder andere Gase und Gasmischungen verwendet werden. Anschließend wird eine Wechselspannung angelegt, wodurch das Plasma erzeugt wird. Dieses reaktive, ionisierte Gas bewirkt, im Hinblick auf die Reinigung, ein Aufbrechen der Molekülketten von beispielsweise Ölen oder Fetten. So können diese niedermolekularen Spaltprodukte verdampfen [17]. Zudem werden Kohlenstoffbindungen an der Substratoberfläche aufgebrochen, wodurch die zugeführten Gase mit den entstandenen freien Valenzen reagieren, und so funktionelle Gruppen entstehen. Durch die Verwendung von verschiedenen Gasen ist es möglich, die funktionellen Gruppen gezielt einzustellen [17].

Die Vorteile der Vorbehandlung mit NDP, im Gegensatz zu anderen Verfahren, sind zum einen, dass hier eine gute Spaltgängigkeit möglich ist. Dadurch können komplexe Geometrien und auch Schüttgut vorbehandelt werden. Zum anderen hält die Vorbehandlung länger an, da die Eindringtiefe größer ist. Das liegt an der hohen Energie des elektrischen Felds, welche wegen der geringen Wärmeentwicklung im Unterdruck erzeugt werden kann. [17]

Ein Nachteil der NDP-Behandlung ist, dass sie Inline, bei vor allem kurzen Prozesszeiten, aufgrund der aufwendigen Vakuumtechnik nur schwer einsetzbar ist [17].

#### 2.1.1.2 Atmosphärendruckplasma (ADP)

Das Atmosphärendruckplasma (ADP), ist ein plasmabasiertes Verfahren, welches im Gegensatz zum NDP nicht in einem Vakuum, sondern unter Luftdruck stattfindet. Die Ziele, die Substratoberfläche zu aktivieren und zum Teil auch zu reinigen, bleiben jedoch gleich.

Bei einer Oberflächenvorbehandlung mit ADP, wird eine Stromquelle und zwei Elektroden genutzt, welche je nach Gerät unterschiedlich angeordnet sind. Durch die Gasversorgung können neben Luft auch andere Prozessgase eingeleitet werden. Dieses Gas wird durch das Anlegen einer Hochfrequenz bei einer Spannung von 100 – 250 Volt entzündet und zum Düsenkopf geleitet. Beim Auftreffen des Plasmas auf die Substratoberfläche werden Verbindungen an der Oberfläche aufgebrochen, wodurch sich zunächst Radikale bilden. Diese können durch die Anlagerung des Prozessgases funktionelle Gruppen in die Oberfläche einbauen und es kommt es zur Aktivierung der Substratoberfläche. Hierbei ist es wichtig, darauf zu achten, dass das Substrat nicht überbehandelt wird [15, 18]. Zu dem angesprochenen Reinigungseffekt kommt es hierbei durch das Aufbrechen und Verdampfen von Molekülen und dem Einsatz von Druckluft [17].

Der große Vorteil der Vorbehandlung mit ADP ist es, dass das Verfahren in einen kontinuierlichen Prozess eingebaut werden kann. Zudem können vor allem kleinere, gerade Oberflächen schnell vorbehandelt werden [17].

Das ADP hat allerdings auch für bestimmte Substrate gewisse Nachteile. Der wichtigste ist hier, dass komplexe dreidimensionale Strukturen nur mit robotergeführten Düsen vorbehandelt werden können [17].

#### 2.1.1.3 Beflammen

Die Beflammung findet überwiegend bei großflächigen Aktivierungen insbesondere beim Lackieren Anwendung. Beim Beflammen wird ein Brenner mit konstanter Geschwindigkeit und definiertem Abstand über eine Kunststoffoberfläche geführt. Diese Brenner können unterschiedlich geformt und mit verschiedenen Brennreihen ausgestattet werden. Im Brenner wird ein Luft-Gas-Gemisch gezündet. Verwendet werden hier meist kurzkettinge Kohlenwasserstoffe wie Propan, Methan, Butan oder Acetylen [19, 20]. Die Behandlungsgeschwindigkeit muss so gewählt werden, dass an der Oberfläche nur kurzzeitig Temperaturen über 100 °C auftreten, damit es nicht zur Überbehandlung oder bei zu schneller Behandlungsgeschwindigkeit zur Unterbehandlung kommt. In Abbildung 1 sind die verschiedenen Verbrennungszonen dargestellt.

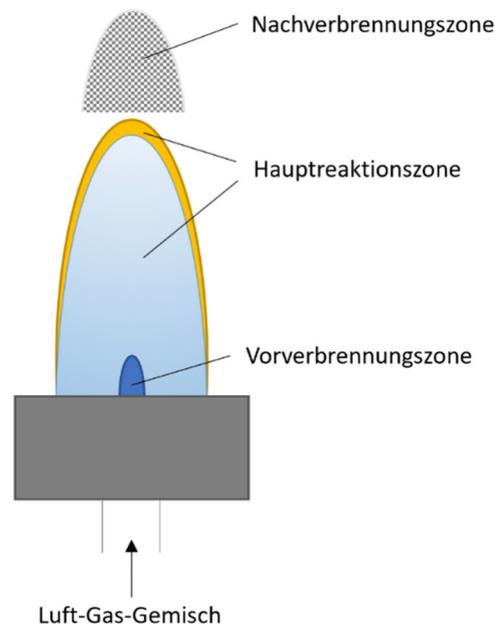


Abbildung 1: Verbrennungszonen eines laminaren Flammenprofils, in Anlehnung an [21].

Die Vorverbrennungszone zeichnet sich durch einen dunkelblauen Bereich aus und ist der kälteste Bereich der Flamme. Dieser Bereich wird auch die reduzierende Zone genannt, da hier vorwiegend Wasserstoffradikale vorliegen, die mit Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff reagieren. Für die Vorbehandlung von Kunststoffen wird allerdings die oxidierende Hauptreaktionszone genutzt, in der kurzfristige Temperaturen von bis zu 2.000 °C erreicht werden. In diesem Bereich ist der Anteil an reaktiven Sauerstoffspezies hoch, sodass bei Kontakt mit der Kunststoffoberfläche Carbonyl-, Hydroxy- und Carboxygruppen über Radikalmechanismen erzeugt werden [21–23]. In der Nachverbrennungszone werden ebenfalls noch hohe Temperaturen verzeichnet, da hier Kohlenstoffmonoxid mit Hydroxyradikalen exotherm zu Kohlenstoffdioxid reagiert. Dies geschieht hauptsächlich in diesem Bereich, da weniger Kohlenwasserstoffe vorliegen, mit dem die Hydroxyradikale ansonsten bevorzugt reagieren würden [21, 24].

### 2.1.2 Charakterisierung der OF-Vorbehandlung

Die einfachste Kontrollmöglichkeit für die Aktivierungsmethoden liegt in der Überwachung der Maschinenparameter. Hier müssen aber auch alle weiteren Umgebungsfaktoren übereinstimmen, damit eine Vergleichbarkeit gegeben ist. Da dies selten der Fall ist, werden im Folgenden die gängigen Methoden zur Charakterisierung der OF-Aktivierung von Kunststoffen beschrieben. Ein Überblick über die Charakterisierung von Oberflächenvorbehandlungen auf Kunststoffbauteilen ist in [25] gegeben.

#### 2.1.2.1 Charakterisierung auf Basis der Benetzung

Testtinten nach DIN ISO 8296 bieten eine schnelle Möglichkeit, um einen definierten OFE-Bereich zu überprüfen. Diese Tinten sind jedoch meist toxisch und können teilweise chemische Reaktionen mit der Kunststoff-OF verursachen, sodass die OF anschließend

nicht mehr nutzbar ist. Außerdem können Testtinten nicht zwischen polaren und dispersen Anteilen der OFE unterscheiden.

Die OFE von Festkörpern wird daher üblicherweise mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Die mehrteilige DIN EN ISO 19403 definiert hierbei die Rahmenbedingungen und Methoden für umfassende OF-Charakterisierungen von Feststoffen und Flüssigkeiten [26]. Hierzu kommen verschiedene Prüfflüssigkeiten oder -Gemische zum Einsatz, deren OFE bekannt ist [13, 14, 27]. Für diese relativ präzise Methode haben sich verschiedene Auswertemodelle für die statistische Kontaktwinkelmessung etabliert [28–30]. Alle Modelle sind auf die Young'sche Gleichung zurückzuführen und für Kunststoff-OF wird meist das Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) angewendet. Hierbei werden die polaren und dispersen Anteile der OFE mit mindestens zwei Prüfflüssigkeiten ermittelt [31]. Insgesamt ist die Kenntnis der polaren und dispersen Anteile der OF-Spannung von großer Bedeutung für die Bewertung der OF-Aktivierung, auch wenn sie alleine nicht immer für die Funktionalitätsvorhersage von Kunststoffen ausreicht [9].

Kontaktwinkelmessungen werden oftmals offline durchgeführt und ist als Verfahren bei abstehenden Fasern oder großen Rauheiten limitiert. Zwar wurde die Methode zu einer automatisierten, inlinefähigen Inspektionsmethode durch eine Benetzung mit Wasseraerosolen weiterentwickelt, jedoch findet auch diese Methode nicht berührungslos statt, benötigt hohe Investitionskosten [32] und führt bei rauen OF zu größeren Messungenauigkeiten wodurch sie nur bedingt anwendbar ist.

#### 2.1.2.2 Chemische und physikalische Charakterisierung

Aufschluss über eine qualitative Änderung der chemischen Struktur liefert dagegen die Infrarotspektroskopie (FTIR). Allerdings hängt die Eindringtiefe und somit die Informationstiefe von dem Brechungsindex des verwendeten Kristalls und der Probe, sowie vom Einfallswinkel und der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ab und liegt üblicherweise im Bereich von mehreren Mikrometern [1]. Aus diesem Grund sind bisher nur qualitative Untersuchungen möglich. Da die Benetzbarkeit nur von den äußersten Nanometern beeinflusst wird [2], haben sich aufgrund ihrer Informationstiefe Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, Informationstiefe 1-15 Monolagen), Time of Flight – Sekundärionenmassenspektrometrie (ToF-SIMS, Informationstiefe 1 Monolage) und niederenergetische Ionenstreukspektroskopie (LEIS, Informationstiefe 1 Atomlage) zu besonders geeigneten quantitativen Methoden in der Kunststoffanalytik entwickelt. Untersuchungen mittels XPS, ToF-SIMS oder LEIS sind allerdings sehr zeit- und kostenintensiv und werden Offline im Hochvakuum durchgeführt.

Speziell Überbehandlungen und der Nachweis von niedermolekularen Zersetzungsprodukten (sogenannte Low Molecular Weight Oxidizes Materials, LMWOM) gestalten sich insgesamt schwierig, da sie die gleichen Elemente und funktionellen Gruppen wie die modifizierte Polymer-OF enthalten. Diese Überbehandlungen bzw. LMWOM können aber adhäsionsmindernd wirken, weswegen neben unzureichender OF-Behandlung auch Überbehandlungen vermieden werden sollten.

Topografisch können Überbehandlungen nicht immer mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) nachgewiesen werden [3, 4]. Zudem ist der Beginn der übermäßigen Ausbildung der LMWOM's abhängig von Kunststoff, Vorbehandlungsquelle, der verwendeten Leistung und den nachfolgenden Lagerbedingungen, weshalb eine allgemeine Angabe zur optimalen Behandlungszeit nicht möglich ist [3, 5, 6]. Eine vielversprechende Detektionsmöglichkeit von LMWOM ist das Waschen der aktivierten Proben in Lösungsmitteln wie beispielsweise destilliertem Wasser [4, 6], Methanol [7], Aceton oder 2-Propanol [8]. Dadurch verringert sich der Sauerstoffanteil in der OF. Dieser ausgewaschene Anteil kann demnach hauptsächlich den in den entsprechenden Lösemitteln löslichen polaren LMWOM's zugeordnet werden. Zudem scheint der modifizierte Aciditätsparameter nach Berger mit Klebefestigkeiten bei Niederdruckplasmabehandlungen von POM (Polyoxymethylen) und PEEK (Polyetheretherketon) zu korrelieren [9].

#### 2.1.2.3 Weitere Charakterisierungs- und Qualitätssicherungsverfahren

Als online-fähige Schnelltests wurden bereits selektive Farbreaktionen untersucht, welche ebenfalls die OF kontaminieren [33]. Zudem sind auf Substrate aufklebbare Plasmaindikator-Etiketten für NDP oder ADP z. B. der Fa. Diener electronic GmbH +Co. KG verfügbar, welche allerdings nicht die tatsächlich aktivierte Fläche bewerten, sondern auf unauffälligen Stellen am Bauteil oder gar an Bauteilhalterungen platziert werden [34].

Darüber hinaus wird derzeit die Eignung der passiven Thermografie als berührungslose Inline-Inspektionsmethode für OF-Vorbehandlungen im Rahmen eines öffentlich geförderten Forschungsprojektes untersucht [10]. Das Verfahren zeichnet sich prinzipiell durch geringe Investitionskosten, zerstörungsfreie Prüfung sowie bildgebende flächige Prüfmöglichkeiten von Unter- und Überbehandlungen aus. Trotzdem ist die passive Thermografie auf die Prozesswärme angewiesen, weswegen eine Charakterisierung direkt inline bzw. nach der OF-Behandlung erfolgen muss. Ein Abklingen der Aktivierung (sog. Hydrophobic recovery effect) ist damit nicht nachweisbar.

#### 2.1.2.4 Klebeversuche

Zur Bewertung der HSI-Messungen wird eine Referenzierung benötigt. Im Falle der Klebungen werden daher Prüfkörper vorbehandelt, diese geklebt und anschließend hinsichtlich ihrer Kurzzeitfestigkeit geprüft. Es existieren eine Vielzahl an genormten zerstörenden Prüfverfahren, um die Verbundadhäsion eines Beschichtungs-, Dicht- oder Klebsystems direkt zu charakterisieren. Im Falle von Klebungen wird bei mechanischen Prüfungen des Klebsystems hinsichtlich verschiedener Belastungsarten unterschieden und sollte so nahe wie möglich am Anwendungsfall orientiert sein. In [25] ist eine Übersicht zu gängigen Prüfverfahren je nach Belastungsart mit verfügbaren Normen zusammengefasst.

Als relativ schnelle Prüfmethode für aktivierte Oberflächen ist zudem die Zentrifugal-Festigkeits-Prüftechnik (Centrifugal Adhesion Testing Technology, CAT-Technologie) zu nennen [35], welche ebenfalls im Projekt Anwendung findet. Die Belastungsart ist mit dem Abreißversuch in Zugbelastung zur Bestimmung der Haftfestigkeit in DIN EN ISO 4624 oder DIN EN 15870 vergleichbar. Weiterhin werden oftmals Zug-Scherprüfungen nach der DIN EN 1465 oftmals bei Klebeversuchen eingesetzt.

### 2.1.3 Hyperspektrale Bildgebung

Bei der hyperspektralen Bildgebung (engl. Hyperspectral imaging – HSI) wird pixelaufgelöst ein komplettes Spektrum, je nach Wellenlängenbereich der Lichtquelle und Kamera, aufgenommen. Dadurch wird ein dreidimensionaler Hypercube erstellt, welcher anschließend analysiert werden kann [36]. Damit vereint diese Technik die optische Spektroskopie mit der Bildverarbeitung.

Breite Anwendung findet die HSI im Bereich Recycling von Kunststoffen, da sie die vorherrschende Technik in der Sortierung von Kunststoffen ist. Hier kommen meist breitbandige Halogenlichtquellen für die Anregung zum Einsatz und die Detektion erfolgt über HSI-Kameras im Nahinfrarot (NIR). Durch hinterlegte chemometrische Modelle erfolgt anschließend die Klassifizierung der einzelnen Objekte zu vordefinierten Polymerklassen [37–39].

### 2.1.4 Laser-HSI

Die Besonderheit der Laser-HSI ist die Anregung mittels Laserlicht und dadurch die Anregung von Lumineszenz im zu untersuchenden Bauteil. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2 gezeigt. Dabei wird die Probe auf einem verfahrbaren Tisch platziert. Mithilfe einer Optik wird eine Laserlinie erzeugt, welche die Probe beleuchtet. Die Detektion erfolgt mittels einer VNIR-Hyperspektralzeilenkamera im Wellenlängenbereich 400 nm – 1.000 nm.

Bislang wurde diese Technik im Bereich der Forschung zur Detektion von Fremdmaterialien und zur Sortierung von Kunststoffen eingesetzt, wobei insbesondere die Detektion von schwarz eingefärbten Materialien als Einsatzfeld der Laser-HSI aufgezeigt wird [40]. Die Funktionsweise beruht auf der Fluoreszenzanregung der Oberflächenmoleküle. Durch die Absorption des Laserlichts werden die Oberflächenmoleküle aus ihrem Grundzustand  $S_0$  in einen elektronisch angeregten Zustand  $S_n$  versetzt. Aus dem angeregten Zustand relaxiert das Molekül wieder in den Grundzustand. Dies geschieht über diverse Mechanismen. Auf der einen Seite gibt es strahlungslose Mechanismen wie vibronische Relaxation (VR) und interne Konversion (IC), bei denen das Molekül in Schwingung versetzt wird und die Energie über Stöße mit anderen Molekülen abgibt. Auf der anderen Seite kann das Molekül in den Grundzustand relaxieren, indem ein Photon ausgesendet wird. Dieser Mechanismus wird Fluoreszenz genannt (vgl. Abbildung 3). Dieses ausgesendete Fluoreszenzsignal ist charakteristisch für das angeregte Molekül, sodass eine Unterscheidung diverser Moleküle möglich ist. Die Intensität ist dabei abhängig von der Anzahl der angeregten Moleküle, sodass sie bei der Vorbehandlung Aufschluss über die Anzahl der erzeugten funktionellen Gruppen geben kann.

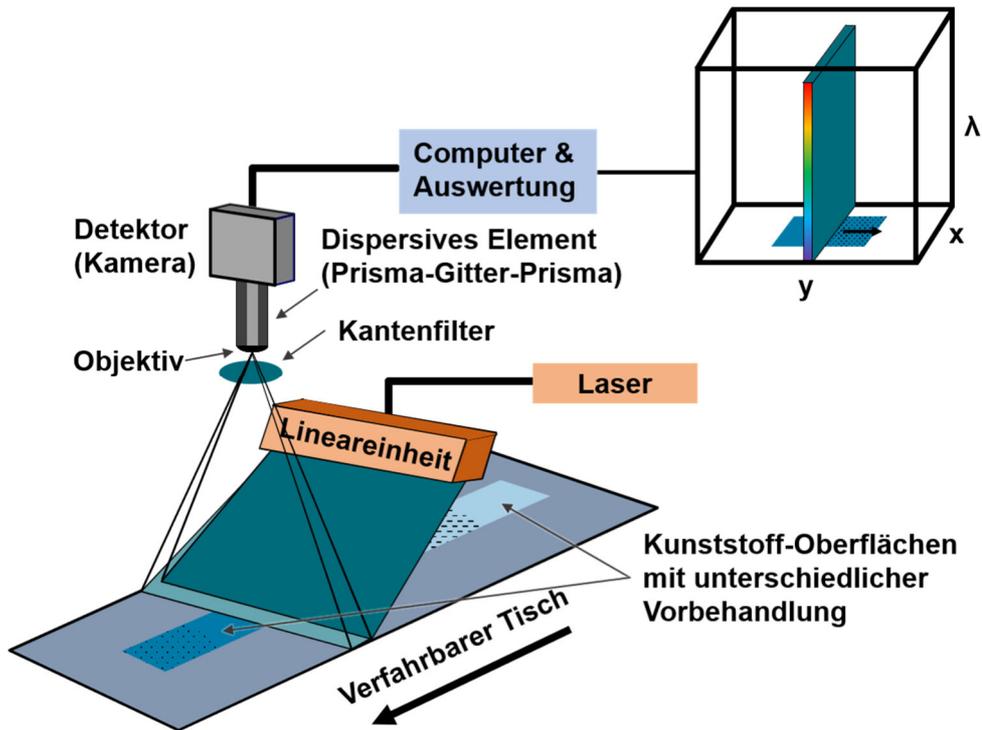


Abbildung 2: schematischer Aufbau und Funktionsweise der Laser-HSI.

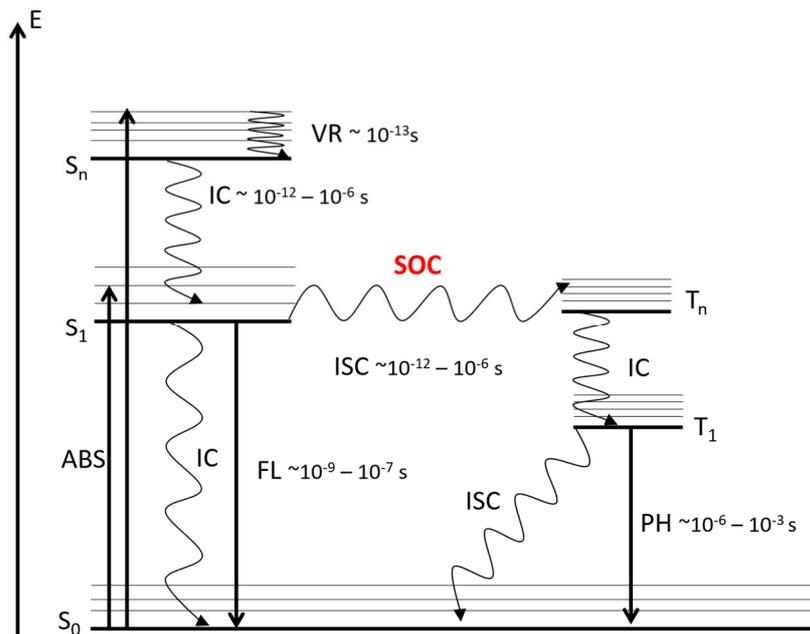


Abbildung 3: Das Jablonski-Diagramm zeigt die verschiedenen elektronischen Übergänge im Molekül auf. Durch Absorption (ABS) von Licht wird das Molekül aus dem Grundzustand  $S_0$  in einen angeregten Zustand  $S_n$  versetzt. Die möglichen strahlungslosen Relaxationswege sind die vibronische Relaxation (VR), interne Konversion (IC) und Interkombination (ISC) bei vorhandener Spin-Bahn-Kopplung (SOC) in den Triplettzustand ( $T_n$ ). Aus den angeregten  $S_1$  bzw.  $T_1$  Zuständen kann zudem eine Relaxation mit Aussendung von Strahlung erfolgen. Aus dem  $S_1$  nennt man dies Fluoreszenz (FL) (Lebensdauer im Bereich ns), aus dem  $T_1$  Phosphoreszenz (PH) (Lebensdauer im Bereich ms).

### 2.1.5 Multivariate Datenanalyse

Bei der multivariaten Datenanalyse werden keine einzelnen Banden zur Auswertung ausgewählt, sondern das gesamte Spektrum. Diese können eine Vielzahl von sich überlagernder Information enthalten, die nicht mehr manuell ausgewertet werden können. Zur Datenreduktion und zur Extraktion der relevanten Informationen sind deshalb multivariate Datenanalysemethoden erforderlich. Für die qualitative Analyse ist z. B. die Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) von großer Bedeutung. Sie bestimmt die so genannten Hauptkomponenten (Faktoren) nach rein mathematischen Gesichtspunkten, wobei der erste Faktor immer in die Richtung der maximalen Varianz der Daten zeigt. Der zweite Faktor muss darauf senkrecht stehen und die nächstgrößere Varianz erklären. Auf diese Weise wird ein orthogonales Koordinatensystem erhalten, in dem die einzelnen Objekte durch Abbildung auf dieses Hauptkomponenten-Koordinatensystem beschrieben werden. Sehr ähnliche Versuchspunkte können so gruppiert werden [41].

Für quantitative Fragestellungen eignen sich multivariate Regressionsmodelle wie bspw. die Partial Least Squares Regression (PLS). Ähnlich wie bei der PCA findet auch hier eine Datenreduktion statt. Anhand der Varianzen in den Spektren und einer Y-Größe (z. B. Strahlendosis oder Konzentration einer Komponente) kann eine lineare Regression durchgeführt werden, die es ermöglicht für weitere Versuchspunkte Vorhersagen bezüglich der Y-Größe zu treffen.

Um multivariate Methoden anwenden zu können ist es häufig notwendig sie aufgenommenen Spektren einer Vorverarbeitung zu unterziehen um keine Schwankungen durch das Messsystem fälschlicherweise als reale Komponenten zu interpretieren. Zur Vorverarbeitung eignen sich bspw. Basislinienkorrekturen, Glättungen der Spektren, Ableitungen, und viele Weitere.

Schlussendlich können die Vorverarbeiteten und reduzierten Datensätze noch klassifiziert werden. Hier kommen beispielsweise die Distanzklassifizierung über den Schwerpunkt mit verschiedenen Distanzen als auch die k-Nearest Neighbor (kNN)-Klassifizierung in Frage.

### 3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Um die Eignung der Laser-HSI für die Detektion des Vorbehandlungszustands von Kunststoffoberflächen zu evaluieren, wurde in einem ersten Schritt ein Laser-HSI-System beschafft. Hierbei wurde die Wellenlänge des Lasers sowie die Art der HSI-Kamera basierend auf Vorversuchen ausgewählt. Im beschafften Demonstrator ist dementsprechend ein Laser mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm verbaut. Detektiert werden die Spektren mit einer VNIR-HSI-Kamera, welche den Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1100 nm abdeckt. Um zu vermeiden, dass reflektiertes Laserlicht auf die Kamera trifft, ist ein 540 nm Langpassfilter verbaut worden.

Zunächst wurde das Messsystem in Betrieb genommen und für die geplanten Arbeiten optimiert. Hierzu zählte zunächst die Auswahl einer geeigneten Weißreferenz, um die gaußförmige Intensitätsverteilung des Lasers auszugleichen. Die Optimierung dieser Referenz war über den gesamten Projektverlauf eine immer wiederkehrende Aufgabe.

Neben der Beschaffung und Implementierung des Messsystems wurde Material für die Herstellung von Probekörpern beschafft. Dabei wurde nach Rücksprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss (pbA) einerseits Polypropylen (PP) und andererseits ein Blend aus Polycarbonat und Acrylnitrilbutadienstyrol (PC/ABS) ausgewählt. Aus beiden Materialien wurden Probekörper im Spritzgießverfahren hergestellt, welche mit den verschiedenen Vorbehandlungsmethoden bearbeitet wurden. Anschließend wurden neben den Messungen mit der Laser-HSI die verschiedenen Referenzmessungen durchgeführt und ausgewertet. Die Hypercubes der Laser-HSI-Messungen wurden mit Hilfe von Vorverarbeitungsmethoden und chemometrischen Analysen soweit möglich klassifiziert und die verschiedenen Klassen bestimmten Vorbehandlungen bzw. Vorbehandlungszuständen zugeordnet, sodass diese unterschieden werden konnten.

Weiterhin wurden Versuche zur Langzeitstabilität der Oberflächenvorbehandlung gemacht, indem Proben in unterschiedlichen Zeitspannen nach der Vorbehandlung mit der Laser-HSI, sowie mit Referenzverfahren, analysiert wurden.

Schlussendlich wurde versucht eine Korrelation zwischen der Klassifizierung der Laser-HSI und den eingesetzten Referenzverfahren zu ermitteln, um eine Inline-Detektion des Vorbehandlungszustands realisieren zu können.

## 4 Durchgeführte Arbeiten

### 4.1 Materialauswahl und Probekörperherstellung

In Rücksprache mit dem pbA wurde einerseits ein unpolares PP und andererseits ein polares PC/ABS als Material ausgewählt. Als PP wurde naturfarbendes Hostacom M2 N01 mit 20 % Talk von der Firma LlyondellBasell Industries verwendet. Dieses Material besitzt eine niedrige Schmelzflussrate und eine hohe Steifigkeit. Als PC/ABS kam Cycloy Resin XCY620S der Firma Sabcic zum Einsatz. Dieses Material besitzt eine hohe Hitzebeständigkeit und ebenfalls eine hohe Steifigkeit.

#### 4.1.1 Herstellung geeigneter Probekörper

Für die verschiedenen Vorbehandlungsmethoden wurde das Material zu 100 mm x 100 mm Platten mit einer Stärke von 3 mm mittels Spritzgießen verarbeitet (s. Abbildung 4).

Alle Proben wurden vor der Vorbehandlung 30 s im 99,9 % Isopropanol Ultraschallbad Sonic 6000 der Firma James Products Limited, Todber (Großbritannien) zuerst gereinigt und anschließend mit der Entionisierungspistole Top Gun™ Ionizing Air Gun, der Firma Simco-Ion, Hartfield (USA) abgeblasen.

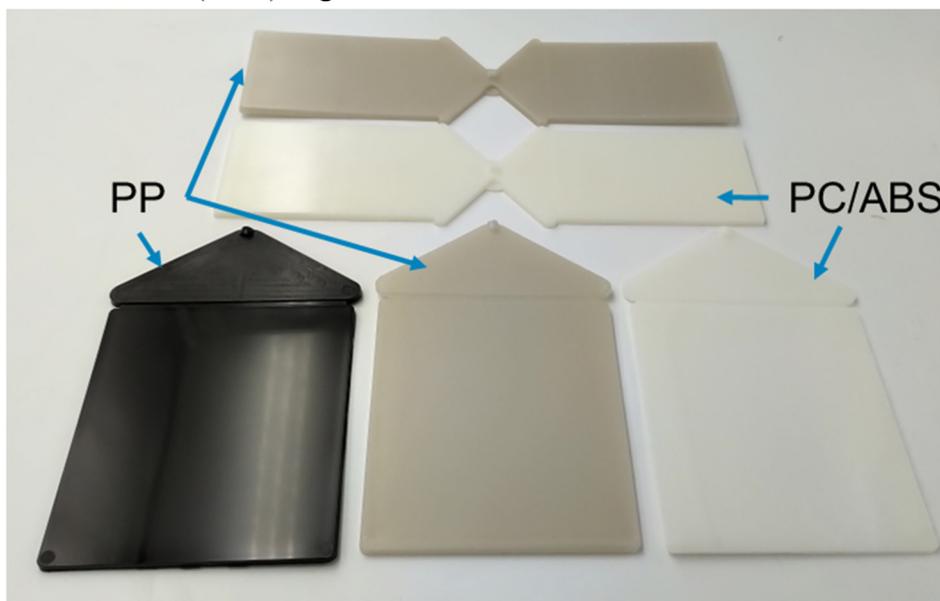


Abbildung 4: verschiedene hergestellte Probekörper aus den Materialien PP und PC/ABS.

### 4.2 Oberflächenvorbehandlungen

#### 4.2.1 Niederdruckplasma (NDP)

Die Vorbehandlungen mit NDP wurden mit der NDP-Anlage Pico der Firma Diener electronic GmbH + Co. KG, Ebhausen ausgeführt. Für die Versuche wurden die Atmosphären Umgebungsluft, Sauerstoff und Stickstoff als Prozessgase verwendet. Die Durchführung der Versuche erfolgte bei 0,35 mbar über eine Drucksteuerung der Prozessgase. Nach einer Minute Wartezeit erfolgte die Behandlung bei einer Leistung von 100 %

(entspricht 200 W) für je 15 s, 30 s, 60 s, 120 s und 300 s als Behandlungszeit. Anschließend wurde 10 s lang die Kammer (vgl. Abbildung 5) mit Luft gespült und daraufhin belüftet.

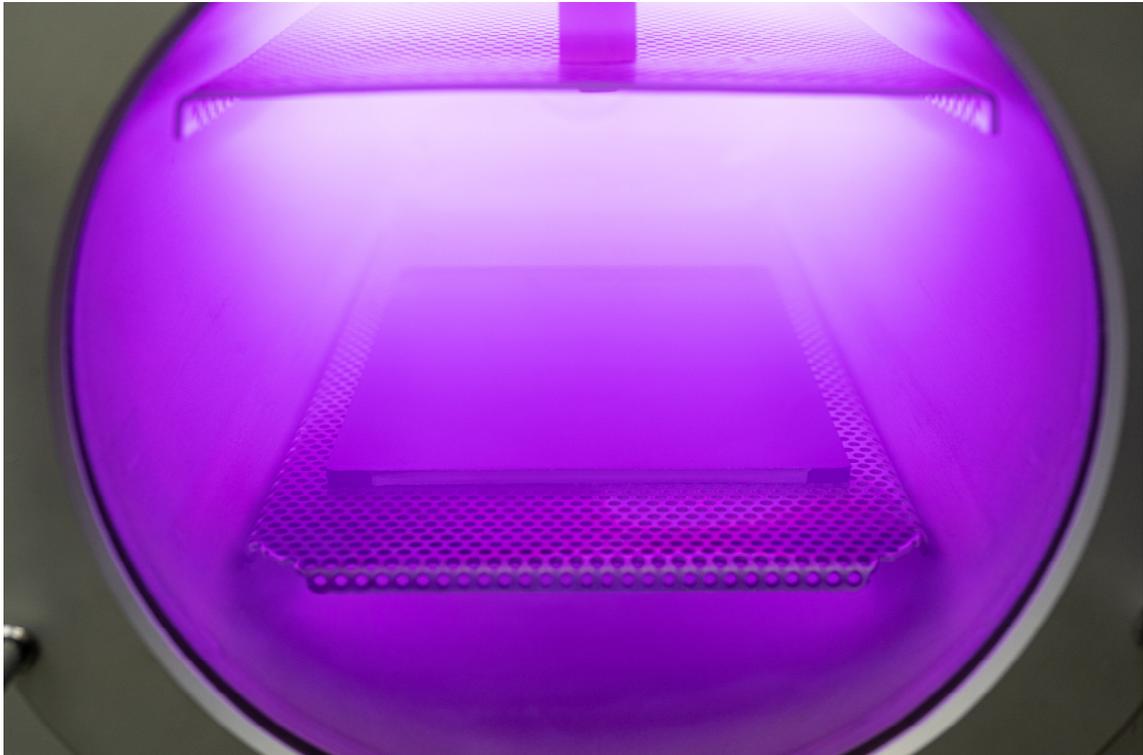


Abbildung 5: Blick in die Zylinderkammer bei der Vorbehandlung einer Kunststoffplatte mit NDP unter Luft-Atmosphäre.

#### 4.2.2 Atmosphärendruckplasma (ADP)

Die Oberflächenbehandlung mit ADP fanden in einem motorisierten Vorbehandlungsstand (AVS) statt. Dieser wurde mit der Software ProNC (V1.46.8.3) der isel Germany AG, Eichenzell bedient.

Die PP-Platten wurden mit zwei Dokumentenklammern auf dem Probenstisch fixiert. Das Plasma wurde mit dem Plasmagenerator FG5001 und dem Plasmaerzeuger RD2004 der Firma Plasmatrete GmbH, Steinhagen erzeugt. Der Generator arbeitet mit einer Frequenz von 21 kHz, mit 280 V Spannung, Duty Cycle 100 % und hat eine Leistung von 1.000 Watt. Es wurde Druckluft mit 2,8 bar als Prozessgas eingesetzt. Für die Versuche wurde eine Rotationsdüse aus Edelstahl des Typs 22826 von der Firma Plasmatrete GmbH, Steinhagen verwendet. Diese Düse erzeugt mit ca. 14 ° Öffnungswinkel einen ca. 22 mm breiten Behandlungsbereich und ist für die schonenden Behandlung von Kunststoffen ausgelegt. Als Plasmagas wurde öl- und wasserfreie Druckluft mit 2,5 bar Druck angelegt.

Zwischen der OF der PP-Platten und der Düse wurden definierte Abstände von 8 mm, 10 mm, 12 mm und 14 mm eingestellt. Die PP-Platten wurden auf einem Trägertisch unter dem Plasma, welches mit 100% Leistung betrieben wurde, mit definierten Geschwindigkeiten durchgeföhren. Die Plasmadüse (vgl. Abbildung 6) ist vor den jeweiligen versu-chen 10 s warmgelaufen.

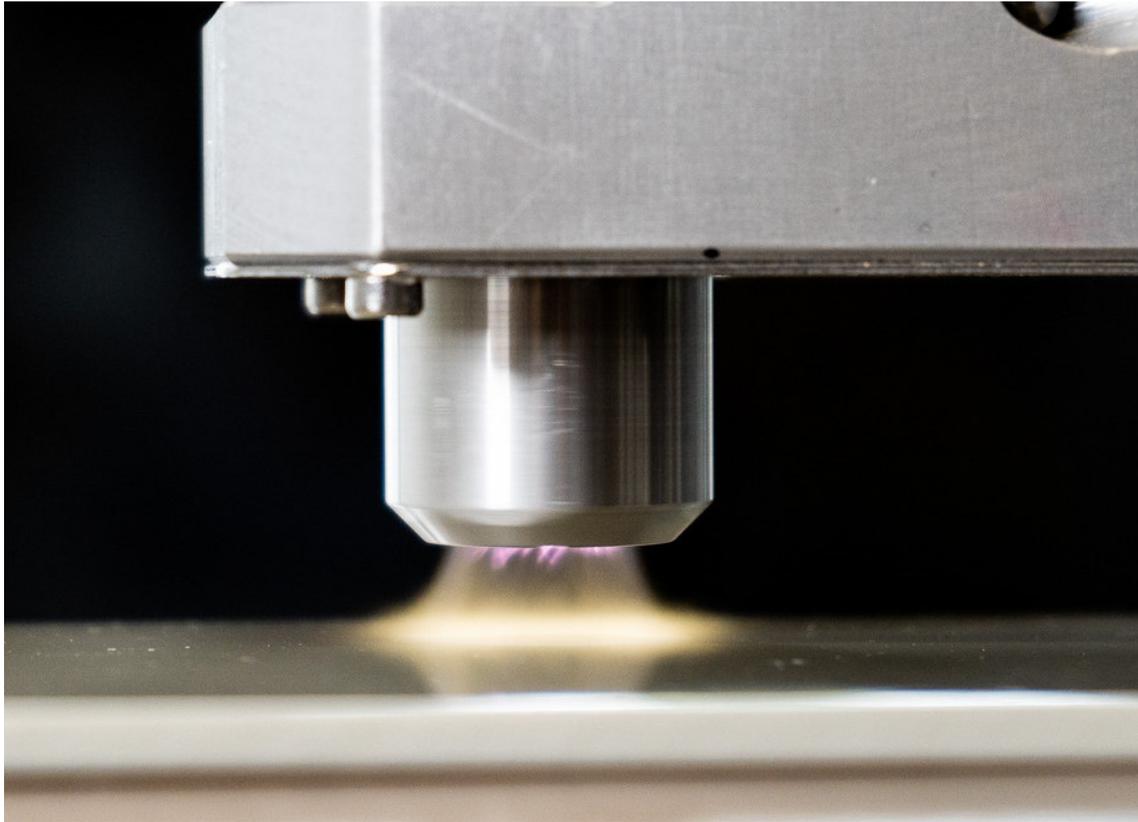


Abbildung 6: Aufweitung des Atmosphärendruckplasmas mittels Rotationsdüse.

### 4.2.3 Beflammen

Zur Oberflächenvorbehandlung wurde ein automatischer Vorbehandlungsstand (AVS) genutzt, welcher aus einer in x- und y-Richtung verfahrbaren Achse mit Probenhalter besteht, dem Aufsatz für Beflammen und einem Computer zur Steuerung. Die Parameter für das Handbeflammgerät der Fa. Arcotec GmbH, Mönshheim, sind in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1: Parameter für das Handbeflammgerät der Fa. Arcotec GmbH, Mönshheim.

Gerätetyp	FTM 101 DR
Brenner	B23006 B1M-100
Behandlungsbreite	100 mm
Thermische Leistung	Ca. 6,5 kW
Brenngas	Propan (P) / Luft (L)
Durchflussverhältnis Propan zu Luft	1:22,5 (ca. 3,1 l/min P; ca. 70 l/min L)

Der Probenhalter und der Brenner sind im 45 °-Winkel angelegt, wodurch verhindert wird, dass die aufsteigende Wärme den Brenner und Teile des AVS stark erhitzt. Nachdem der Brenner eine kurze Aufwärmzeit von ca. 10 s zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Wärmeverteilung durchlaufen hat, wurde der Probenhalter mit Geschwindigkeiten von 100 - 600 mm/s und in einem Abstand von 40 mm zum Probekörper an der

Flamme vorbeigeführt. Abbildung 7 zeigt beispielhaft die Behandlung einer Probeplatte mit dem Brenner.

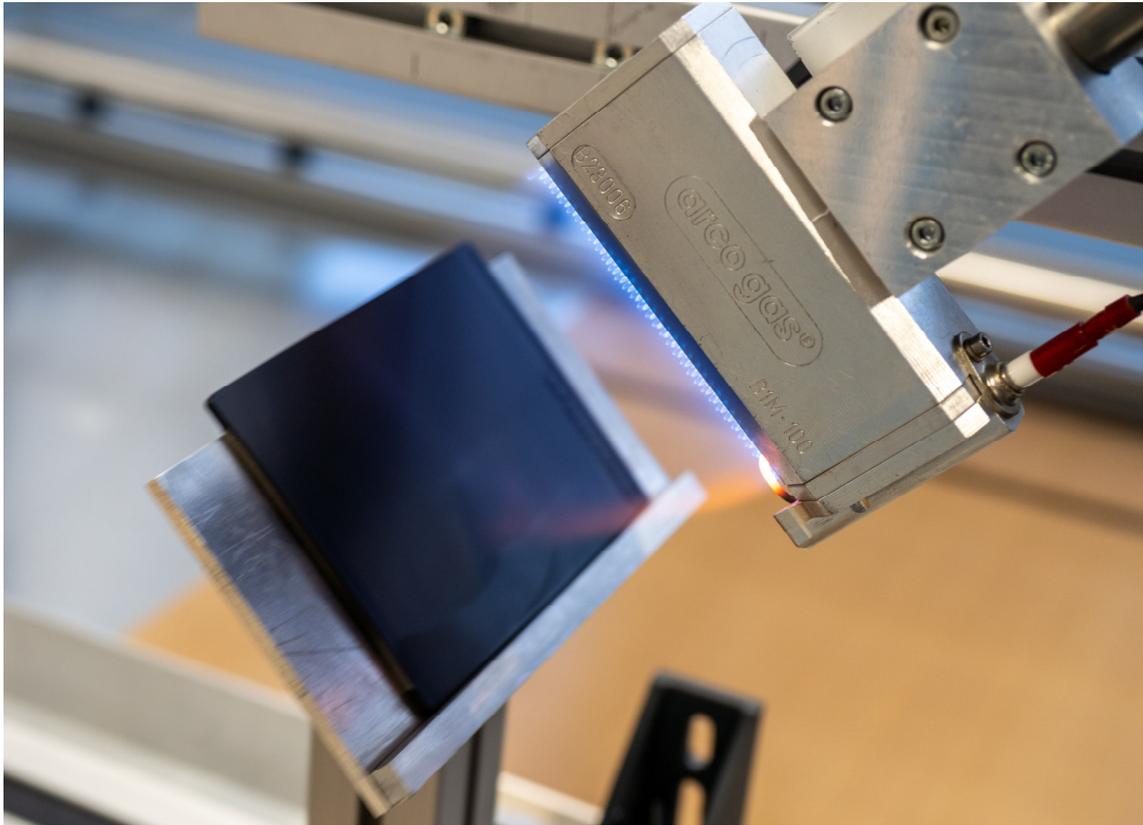


Abbildung 7: Schematische Beflammung unter 45°-Winkel.

### 4.3 Referenzmessungen

#### 4.3.1 Kontaktwinkelmessung

Die durchgeführten OFE-Messungen erfolgte mit dem Verfahren des liegenden Tropfens (statischer Kontaktwinkel) an festen Oberflächen in Anlehnung an DIN EN ISO 19403-2:2017 (kein Normklima). Alle Kontaktwinkelmessungen wurden bei Temperaturen von 22,5 - 28 °C und bei einer Luftfeuchtigkeit von 30 - 42 % aufgenommen. Zur Messung des Kontaktwinkels wurde ein Kontaktwinkelmessgerät DSA 30 (Krüss Optronic GmbH, Hamburg, Deutschland) mit softwaregesteuerter Multi-Dosiereinheit DS4224 sowie der Auswertesoftware Software Advance – Drop Shape 1.14.3.06201 eingesetzt. Als Prüf Flüssigkeiten wurden *Water for analysis*, ACS der Fa. AppliChem GmbH, Darmstadt ( $\geq 99$  % Reinheit), als polare und *Diiodomethane for synthesis* der Fa. Merck KGaA, Darmstadt ( $\geq 98$  % Reinheit), als unpolare Flüssigkeit verwendet. Zur Berechnung der OFE wurden die Literaturwerte von Kraus et. al. in Tabelle 2 genutzt [42].

**Tabelle 2:** Literaturwerte der Prüf Flüssigkeiten nach Kraus et. al. [42].

Prüf Flüssigkeit	$\gamma_l$ [mN/m]	$\gamma_l^{LW}$ [mN/m]	$\gamma_l^{AB}$ [mN/m]
Wasser	72,0	22,0	50,0
Diiodmethan	50,8	50,8	0

Die Kontaktwinkel wurden 7 s nach dem Ablegen der Tröpfchen auf die Festkörperoberfläche gemessen. Pro Flüssigkeit wurden bei den Messungen jeweils fünf Tröpfchen abgelegt und fünf Messwerte je Tropfen aufgezeichnet. Gemäß der DIN EN ISO 19403-2:2017 wird für Kontaktwinkel unter  $20^\circ$  ein Kreisfit gewählt, wohingegen Kontaktwinkel über  $20^\circ$  mit einem Young-Laplace-Fit vermessen werden. Für Wasser und Diiodmethan wurden Kanülen der Fa. Krüss GmbH mit einem Nadeldurchmesser von 0,5 mm genutzt. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-Methode (OWRK) [31, 43, 44]. Es wurden die Freie Gesamtoberflächenenergie  $\gamma_s^{Gesamt}$ , der disperse Anteil  $\gamma_s^{LW}$  sowie der polare Anteil  $\gamma_s^{AB}$  ermittelt.

### 4.3.2 Kleben und Festigkeitsprüfungen

Als Klebstoffe wurden ein zweikomponentiger (2K) Epoxidklebstoff und zwei Polyurethan-Klebstoffe genutzt. Der Epoxidklebstoff mit der Bezeichnung DELO-DUOPOX® AD840 wurde vor der Anwendung mit einem Planetenzentrifugalmischer mit Glaskugeln als Abstandhalter vermennt. Dazu wurden in 5 g des Klebstoffs 150 mg 180 - 200  $\mu\text{m}$  große Glaskugeln gegeben und diese im zentrifugal Planetenmischer ARV-310P des Unternehmens THINKY U.S.A., INC., Laguna Hills (Kalifornien, USA) bei 10 HPa 60 s mit 1500 rpm und anschließend 180 s bei 750 rpm gemischt. Dem einkomponentigen PUR-Klebstoff Sikaflex 252 der Fa. Sika Deutschland GmbH, Leimen, wurden dieselben Glaskugeln mit einem Spatel kurz vor der Klebung beigegeben, da dieser zu viskos für die Verarbeitung im Planetenzentrifugalmischer ist. Zur besseren Adhäsion des PUR-Klebstoffs an den metallischen Stempeln wurde außerdem der SikaPrimer 107 der Fa. Sika Deutschland GmbH, Leimen, verwendet. Der zweikomponentige PUR-Klebstoff Scotch-Weld™ DP 620 der Fa. 3M Deutschland GmbH, Neuss, wurde nur für Zug-Scherfestigkeitsprüfungen eingesetzt.

Die Verbundfestigkeit von Klebverbindungen auf den aktivierten Kunststoffsubstraten wurde mittels der Centrifugal Adhesion Testing Technology (CATT) [35] mit dem Adhesion Analyzer LUMiFrac 200 der Fa. LUM GmbH, Berlin, Deutschland ermittelt. Zur Prüfung der Klebfestigkeit wurden je sechs Plättchen mit 25 x 25 mm von PP und PC/ABS zur Vorbehandlung mit doppelseitigem Klebeband auf einer Aluminiumplatte befestigt und vorbehandelt. Anschließend wurde auf die Rückseite der Plättchen ein ebenfalls 25 x 25 mm großes Metallplättchen geklebt, um ein Durchbiegen der Kunststoffplättchen bei Krafteinwirkung zu reduzieren. Es wurden mit einer Verdrängungspipette jeweils 20  $\mu\text{l}$  Klebstoff auf die Substrate dosiert und ein Metallstempel aufgedrückt. Beim 2K-PUR-Klebstoff von Sika wurde zuvor der Primer auf die Metallstempel aufgetragen und dann 10 Minuten an der Luft getrocknet. Anschließend wurde der Klebstoff mit einem Spatel auf die Stempel appliziert und diese dann mit den Plättchen verklebt. Die geklebten Substrate wurden in Normklima ( $23^\circ\text{C}$ , 50 % relative Luftfeuchtigkeit) für 7 Tage ausgehärtet. Pro Seire wurden sechs Prüfkörper gefertigt.

Der Prüfaufbau TSU-L-V2A\_D10 bestand dabei aus plasmagereinigten aufgeklebten Metallstempeln, dem Adapter V2A D10 (10 mm Durchmesser der Klebfläche) mit Gewichten (37,04 g) und dem Detektor [35]. Es wurden jeweils zwei Proben gleichzeitig

mit einem Kraftanstieg von 5 N/s geprüft. Abbildung 8 zeigt das Innere der Zentrifuge (A) und eine präparierte Klebeverbindung vor der Messung (B).

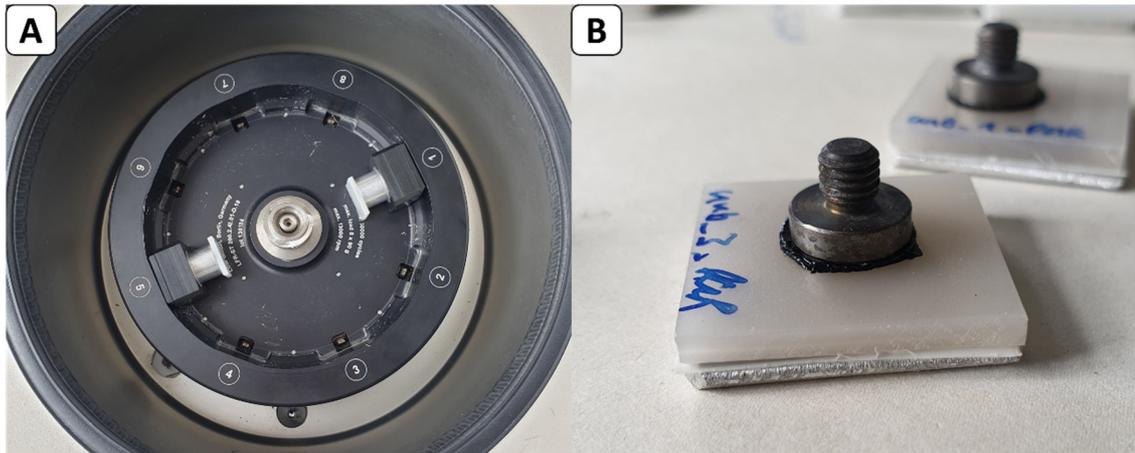


Abbildung 8: (A): Zentrifuge des Adhesion Analyser LUMiFrac 200 mit zwei eingesteckten Modulen; (B): Präparierte Klebeverbindung vor Bruch mit Metallplättchen, PP-Substrat, PUR-Klebstoff und Metallstempel.

Die Prüfkörper wurden mit einem konstanten Kraftanstieg von  $5 \text{ N} \cdot \text{s}^{-1}$  bei Temperaturen von 23 - 27,5 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 30 - 40% bis zum Bruch geprüft. Die Bruchbildbewertung erfolgte mikroskopisch mit dem Digitalmikroskop VHX-600 der Fa. Keyence, Osaka (Japan), bei 20-facher Vergrößerung in Anlehnung an DIN EN ISO 10365 und DVS 3302 (vgl. Abbildung 9).



Abbildung 9: Schematische Bruchbildbewertung (in Anlehnung an DIN EN ISO 10365 und DVS 3302).

Zusätzlich wurde mit ausgewählten Vorbehandlungen und Parametern auch die Zug-scherfestigkeit in Anlehnung an DIN EN ISO 1465 an einseitig überlappenden Klebungen ermittelt. Beide Kunststoffpartner hatten dabei eine Substratdicke von 4 mm. Die Maße der Prüfkörper sind der Abbildung 10 zu entnehmen.

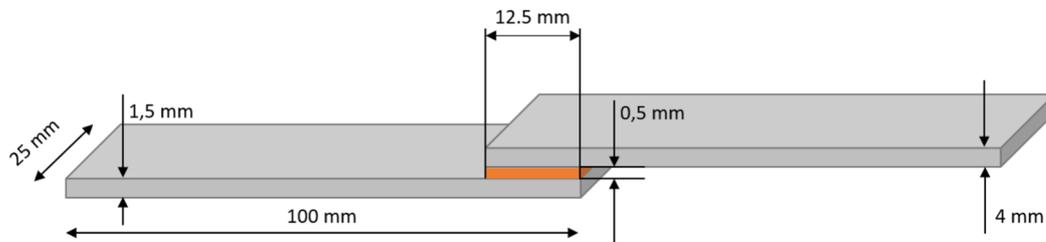


Abbildung 10: Schematische Darstellung der hergestellten Zugscherprüfkörper (nicht Maßstabgetreu).

Die Klebschichtdicke wurde durch externe Abstandhalter in den Klebvorrichtungen auf 0,2 mm für 2K-Epoxid (DELO) und 0,1 mm für 2K-PUR (3M) eingestellt (vgl. Abbildung 11). Die Härtung erfolgte unter konstanter Fügekraft durch die Spannfedern der Klebvorrichtungen für eine Woche in Normklima (23 °C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit). Pro Serie wurden fünf Prüfkörper hergestellt und mechanisch charakterisiert.

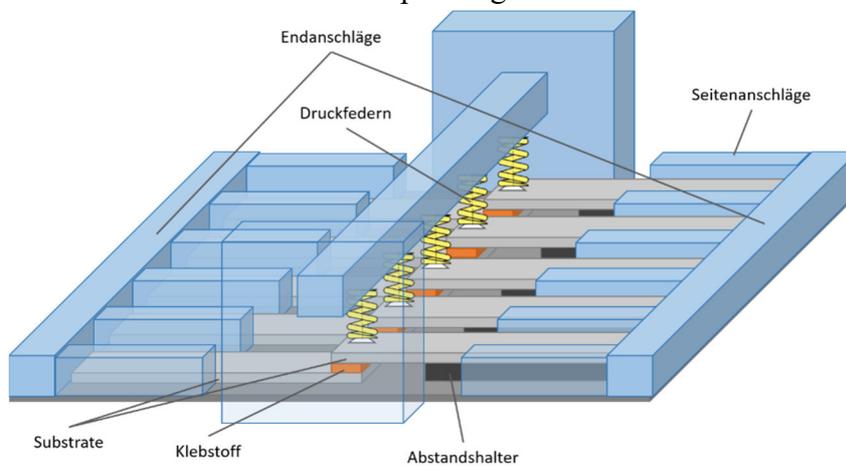


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Klebvorrichtung zur Herstellung von Zugscherprüfkörpern (nicht Maßstabgetreu).

Die Prüfkörper wurden mit einer Universal-Zugprüfmaschine Z010 (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Deutschland) bei einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von  $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  in Normklima (23 °C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit) bis zum Bruch geprüft. Die Bruchbildbewertung erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 10365.

#### 4.4 HSI-Messungen

Abbildung 12 zeigt den im Projekt genutzten Versuchsaufbau. Die zu untersuchende Probe wird auf den Schlitten links im Bild gelegt, welcher auf der Achse mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten verfahren werden kann. Die Probe wird entweder mittels Halogenlichtquelle, oder mittels Laser belichtet und das reflektierte Licht bzw. die Fluoreszenz mit der Kamera detektiert. Bei Nutzung des Lasers wird ein 530 nm Cut-off Filter eingesetzt, damit das reflektierte Laserlicht nicht direkt auf die Kamera trifft und diese überbelichtet.

Die Geschwindigkeit des Probentisches muss an die Aufnahmegeschwindigkeit der Kamera angepasst werden. Diese ist abhängig von der gewählten Integrationszeit. Für die meisten Versuche hat sich eine Integrationszeit von 25 ms und damit eine

Geschwindigkeit des Probentisches von 12.000 steps/s ergeben. Die Intensität des Lasers wurde auf 250 mW eingestellt.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem fluxTrainer PRO der Firma LuxFlux GmbH.



Abbildung 12: Der für die Versuche eingesetzte Laser-HSI-Aufbau.

#### 4.4.1 Referenzierung

Bei Messungen in Reflexion und Transmission werden Spektrometerdaten in der Regel mit einer Weiß- und Schwarzreferenz verrechnet. Die Schwarzreferenz ist lediglich der Dunkelstrom des Sensors. Als Weißstandard dient das Material Spectralon, das eine Reflexion von nahezu 100 % in diesem Wellenlängenbereich aufweist. Für Fluoreszenzmessungen gibt es keinen vergleichbaren Standard, der für den relevanten Messbereich von 550 bis 1.000 nm eine stark ausgeprägte, gleichmäßige Fluoreszenz aufweist. Da der Laser in der Linie ein Intensitätsprofil annähernd in Form eines Gauss-Profiles aufweist (s. Abbildung 13), muss hier dennoch eine Korrektur erfolgen.

Die Spektren werden i. d. R. gemäß Gl. 1 korrigiert:

$$Intensität = \frac{(Rohdaten - Schwarzreferenz)}{(Weißreferenz - Schwarzreferenz)} \quad (1)$$

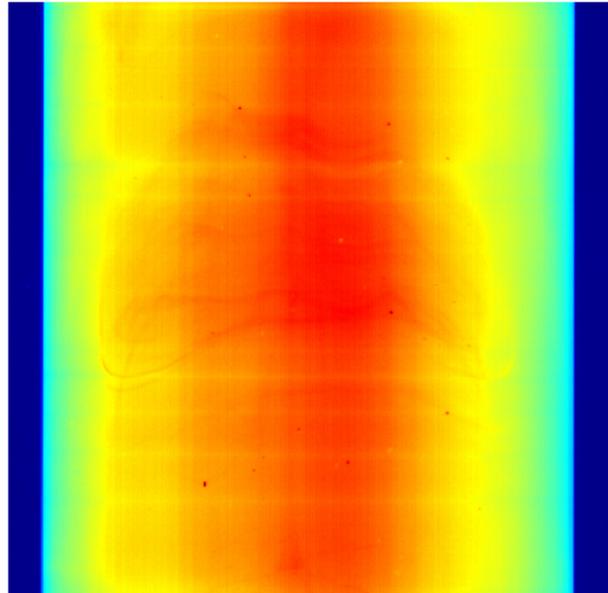


Abbildung 13: Beispiel der gaußförmigen Intensitätsverteilung des Lasers.

#### 4.4.1.1 Virtuelle Weißreferenz

Zunächst wurde eine Lösung mittels einer virtuellen Weißreferenz angestrebt. Anhand der Intensitätsverteilung wird hier die Korrektur berechnet. Diese Berechnung ist aufwendig und statistisches Rauschen hat einen großen Einfluss auf das Ergebnis.

Abbildung 14 zeigt den schematischen Ablauf der Intensitätskorrektur mit einer virtuellen Weißreferenz.

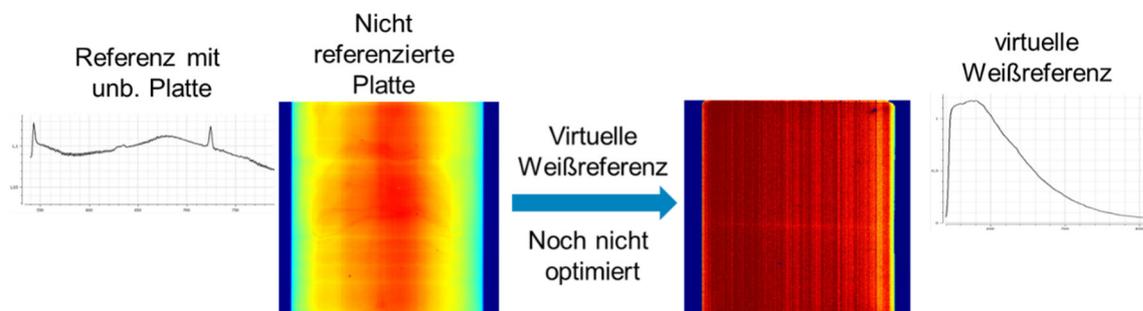


Abbildung 14: schematischer Ablauf der Referenzierung mittels virtueller Weißreferenz.

#### 4.4.1.2 Referenzierung mit zwei unbehandelten Probepplatten

Da die Erstellung einer virtuellen Weißreferenz nicht erfolgreich war, wurde als alternatives Vorgehen die Referenzierung auf zwei unbehandelte Platten durchgeführt. Abbildung 15 zeigt, dass der Einsatz dieser Weißreferenz eine deutlich homogenere Verteilung der Intensität auf der Oberfläche erzeugt und die gaußförmige Laserverteilung gut korrigiert.

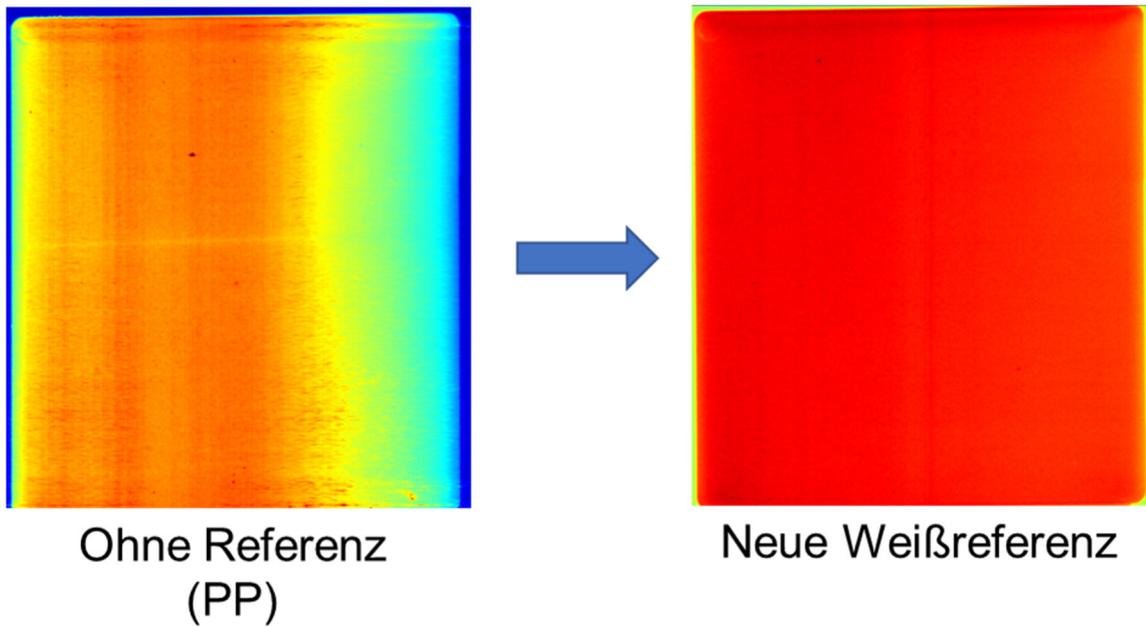


Abbildung 15: Beispiel der Intensitätsverteilung ohne Referenz und mit neuer physischer Weißreferenz.

Der Nachteil dieser Methode ist, dass keine Spektren mehr vorliegen, sondern nur vergleichbare Intensitäten.

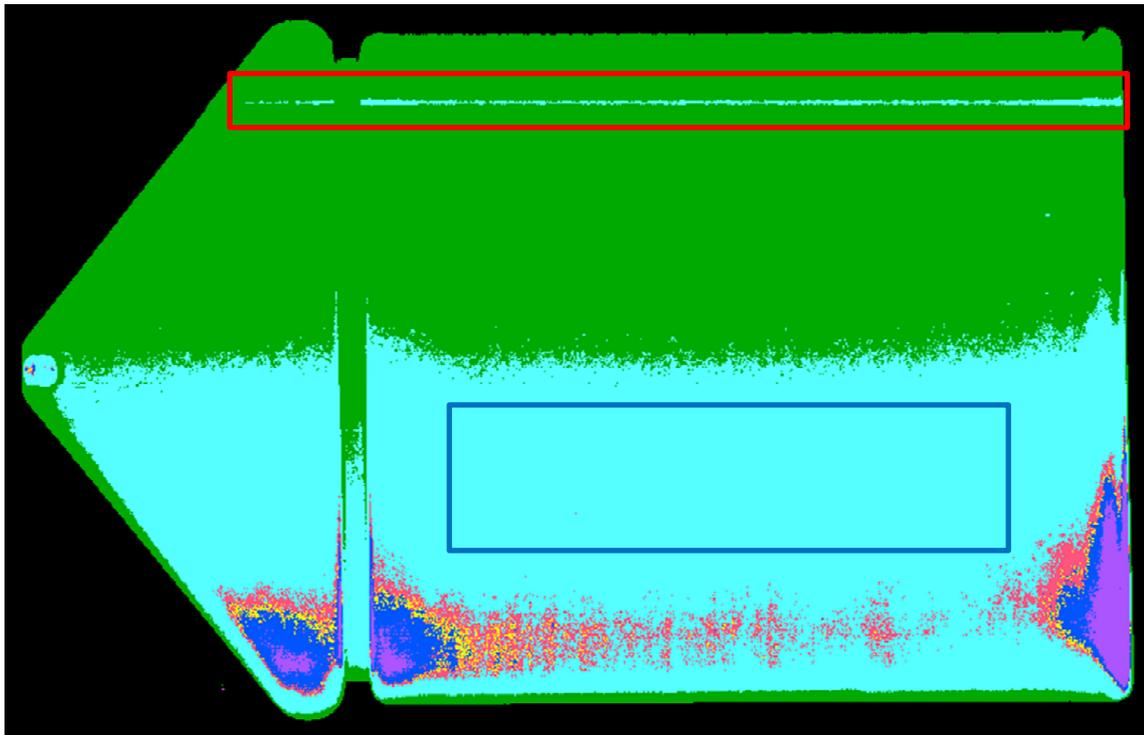


Abbildung 16: Beispiel einer vorbehandelten Probe mit Referenzierung auf zwei unbehandelte Referenzplatten. Rot umrandet ist das aus der Referenzierung resultierende Artefakt an dem sich die Platten berühren, blau umrandet ist der Bereich, der für die Auswertung genutzt werden kann.

#### 4.4.1.3 Referenzierung mit Fluoreszenzband

Bei dem Ansatz die Referenzierung mit einem fluoreszierenden Klebeband durchzuführen, wird eine illumination reference (s. Abbildung 17) statt einer Weißreferenz erstellt. Die Referenz wird über alle Wellenlängen gemittelt, sodass räumliche Inhomogenitäten der Beleuchtung ausgeglichen werden.

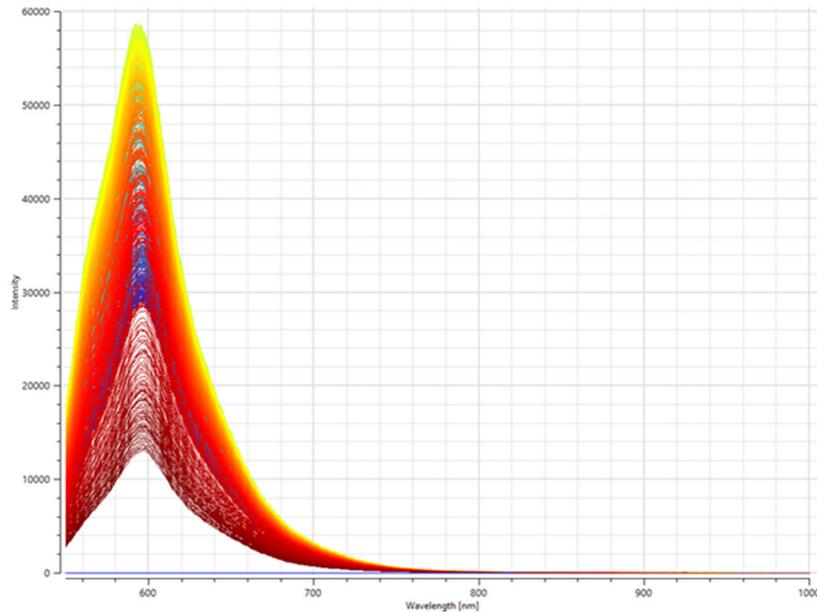


Abbildung 17: Spektrum des Fluoreszenzbandes, das für die illumination reference verwendet wurde.

Für die untersuchten Proben mit einer Fluoreszenz, die nah bei der Anregungsquelle liegt, wurde ein pinkes Fluoreszenzklebeband ausgewählt, welches ein Fluoreszenzmaximum bei etwa 600 nm hat. Abbildung 17 zeigt, dass die Fluoreszenz sich nicht über den gesamten Wellenlängenbereich erstreckt. Für Proben mit einer Fluoreszenz bei größeren Wellenlängen wäre somit eine andere Referenz sinnvoll.

Der Ansatz mit der illumination reference wurde erst zum Ende des Projekts getestet, sodass die Auswertung der Daten auf dem Referenzverfahren aus 4.4.1.2 erfolgte.

#### 4.4.2 Datenauswertung

Abbildung 18 zeigt den schematischen Ablauf der Datenauswertung. Nach der Datenaufnahme werden die Daten zunächst Vorverarbeitet. Die besten Ergebnisse bei der Vorverarbeitung konnten mit einer Kombination aus Basislinienkorrektur und Glättung mittels Savitzky-Golay-Algorithmus mit 9 Punkten erzielt werden.

Anschließend erfolgte die Datenreduktion mittels PCA.

Die Klassifizierung erfolgte mittels Distanzklassifizierung nach Schwerpunkt mit euklidischer Distanz oder mit Mahalanobis-Algorithmus. Hierbei wurden unterschiedliche Level für die Distanzen eingestellt.

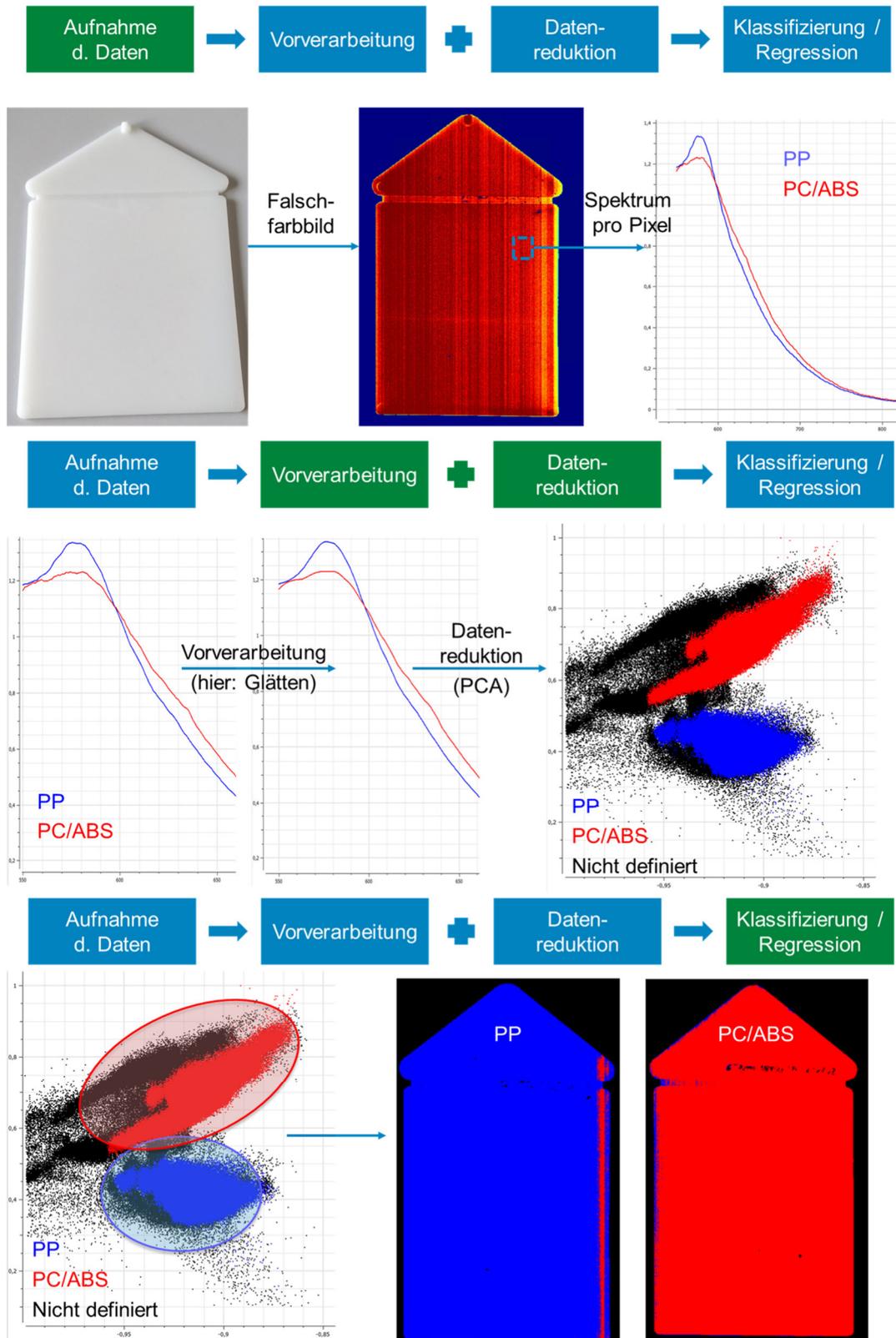


Abbildung 18: schematischer Ablauf von der Datenerfassung bis zur Klassifizierung.

## 5 Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 PP

Für die zwei Varianten der PP-Proben (schwarz und natur) wurden drei unterschiedlichen Vorbehandlungsverfahren ausgewählt. Neben Atmosphärendruckplasma (ADP) und Be-flammen wurden die Proben mit drei verschiedenen Prozessgasen mit Niederdruckplasma (NDP) vorbehandelt. Zunächst werden die Ergebnisse mit ADP diskutiert.

#### 5.1.1 Atmosphärendruckplasmabehandlung

##### 5.1.1.1 Variation des Düsenabstands

Bei der Vorbehandlung mit ADP wurde eine rotierende Düse in unterschiedlichen Ab-ständen zur Oberfläche und mit variierenden Düsengeschwindigkeiten eingesetzt. Der Abstand wurde dabei von 8 mm bis 14 mm in 2 mm-Schritten variiert. Abbildung 19 zeigt die Verläufe der freien Oberflächenenergie für unterschiedliche Düsenabstände und Düsengeschwindigkeiten auf schwarzem PP. Die Verläufe für das farblose PP sind in Ab-bildung 20 zu sehen. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Düsenabstand eine geringere Benetzung und damit Oberflächenaktivierung erreicht wird. Dagegen zeigten alle unter-suchten Prozessparameter eine höhere freie Oberflächenenergie im Vergleich zur unbe-handelten Referenzoberfläche.

Die Verläufe der freien Oberflächenenergie nahmen mit zunehmendem Düsenabstand ab, sodass für die Vorbehandlungen der Düsenabstand von 8 mm ausgewählt wurde.

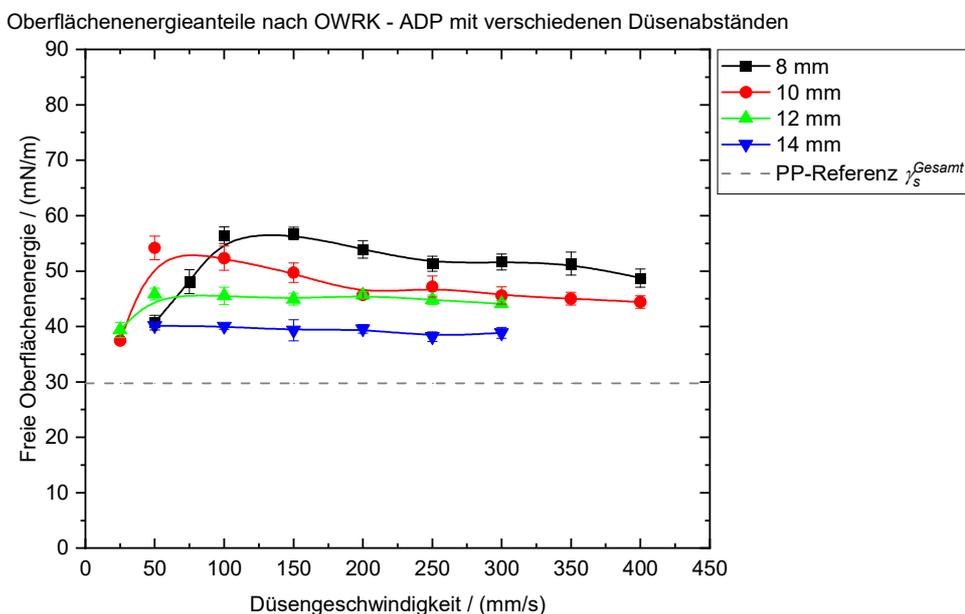


Abbildung 19: Freie Oberflächenenergie nach ADP-Behandlung auf schwarzem PP für verschie-dene Düsenabstände sowie Düsengeschwindigkeiten.

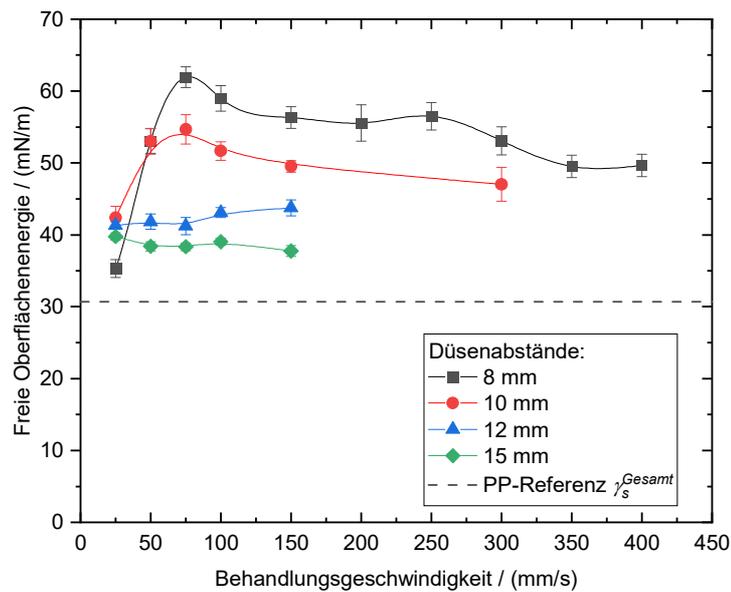


Abbildung 20: Freie Oberflächenenergie nach ADP-Vorbehandlung auf farblosem PP für verschiedene Düsenabstände und -geschwindigkeiten.

#### 5.1.1.2 Variation der Düsengeschwindigkeit

Nachdem die Variation des Düsenabstands einen optimalen Abstand von 8 mm ergeben hatte, wurde bei diesem Abstand die Düsengeschwindigkeit variiert. Abbildung 21 zeigt die mittels Kontaktwinkelmessung bestimmte freie Oberflächenenergie für die unterschiedlichen Behandlungsgeschwindigkeiten. Aus dem Kurvenverlauf lässt sich eine optimale Behandlungsgeschwindigkeit von ca. 100 mm/s ableiten. Es wird vor allem der polare Anteil der freien Oberflächenenergie erhöht.

Der Kurvenverlauf für die schwarz eingefärbten PP-Platten weicht von den naturfarbenen Platten ab. Bei geringerer Düsengeschwindigkeit sinkt die Oberflächenenergie für die schwarze PP-Platte schneller ab als für die naturfarbene Platte. Möglich ist, dass durch die Einfärbung mit Ruß die Energieabsorption deutlich höher ist, sodass eine Überbehandlung der Platte früher als bei den naturfarbenen Platten erreicht wird.

Aufgrund der starken Absorption von Ruß lieferten die schwarzen eingefärbten PP-Platten keine Ergebnisse in der HSI, da keine Fluoreszenz detektiert werden konnte. Nachfolgend wird daher nur noch das naturfarbene PP in den Versuchen untersucht. Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse der Klassifizierung von naturfarbenem PP. Hier wird deutlich, dass die Vorbehandlungsgeschwindigkeiten 50 mm/s, 150 mm/s und 350 mm/s nicht eindeutig klassifiziert werden können, sondern jeweils signifikante Anteile der anderen Klassen mit aufzeigen. Gering ist die Fehlklassifizierung nur bei einer Behandlungsgeschwindigkeit von 100 mm/s. Sowohl bei den Werten für die freie Oberflächenenergie (s. Abbildung 21) als auch bei den Zugfestigkeiten (s. Abbildung 22, oben links) sind diese Überschneidungen der unterschiedlichen Behandlungsgeschwindigkeiten ebenfalls sichtbar. Hinsichtlich der CAT-Zugfestigkeit mit 2K-Epoxidklebstoff DELO-DUOPOX® AD840 erreichen die Werte bei 100 mm/s ein erhöhtes Niveau im Vergleich zu den anderen Prozessparametern.

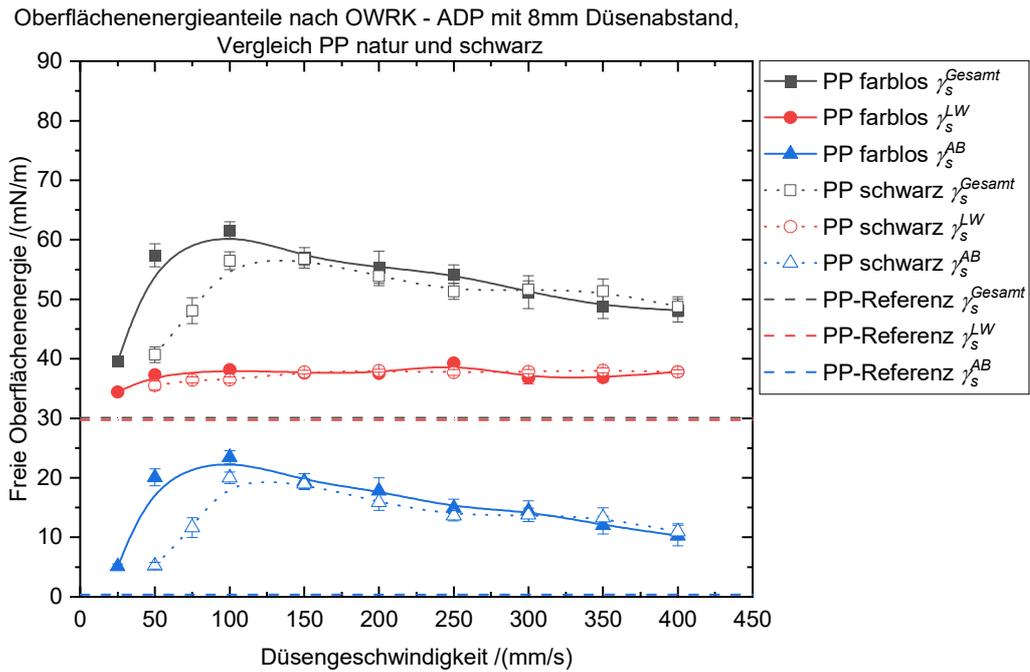


Abbildung 21: Oberflächenenergie bei schwarzen und naturfarbenen PP-Platten nach der ADP-Vorbehandlung mit unterschiedlichen Düsengeschwindigkeiten.

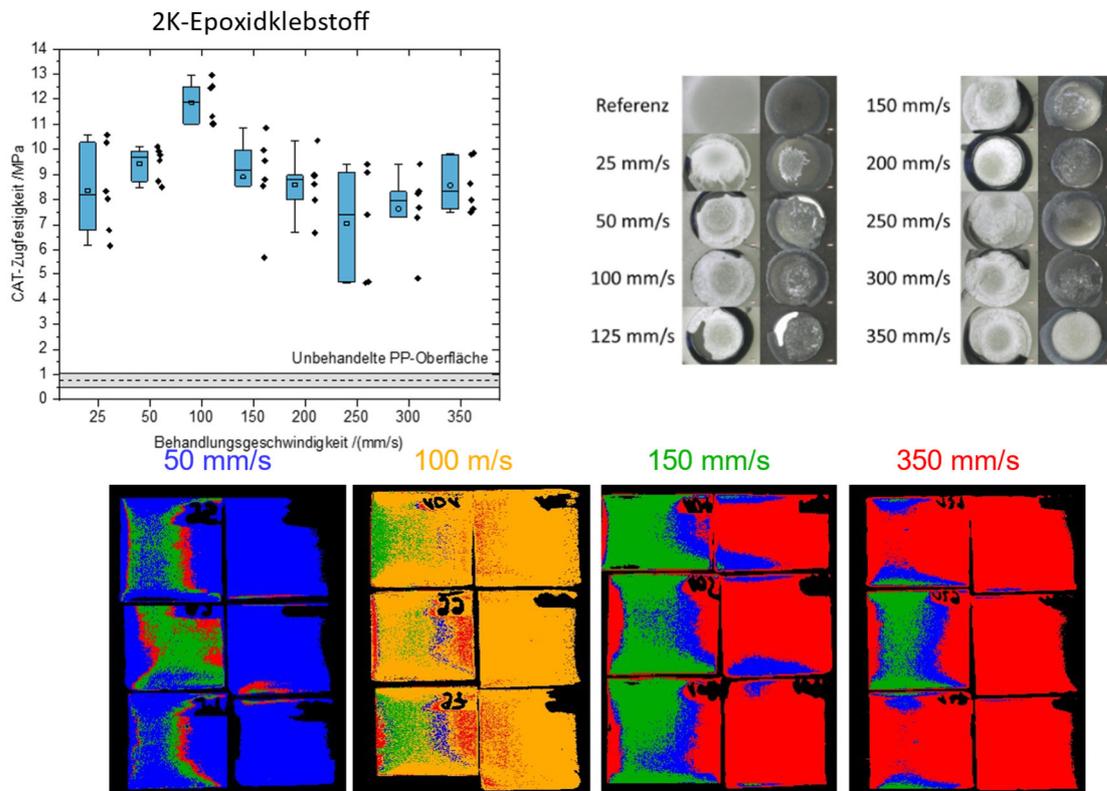


Abbildung 22: Zugfestigkeiten für die unterschiedlichen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten von PP mit ADP und 2K-Epoxydklebstoff (oben links), Bruchbilder (oben rechts) sowie die Klassifizierung der unterschiedlichen Geschwindigkeiten in den HSI-Aufnahmen (unten).

Die Bruchbilder (s. Abbildung 22, oben rechts) zeigen kohäsive Fügeiteilbruch (CSF) sowie Bruch mit Weißbruch des Substrats (SWF), was auf eine sehr gute Verbindung und damit eine gute Vorbehandlung schließen lässt. Lediglich bei der unbehandelten Referenzoberfläche trat ein adhäsiver Bruch (AF) auf.

Es wurden ebenso Klebversuche mit dem 1K-Polyurethanklebstoff durchgeführt (vgl. Abbildung 23). Es zeigte sich allerdings, dass der Klebstoff zur Referenzierung nicht geeignet ist. Sowohl bei PP als auch PC/ABS traten bei verschiedenen Vorbehandlungsverfahren und Prozessparametern keine unterscheidbaren CAT-Festigkeitswerte auf. Lediglich zwischen aktiviert und unbehandelt kann hier unterschieden werden. Damit ist der Klebstoff sehr robust, aber für die Versuchszwecke nicht geeignet. Analog zeigten sich auch beim 2K-Polyurethanklebstoff zu geringe Unterschiede hinsichtlich der Behandlungsparameter (vgl. Abbildung 24). Daher wird im Folgenden auf die Darstellung der Ergebnisse mit dem 1K- und 2K-Polyurethanklebstoff verzichtet.

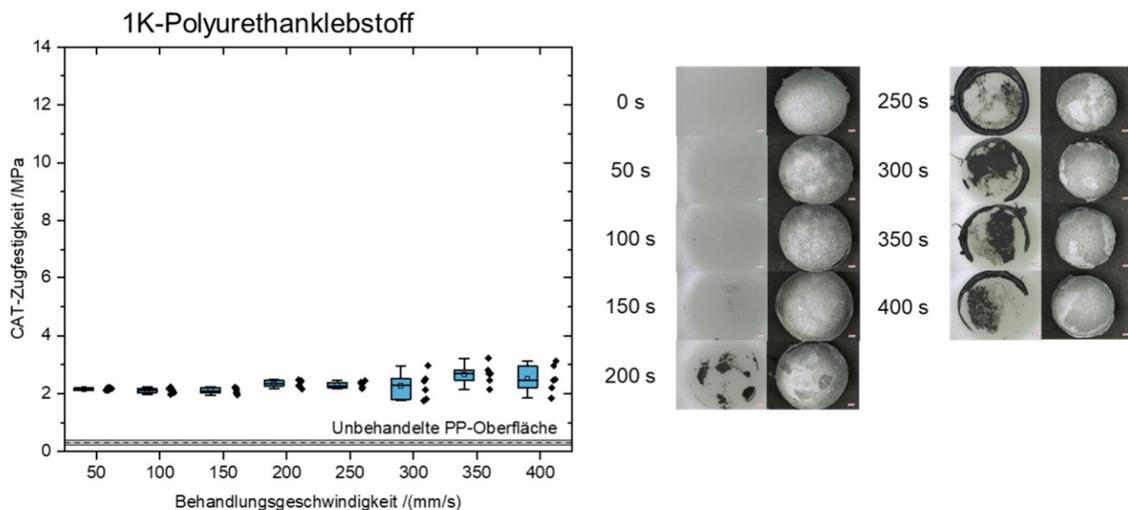


Abbildung 23: Zugfestigkeiten für die unterschiedlichen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten von PP mit ADP und 1K-Polyurethanklebstoff mit Bruchbildern

Die Variation der Festigkeiten ist sowohl bei CAT- als auch bei Zugscherversuchen teils sehr groß. Abbildung 25 zeigt den Vergleich der Festigkeitsuntersuchungen (links) mit der Klassifizierung aus den HSI-Daten für den 2K-Epoxidklebstoff. Hier zeigt sich, dass der deutliche Ausreißer in der Festigkeit nicht mit der HSI vorhergesagt werden kann. Die Klassifizierung dieses Probekörpers liefert die gleichen Ergebnisse wie die Probekörper, die in den Festigkeitsuntersuchungen deutlich bessere Ergebnisse erzielen. Auch im Falle des 2K-Polyurethanklebstoffs sind bei 300 mm/s Behandlungsgeschwindigkeiten keine HSI-Unterschiede zu erkennen, obwohl bei dem Prozessparameter unterschiedliche Zugscherfestigkeiten in Kombination unterschiedlicher Bruchbilder auftraten (s. Abbildung 26).

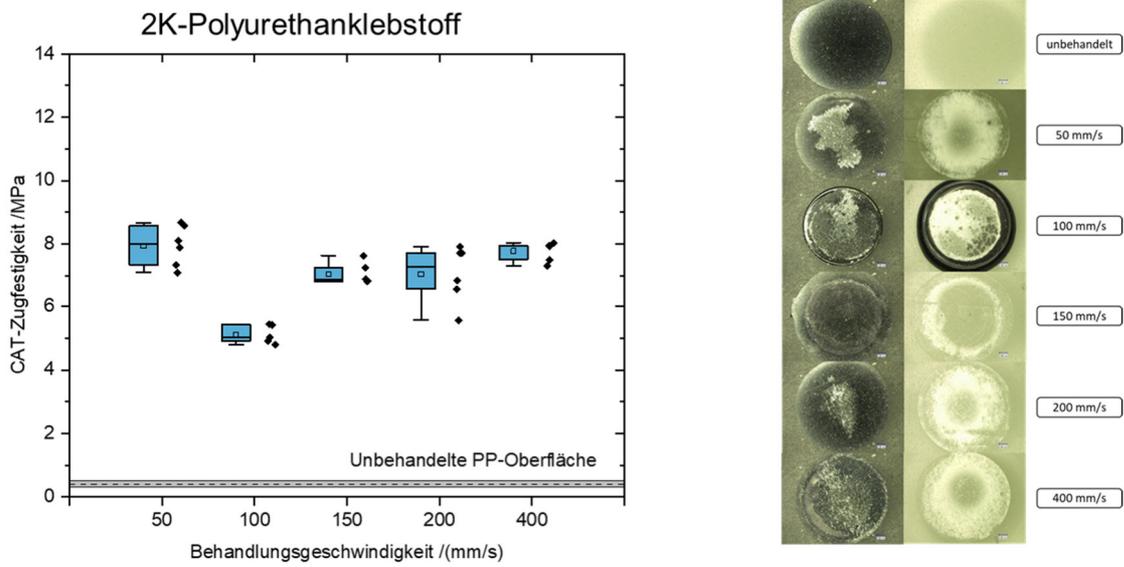


Abbildung 24: Zugfestigkeiten für die unterschiedlichen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten von PP mit ADP und 2K-Polyurethanklebstoff mit Bruchbildern

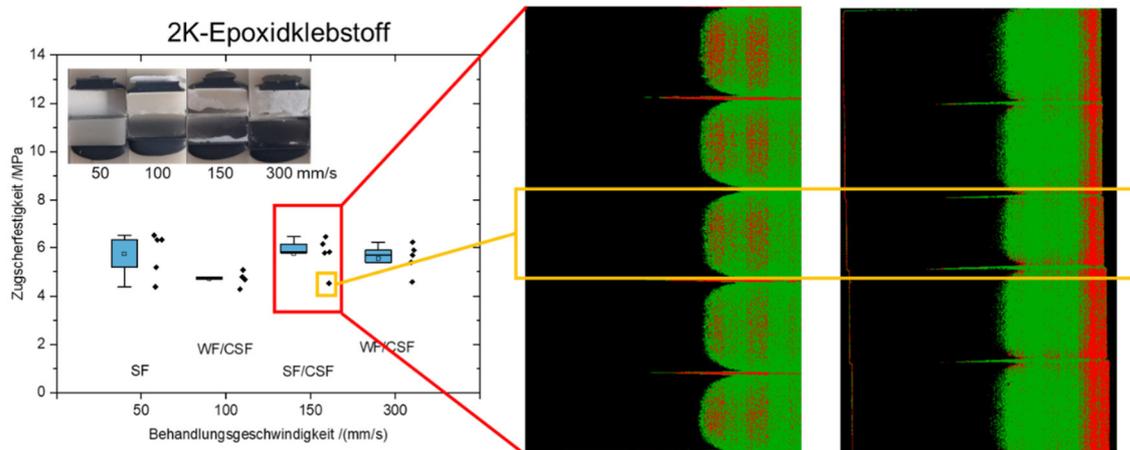


Abbildung 25: Vergleich der Zugscherfestigkeiten mit 2K-Epoxyd bei 150 mm/s Vorbehandlungsgeschwindigkeit mit den Ergebnissen der Klassifizierung aus den HSI-Daten.

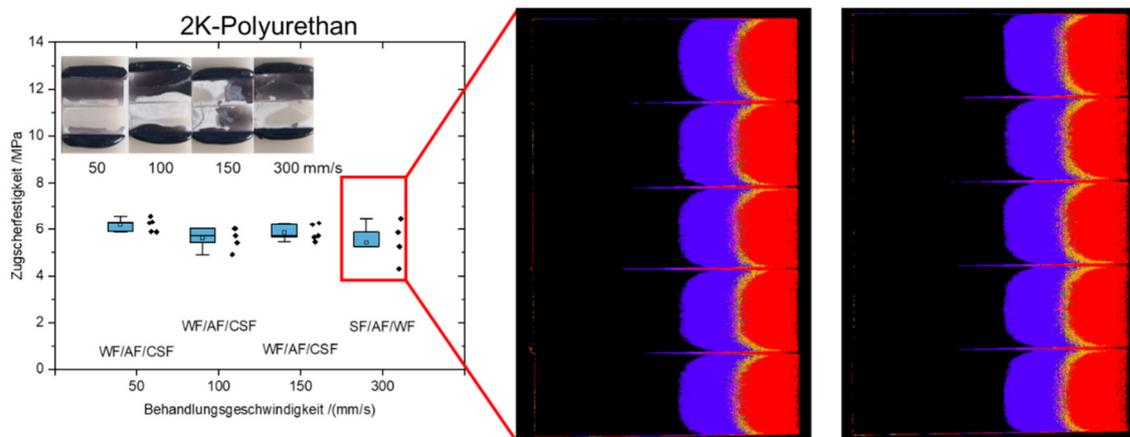


Abbildung 26: Vergleich der Zugscherfestigkeiten mit 2K-Polyurethan bei 150 mm/s Vorbehandlungsgeschwindigkeit mit den Ergebnissen der Klassifizierung aus den HSI-Daten.

### 5.1.2 Niederdruckplasma

Bei der Vorbehandlung mit NDP wurde drei verschiedene Gase untersucht: Sauerstoff, Stickstoff und Luft. Abbildung 27 zeigt exemplarisch eine Auswertung der HSI-Messungen bei einer Vorbehandlungszeit von 120 s mit den drei verschiedenen Gasen. Hierbei fällt auf, dass Sauerstoff und Stickstoff sehr gut klassifiziert werden können. Bei Luft zeigen sich leichte Überschneidungen mit Sauerstoff und etwas größere Überschneidungen mit Stickstoff. Dies war zu erwarten, da Luft zu 78 % aus Stickstoff besteht und zu ca. 21 % aus Sauerstoff. Nichtsdestotrotz lassen sich die unterschiedlichen Prozessgase gut voneinander trennen.

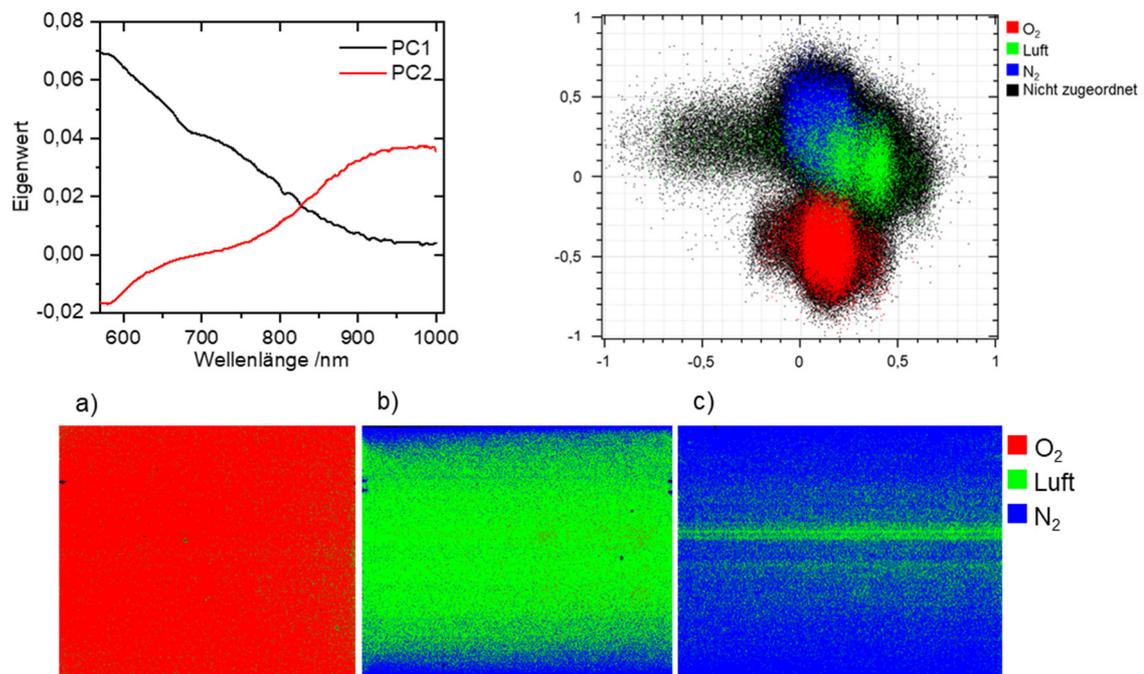


Abbildung 27: Bei einer Vorbehandlungszeit von 120 s lassen sich die unterschiedlichen Gase mit Hilfe der HSI gut klassifizieren.

#### 5.1.2.1 Niederdruckplasma mit Sauerstoff

Bei der Vorbehandlung mittels NDP mit Sauerstoff als Prozessgas zeigt Abbildung 28, dass mit Hilfe der Laser-HSI und der genutzten Vorverarbeitungen die unterschiedlichen Vorbehandlungsdauern zuverlässig klassifiziert werden können.

Die freie Oberflächenenergie, sowohl der disperse als auch der polare Anteil, steigt mit einer Zunahme der Vorbehandlungszeit, wie man Abbildung 30 entnehmen kann. Dies führt jedoch nicht automatisch zu einer verbesserten CAT-Festigkeit mit 2K-Epoxidklebstoff DELO-DUOPOX® AD840 für das farblose PP, wie die Werte in Abbildung 29 zeigen. Scheint die mittlere Festigkeit zunächst mit zunehmender Vorbehandlungszeit anzusteigen, sinkt sie bei 300 s Behandlungszeit rapide auf das Niveau einer unbehandelten Platte. Dies deutet darauf hin, dass eine Überbehandlung der Oberfläche vorliegt. Die Bruchbilder (s. Abbildung 31) zeigt überwiegend Adhäsionsbruch mit stellenweise Weißbruch des Substrats.

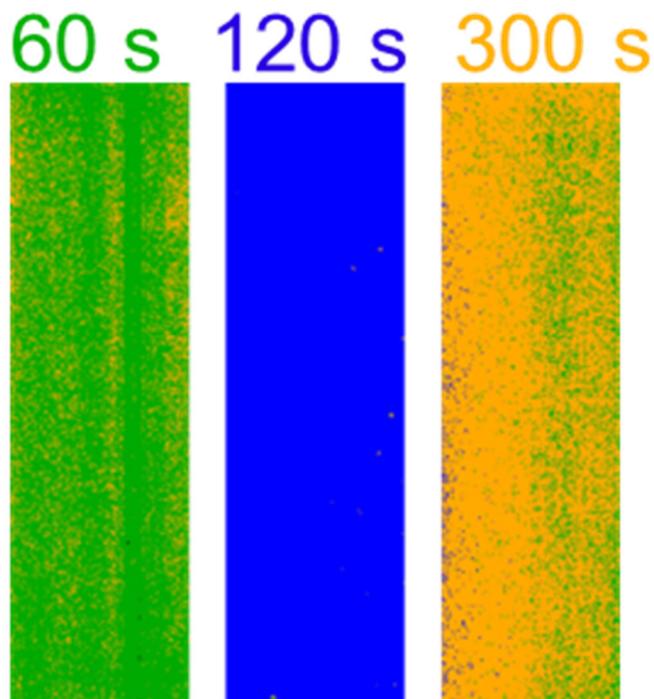


Abbildung 28: Klassifizierung der unterschiedlichen Vorbehandlungszeiten mittels Laser-HSI.

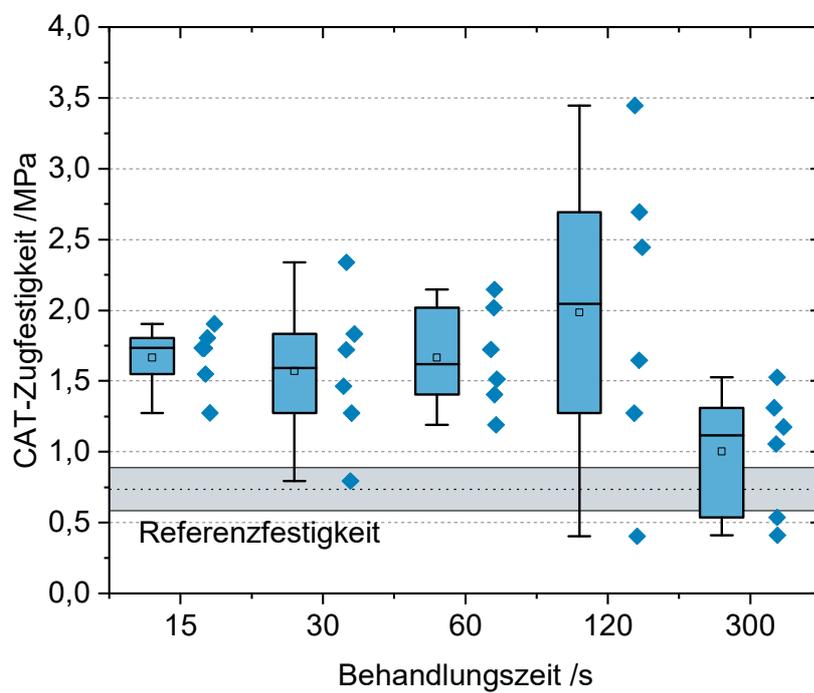


Abbildung 29: Gemessene CAT-Zugfestigkeiten mit 2K-Epoxidklebstoff DELO-DUOPOX® AD840 auf PP bei unterschiedlichen Behandlungszeiten mit NDP mit Sauerstoff.

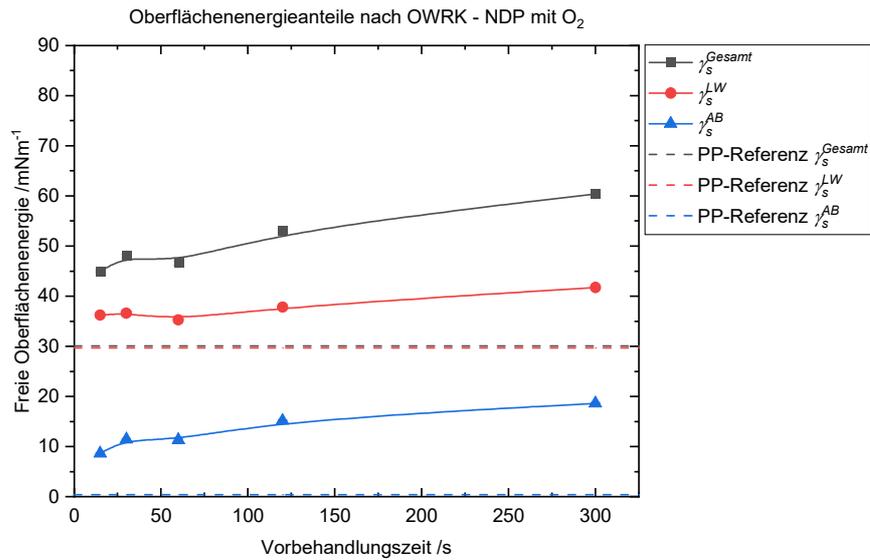


Abbildung 30: Ermittelte Oberflächenenergie in Abhängigkeit der Vorbehandlungszeit auf PP.

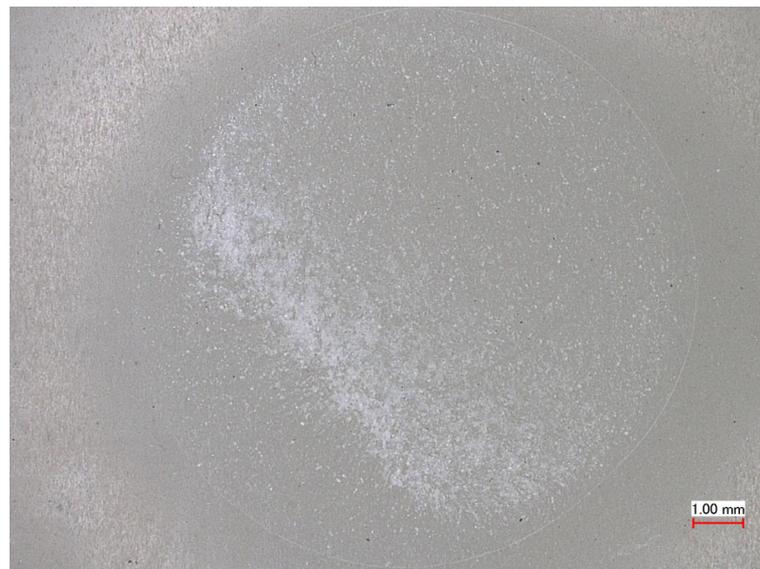


Abbildung 31: Beispielhaftes Bruchbild für 120 s NDP-Vorbehandlungszeit auf PP. Das Bruchbild zeigt überwiegend AF und stellenweise SWF.

#### 5.1.2.2 NDP mit Stickstoff

Bei der Vorbehandlung mit Stickstoff erreicht die dreie Oberflächenenergie auf PP bereits bei einer Behandlungsdauer von 120 s ein Plateau (s. Abbildung 32). Bei den Festigkeitsuntersuchungen mit 2K-Epoxidklebstoff DELO-DUOPOX® AD840 sind die Schwankungen innerhalb einer Vorbehandlungszeit sehr groß, sodass kaum ein Trend erkennbar ist. Bei einer Vorbehandlungszeit von 300 s scheint jedoch eine Überbehandlung aufgrund der tendenziell sinkenden Wertevorzuliegen, da keine der Festigkeiten über die Referenzwerte hinauskommt. Die Bruchbilder zeigen Adhäsionsbruch, wie Abbildung 32 d) exemplarisch für 60 s Vorbehandlungszeit zeigt. Anhand der HSI-Messungen können die unterschiedlichen Vorbehandlungszustände zuverlässig klassifiziert werden.

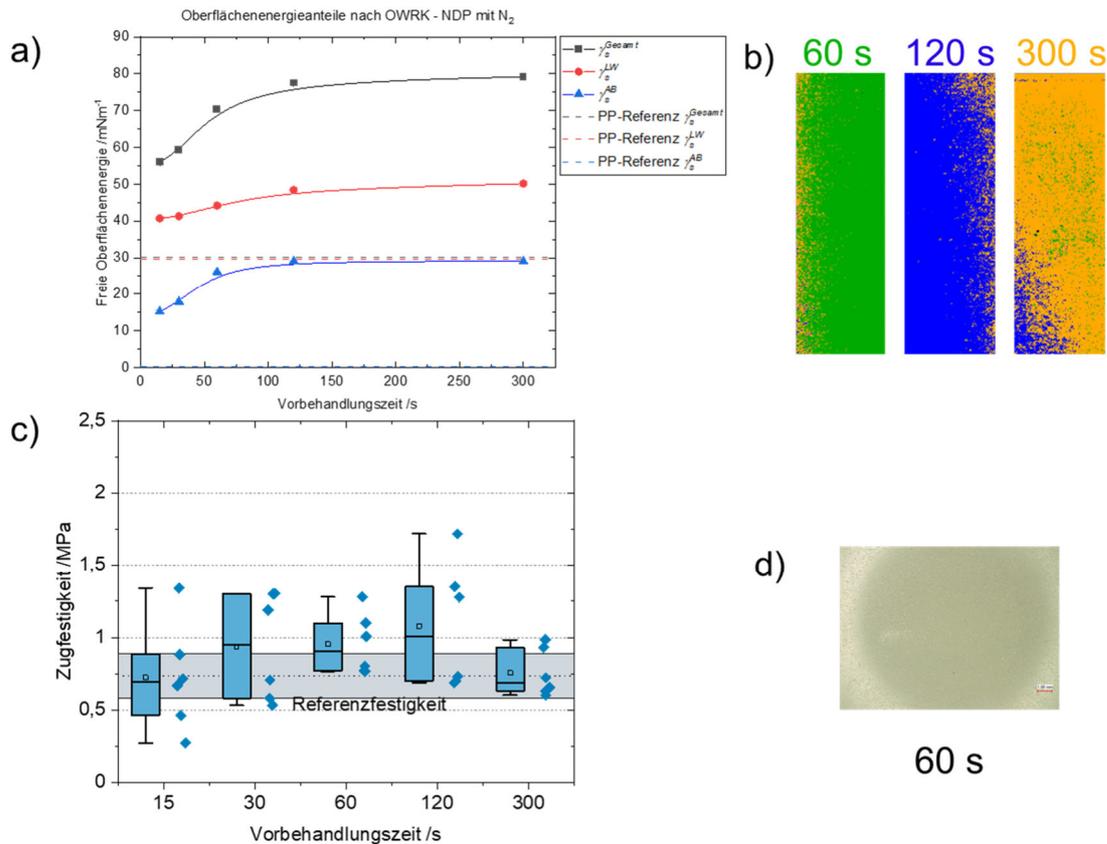


Abbildung 32: a) Zunahme der Oberflächenenergie mit steigender Behandlungszeit bei NDP mit N<sub>2</sub>, b) Klassifizierung der unterschiedlichen Vorbehandlungszustände mittels Laser-HSI, c) Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen in Abhängigkeit der Vorbehandlungsdauer und d) beispielhaftes Bruchbild bei der Vorbehandlungsdauer von 60 s.

### 5.1.2.3 NDP mit Luft

Bei der Vorbehandlung der Proben mit NDP mit Luft zeigt sich, dass die freie Oberflächenenergie zunächst ansteigt, um bei einer Vorbehandlungsdauer von 300 s wieder abzufallen (s. Abbildung 33 a)). Daher wurden Abwaschversuche mit Isopropanol durchgeführt, um niedermolekulare Abbauprodukte (sog. LMWOM) abzuwaschen und damit nachzuweisen. Nach dem Abwasch zeigen die Kurvenverläufe ebenfalls einen Anstieg bis 120 s Vorbehandlungsdauer und erreichen dann ein Plateau. Dies bedeutet, dass bei jedem Prozessparameter zwar LMWOMs in geringen Mengen entstehen. Ab 120 s beginnt aber zunehmend eine Überbehandlung und Zersetzung. Das Optimum liegt folglich bei ca. 120 s Behandlungsdauer. Die CAT-Zugfestigkeiten mit 2K-Epoxidklebstoff DELODUOPOX® AD840 (s. Abbildung 33 c)) steigen zunächst an, bevor sie bei einer Behandlungsdauer von 120 s wieder abnehmen und bei 300 s Vorbehandlungsdauer wieder auf das Niveau der Referenzfestigkeit absinken. Dies bestätigt die Überbehandlung ab ca. 120 s. Die Bruchbilder zeigen auch bei der Vorbehandlung mit NDP mit Luft Adhäsionsbrüche (s. exemplarisch Abbildung 33 d)). Die Klassifizierung der verschiedenen Vorbehandlungsdauern mittels Laser-HSI ist auch für NDP mit Luft zuverlässig möglich.

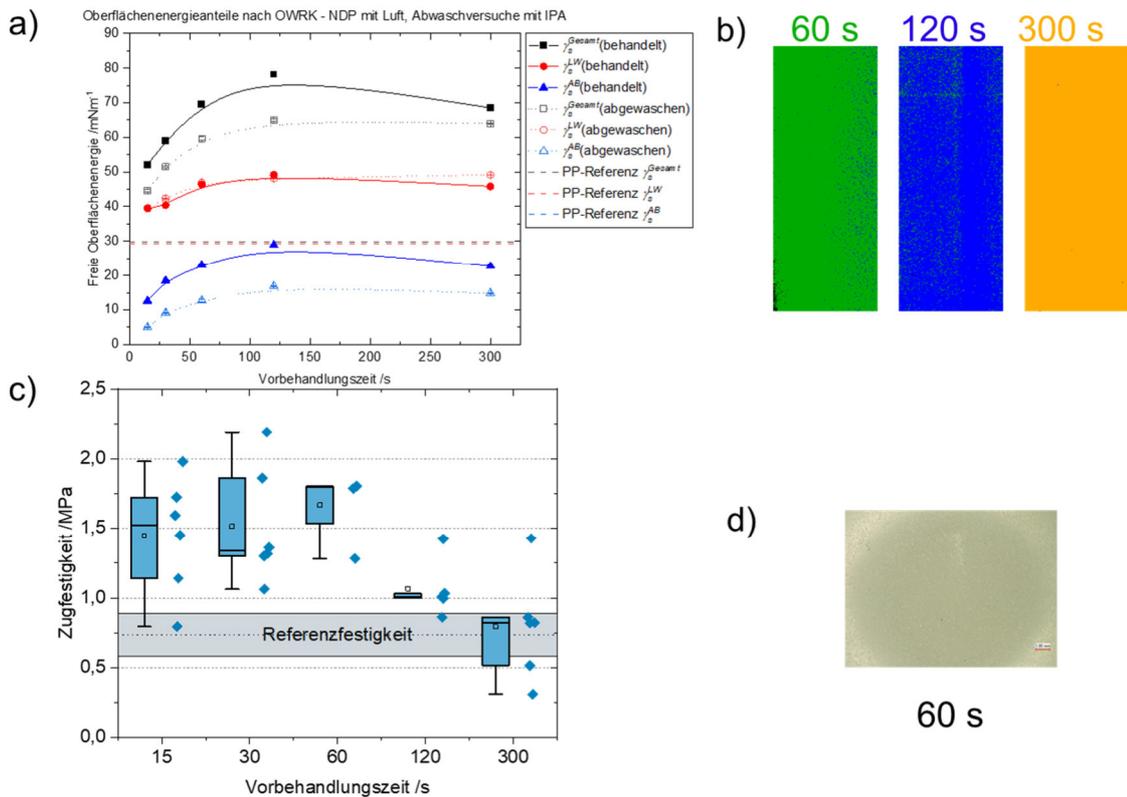


Abbildung 33: a) Zunahme der Oberflächenenergie mit steigender Behandlungszeit bei NDP mit Luft, b) Klassifizierung der unterschiedlichen Vorbehandlungszustände mittels Laser-HSI, c) Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen in Abhängigkeit der Vorbehandlungsdauer und d) beispielhaftes Bruchbild bei der Vorbehandlungsdauer von 60 s.

### 5.1.3 Beflammen

#### 5.1.3.1 Bestimmung optimaler Behandlungsabstand

Zunächst wurde für die Vorbehandlung mittels Beflammen der optimale Arbeitsabstand ermittelt. Hierzu wurde bei einer Geschwindigkeit von 200 mm/s der Abstand von 30 mm über 40 mm zu 50 mm variiert und für alle Abstände die freie Oberflächenenergie ermittelt. Abbildung 34 zeigt, dass ein Maximum der freien Oberflächenenergie bei einem Abstand von 40 mm erreicht wird, weswegen dieser Abstand für die folgenden Versuche ausgewählt wurde.

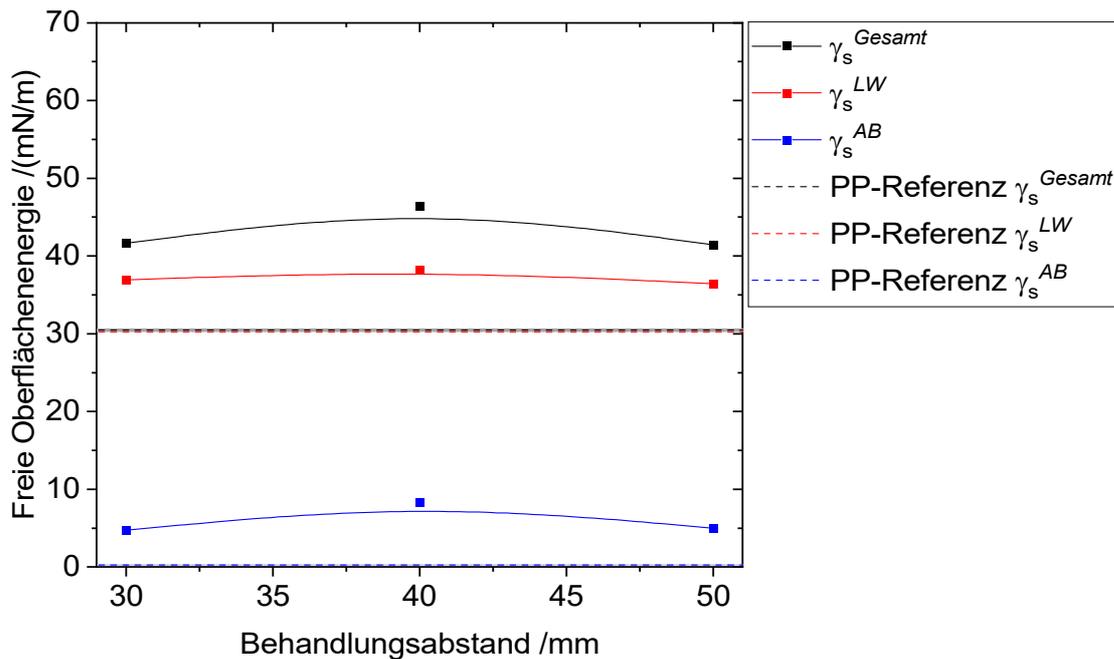


Abbildung 34: Oberflächenenergie in Abhängigkeit des Vorbehandlungsabstands bei einer Geschwindigkeit von 200 mm/s.

### 5.1.3.2 Variation der Vorbehandlungsgeschwindigkeiten

Nachdem der optimale Abstand zwischen Brenner und Probe auf 40 mm bestimmt wurde, wurden mit dieser Einstellung die Vorbehandlungsgeschwindigkeiten variiert. Abbildung 35 a) zeigt den Verlauf der Oberflächenenergie bei Zunahme der Behandlungsgeschwindigkeit. Hier zeigt sich, dass bei 200 mm/s ein Maximum der Gesamtoberflächenenergie erreicht wird. Wird die Geschwindigkeit reduziert, kommt es zu einer Abnahme der Oberflächenenergie, da die Prüfplatten durch die starke Hitzeeinwirkung an der Grenze zum oberflächennahen Aufschmelzen sind und teilweise oberflächennah verbrennen. Bei höheren Behandlungsgeschwindigkeiten wird die Oberfläche hingegen weniger stark aktiviert.

In den CAT-Zugfestigkeiten (s. Abbildung 35 b)) zeigt sich ebenfalls ein Maximum bei einer Vorbehandlungsgeschwindigkeit von 200 mm/s. Im Vergleich zu den anderen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten mit Weißbruch des Substrats zeigt sich bei 200 mm/s ein größerer Anteil von kohäsivem Fügeversagen (CSF). Auch dies bestätigt das Optimum bei diesem Behandlungssetup.

Die Klassifizierung anhand der HSI-Daten war für die beflamten Proben nicht so eindeutig wie für die vorherigen Vorbehandlungsmethoden. Abbildung 36 zeigt, dass lediglich die Behandlungsgeschwindigkeiten von 200 mm/s zuverlässig klassifiziert werden kann. Bei einer Behandlungsgeschwindigkeit von 400 mm/s werden die Proben überwiegend richtig zugeordnet, eine Probe wird jedoch komplett falsch klassifiziert und der Geschwindigkeit 200 mm/s zugeordnet.

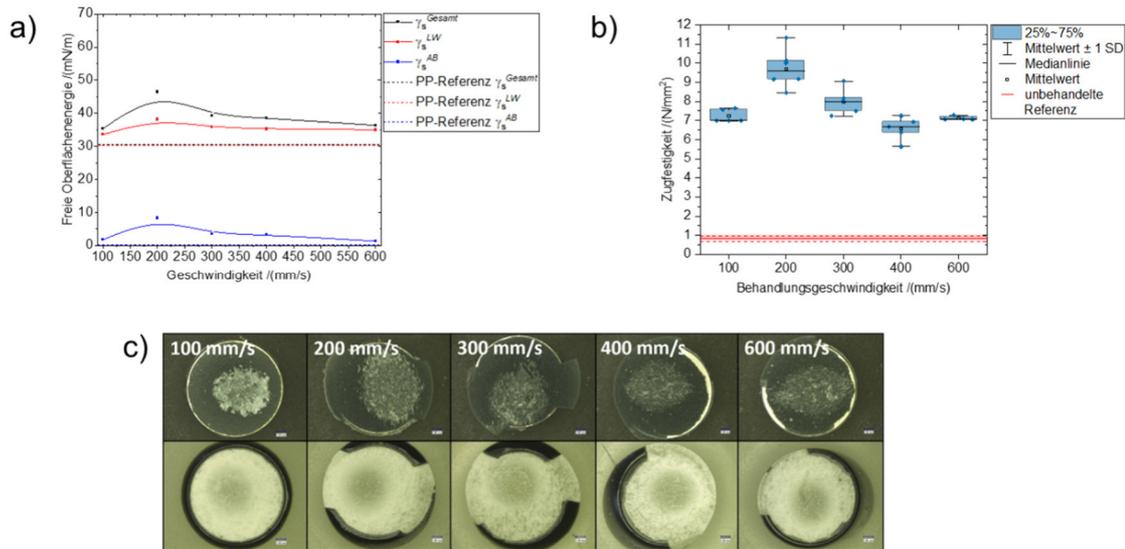


Abbildung 35: a) Oberflächenenergie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Brenners, b) zugehörige CAT-Zugfestigkeiten mit 2K-Epoxidklebstoff DELO-DUOPOX® AD840 und c) Bruchbilder der unterschiedlichen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten (CSF/SWF).

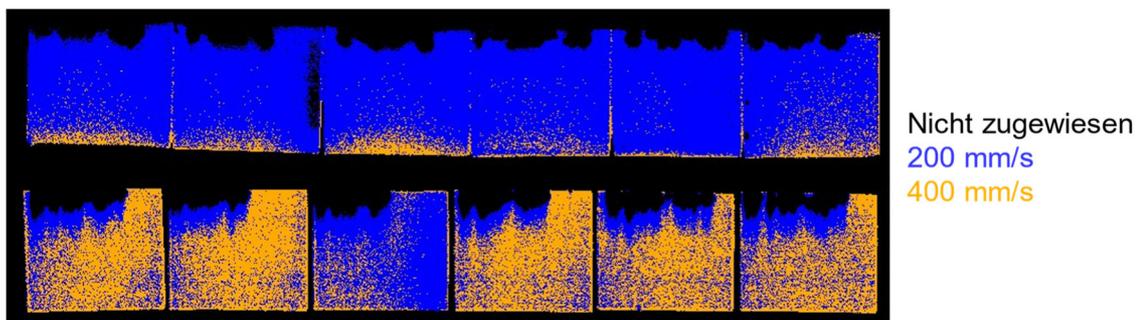


Abbildung 36: Klassifizierungsversuch für die Vorbehandlungszustände 200 mm/s und 400 mm/s.

## 5.2 PC/ABS

Für PC/ABS wurden die gleichen Vorbehandlungsmethoden wie für PP untersucht. Dabei wurde lediglich naturfarbendes PC/ABS genutzt.

### 5.2.1 Atmosphärendruckplasma

Für die Vorbehandlung mit ADP wurden auch bei PC/ABS unterschiedlichen Düsenabstände getestet. Da die Unterschiede der Gesamtoberflächenenergie für die unterschiedlichen Abstände minimal waren, wurde der gleiche Arbeitsabstand von 8 mm wie für PP verwendet. Die Vorbehandlungsgeschwindigkeiten wurde für diesen Abstand variiert. Abbildung 37 a) zeigt die freie Oberflächenenergie für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Mit zunehmender Geschwindigkeit nimmt die freie Oberflächenenergie und insbesondere der polare Anteil leicht ab, da natürlich mit zunehmender Geschwindigkeit die Behandlungsintensität sinkt. Aus den CAT-Zugfestigkeiten mit dem 2K-Epoxidklebstoff DELO-DUOPOX® AD840 lässt sich kein Trend erkennen. Die Zugfestigkeiten liegen nur minimal über und teilweise sogar unter den Referenzfestigkeiten (s. Abbildung

37 b)). Die Bruchbilder zeigen überwiegend adhäsives Versagen (AF) mit prozentual geringen Anteilen von Weißbruch im Substrat (SWF) (s. Abbildung 37 c)).

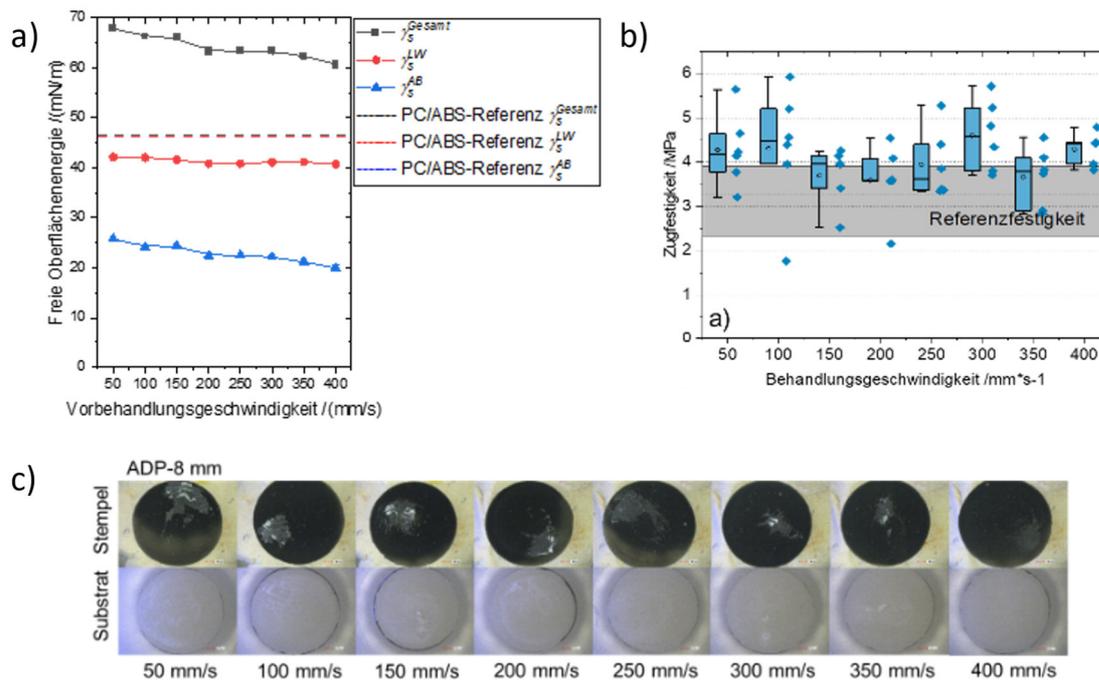


Abbildung 37: a) Oberflächenenergie bei unterschiedlichen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten und einem Düsenabstand von 8 mm, b) Zugfestigkeiten bei den unterschiedlichen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten und c) zugehörige Bruchbilder.

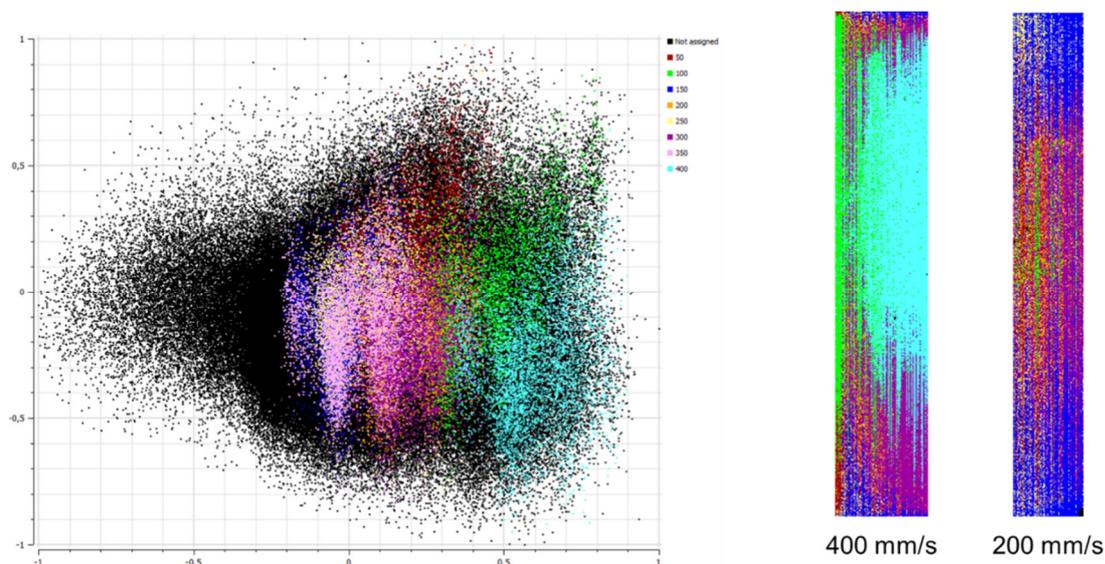


Abbildung 38: PCA mit allen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten (links) und Klassifizierung für zwei ausgewählte Vorbehandlungsgeschwindigkeiten (rechts).

Bei der Klassifizierung der unterschiedlichen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten fällt auf, dass sich die verschiedenen Geschwindigkeiten in der PCA stark überlappen (s. Abbildung 38). Eine Klassifizierung der einzelnen Geschwindigkeiten war daher nicht zuverlässig möglich (s. Abbildung 38). Im Kontext der nicht signifikanten Unterschiede bei

den OFE-Werten und CAT-Festigkeitswerten ist dies aber zu erwarten. Ohne Festigkeitsreferenzierung ist auch eine HSI-Unterscheidung nicht zielführend.

### 5.2.2 Niederdruckplasma

In Abbildung 39 sind die Fluoreszenzspektren für die mit NDP mit unterschiedlichen Prozessgasen vorbehandelten Probekörper aufgezeigt. Die Fluoreszenz ist bei den mit Sauerstoff vorbehandelten Proben eher gering, die Werte für Luft und Stickstoff sind etwas höher. Luft liegt dabei zwischen Sauerstoff und Stickstoff, was sich durch die Zusammensetzung von Luft (ca. 78 % Stickstoff und ca. 21 % Sauerstoff) erklären lässt.

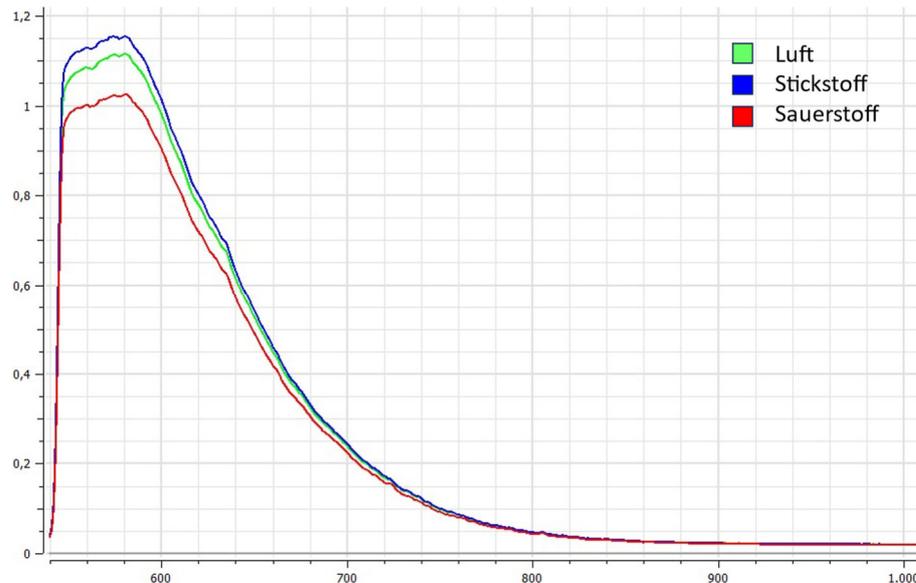


Abbildung 39: Gemittelte Spektralkurven für die unterschiedlichen Prozessgase.

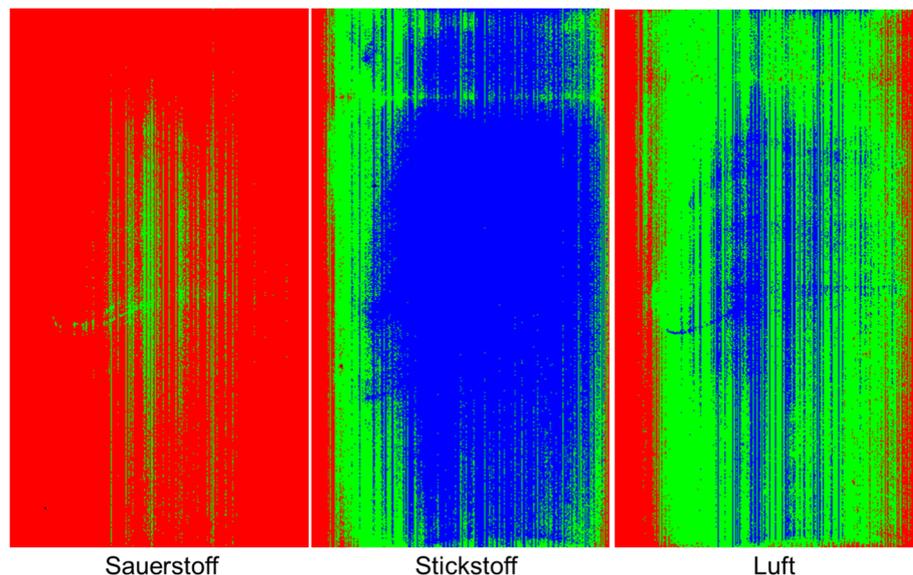


Abbildung 40: Klassifizierung der unterschiedlichen Prozessgase (rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grün: Luft) bei 120 s Vorbehandlungszeit auf PC/ABS.

Die Klassifizierung der unterschiedlichen Prozessgase anhand der HSI-Bilder war erfolgreich (s. Abbildung 40). Die stellenweise Fehlklassifizierung lässt sich hier ebenfalls aus der Zusammensetzung von Luft, als Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff, erklären.

### 5.2.2.1 NDP mit Sauerstoff

Bei der Vorbehandlung von PC/ABS mit NDP mit Sauerstoff zeigen die vorbehandelten Proben eine Steigerung der freien Oberflächenenergie (s. Abbildung 41 a)). Die Zugfestigkeiten mit einem 2K-Epoxid zeigen Schwankungen im Bereich der Referenzfestigkeit. Es ist ein leichter Anstieg der Festigkeit erkennbar, welcher jedoch mit einer deutlich höheren Streuung der Zugfestigkeiten einhergeht. Werden die Bruchbilder betrachtet (s. Abbildung 41 c), treten bei 15 s und der unbehandelten Referenz adhäsive Brüche (AF) auf. Mit zunehmender Behandlungszeit und damit Behandlungsintensität nimmt der Mischbruch aus AF, Substratbruch (CSF) und Weißbruch im Substrat (SWF) zu.

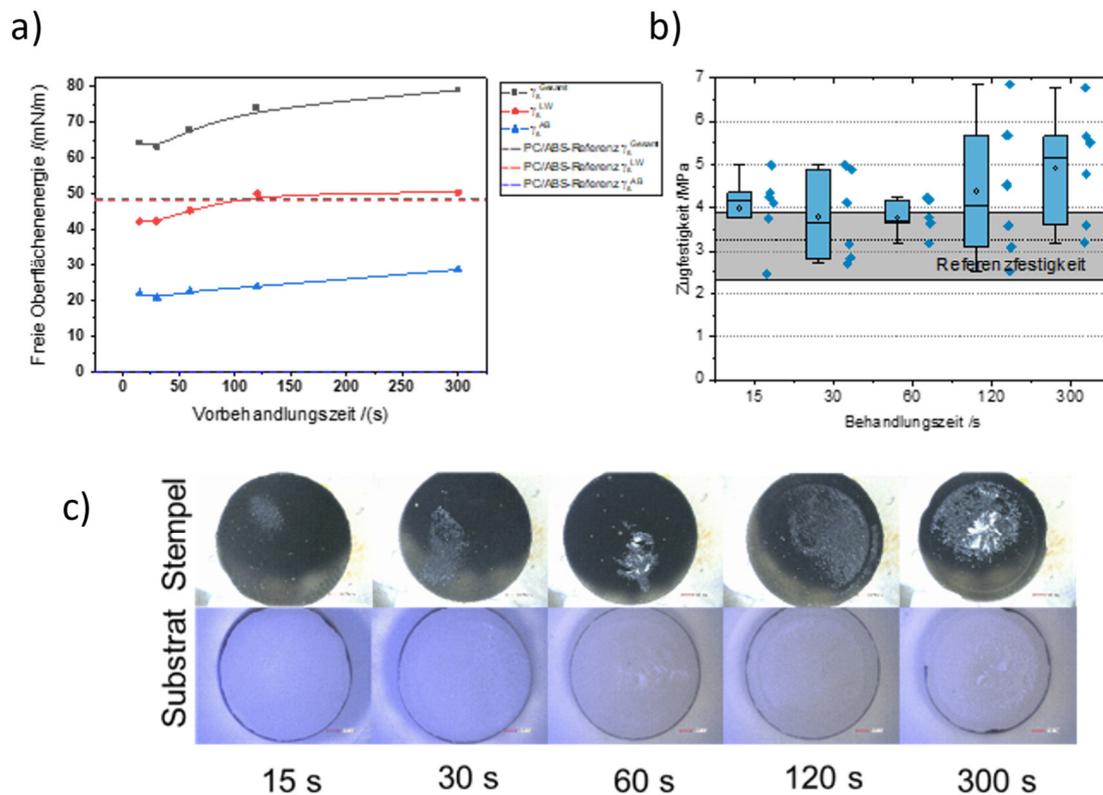


Abbildung 41: a) freie Oberflächenenergie für die unterschiedlichen Behandlungszeiten, b) Zugfestigkeiten für unterschiedliche Vorbehandlungszeiten (NDP mit Sauerstoff) mit 2K-Epoxidklebstoff DELO-DUOPOX® AD840 und c) zugehörige Bruchbilder.

Die gemittelten Intensitätsverläufe der Fluoreszenz für die unterschiedlichen Vorbehandlungszeiten sind in Abbildung 42 gezeigt. Die Verläufe liegen sehr eng beieinander, was aufgrund der Verläufe der OFE sowie der Zugfestigkeiten nicht überraschend ist, was aber auch zeigt, dass eine Klassifizierung nur schwer möglich ist (s. Abbildung 43). Die Vorbehandlungszeiten 30 s und 60 s weisen die geringste bzw. höchste Fluoreszenzintensität auf und sind vergleichsweise zuverlässig klassifiziert worden. Leider wird aber auch die Vorbehandlungszeit von 300 s überwiegend als 60 s klassifiziert.

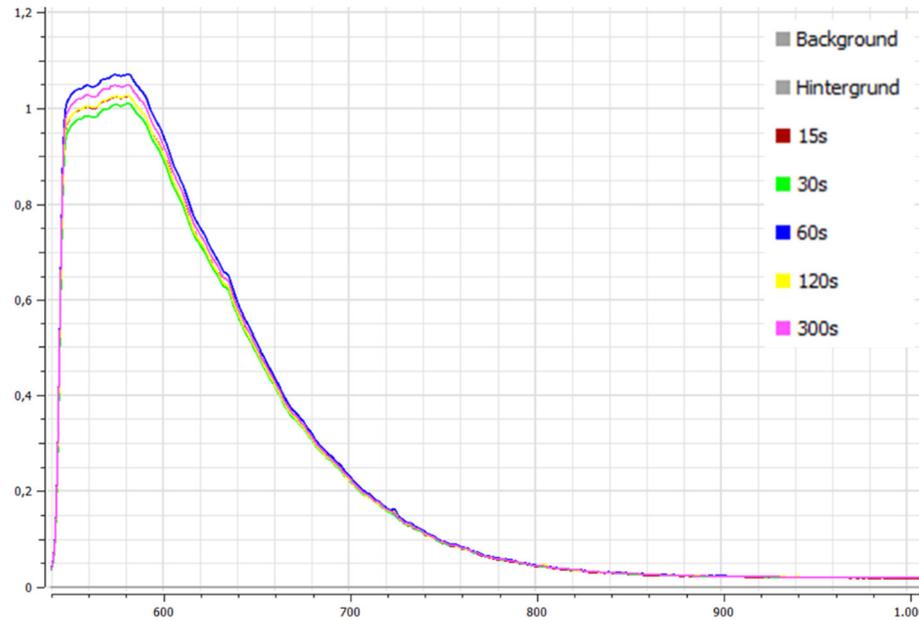


Abbildung 42: gemittelte Fluoreszenzintensitäten für die unterschiedlichen Vorbehandlungszeiten.

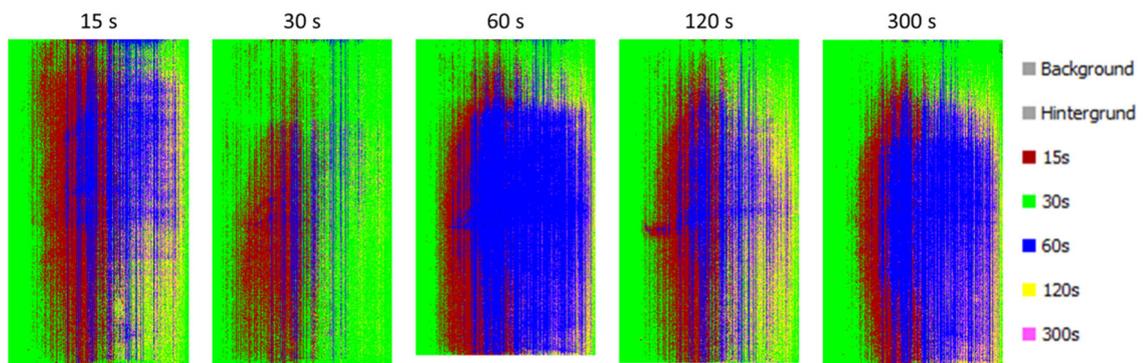


Abbildung 43: Klassifizierung der unterschiedlichen Vorbehandlungszeiten.

### 5.2.2.2 NDP mit Stickstoff

Bei der NDP-Behandlung mit Stickstoff steigt die freie Oberflächenenergie mit zunehmender Behandlungszeit an, was im Wesentlichen auf den Anstieg des polaren Anteils aufgrund des Einbaus funktioneller stickstoffhaltiger Gruppen zurückzuführen ist. (s. Abbildung 44 a). In Abbildung 44 b) sind Zugfestigkeiten für noch längere Behandlungszeiten zu sehen. Obwohl die OFE-Werte ab ca. 120 s Behandlungszeit in ein Plateau laufen, steigen die CAT-Festigkeiten weiter an. Im Vergleich zur Behandlung mit Luft werden eher stickstoffhaltige funktionelle Gruppen in die Oberfläche eingebaut, welche vermutlich für eine adhäsive Wechselwirkung mit dem verwendeten 2K-Epoxidklebstoff gut geeignet sind. Zwei Proben stechen hier besonders heraus, da sie eine Festigkeit über 8 MPa aufweisen. Allerdings werden auch bei drei Klebungen Werte unter 6 MPa und damit nur geringfügig über der Referenzfestigkeit erzielt. Bei der Klassifizierung der Vorbehandlungszustände mittels HSI-Messungen (s. Abbildung 44 c)) konnten diese Proben zuverlässig detektiert werden. Auch die anderen Vorbehandlungszustände konnten zuverlässig klassifiziert werden.

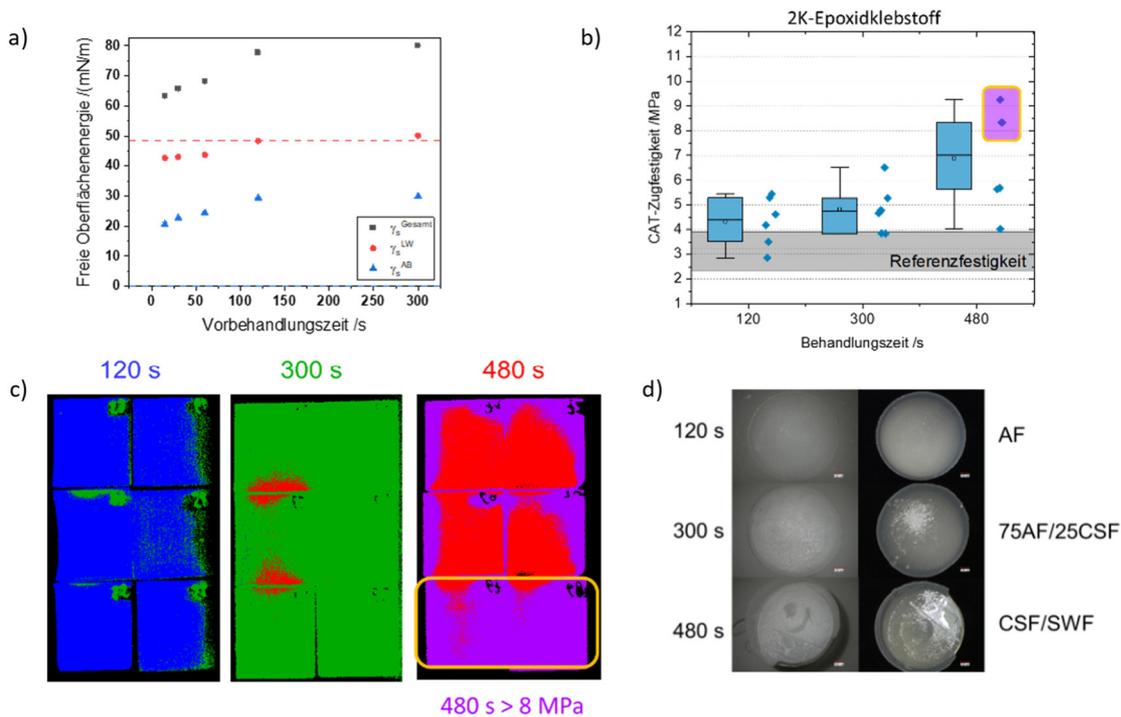


Abbildung 44: a) Oberflächenenergie in Abhängigkeit der Vorbehandlungsgeschwindigkeit, b) Zugfestigkeiten abhängig von der Vorbehandlungsgeschwindigkeit, eingerahmt sind bei 480 s Behandlungszeit zwei Proben mit hoher Zugfestigkeit c) Klassifizierung der einzelnen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten, eingerahmt sind die beiden Proben, die in b) eine besonders hohe Zugfestigkeit aufwiesen, d) Bruchbilder für die unterschiedlichen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten.

In den Bruchbildern (s. Abbildung 44 d)) zeigt sich, dass erst bei sehr hohen Vorbehandlungsintensitäten, also langen Vorbehandlungszeiten, eine so gute Haftung erzielt wird, dass es zu kohäsivem Versagen des Fügeteils, teilweise mit Weißbruch des Substrats, kommt.

### 5.2.2.3 NDP mit Luft

Bei der Vorbehandlung mit NDP mit Luft zeigt sich für PC/ABS ein Anstieg der freien Oberflächenenergie mit der Behandlungsdauer (s. Abbildung 45 a)). Bei der Untersuchung der Zugfestigkeiten ist die Streuung innerhalb der einzelnen Parametersätze sehr hoch, und ein Anstieg der Zugfestigkeit kann erst bei 300 s Behandlungsdauer beobachtet werden (s. Abbildung 45 b)). Bei den Bruchbildern zeigt sich, dass sich das Bruchverhalten von Adhäsionsbruch (AF) zu kohäsivem Fügebruch (CSF), teilweise mit Weißbruch des Substrats (SWF) verschiebt, was darauf hinweist, dass die Aktivierung der Oberfläche erfolgreich war.

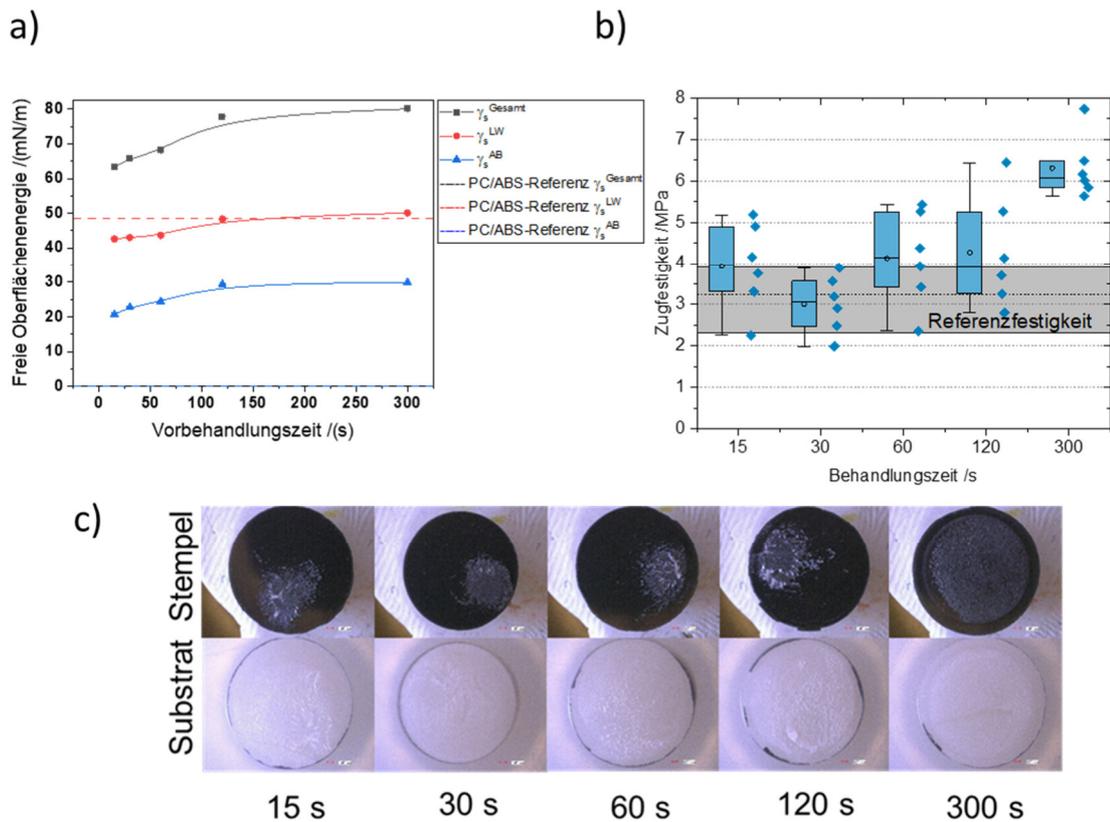


Abbildung 45: a) freie Oberflächenenergie für die unterschiedlichen Behandlungszeiten, b) Zugfestigkeiten für unterschiedliche Vorbehandlungszeiten mit 2K-Epoxidklebstoff DELO-DUOPOX® AD840 und c) zugehörige Bruchbilder.

Die Fluoreszenzintensität der HSI-Messungen (s. Abbildung 46) steigt bis zu einer Vorbehandlungszeit von 60 s an, um anschließend wieder abzufallen und bei 300 s Vorbehandlungszeit wieder unter das Niveau von 15 s Vorbehandlung zu sinken. Dies korreliert nicht mit den Ergebnissen der Zugfestigkeiten, die im Bereich von 300 s Vorbehandlungszeit signifikant erhöht sind. Insgesamt liegen die Fluoreszenzintensitäten sehr nah beieinander, was die Klassifizierung der einzelnen Zustände stark erschwert. So können die Zustände 60 s und 120 s einigermaßen von den anderen Vorbehandlungszuständen getrennt werden (s. Abbildung 47), jedoch nicht zuverlässig voneinander. Die Ergebnisse suggerieren etwa eine 50/50 Verteilung der jeweiligen Klasse. Die anderen Klassen lassen sich kaum voneinander unterscheiden und zeigen alle ähnlich gemischte Ergebnisse.

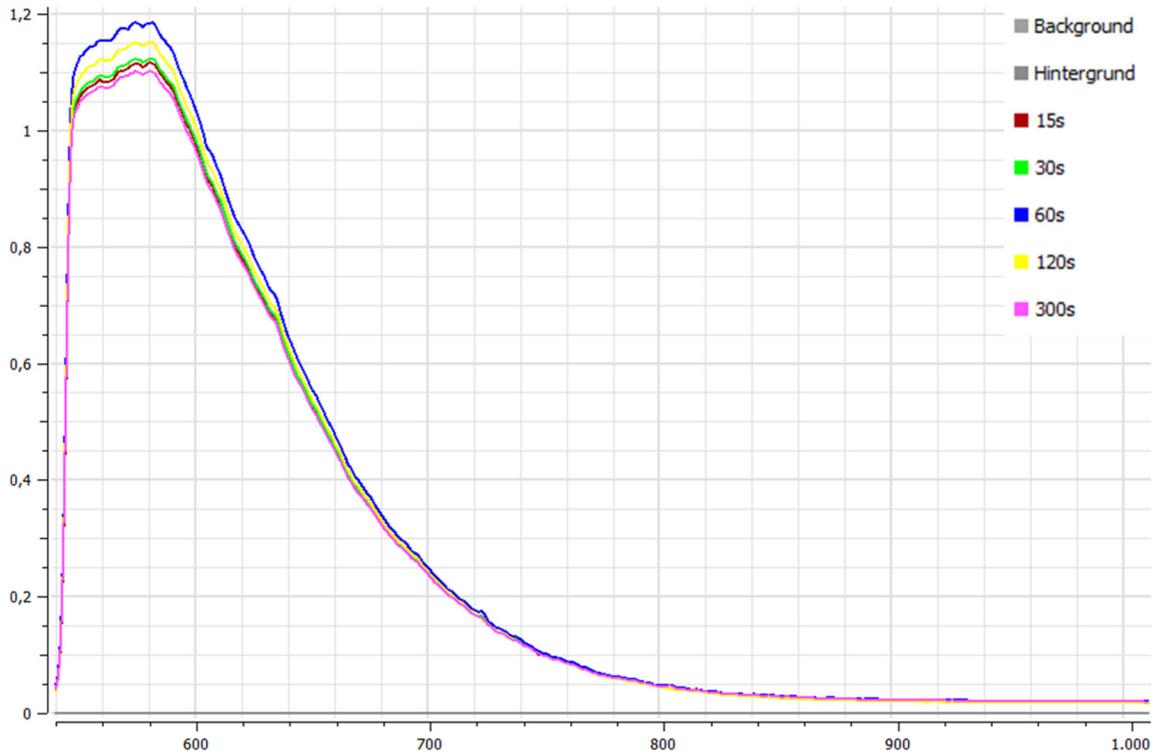


Abbildung 46: Intensitätsverlauf für die unterschiedlichen Behandlungszeiten mit NDP mit Luft.

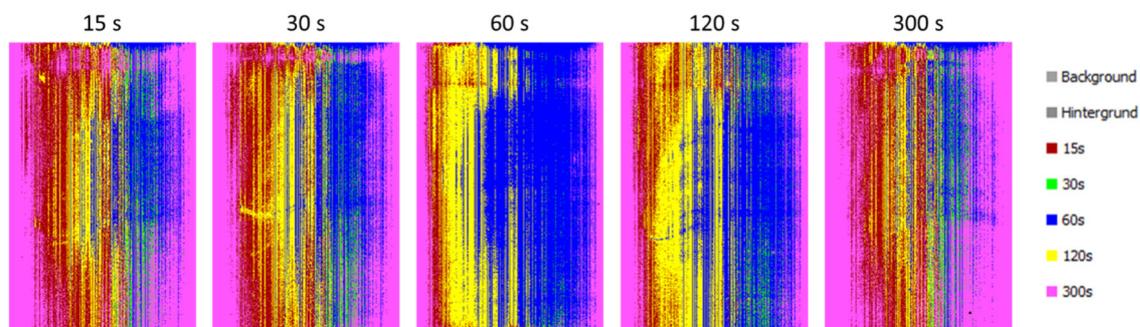


Abbildung 47: Klassifizierung der unterschiedlichen Vorbehandlungszeiten.

### 5.2.2.3.1 Langzeituntersuchungen der Vorbehandlung mit NDP mit Luft

Um zu untersuchen, ob die HSI geeignet ist, die Restaktivierung der Oberfläche einige Zeit nach der Vorbehandlung zu charakterisieren, wurde eine Oberfläche mit NDP mit Luft für 60 Sekunden vorbehandelt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von zwei Wochen sowohl die Oberflächenenergie als auch die Fluoreszenz mittels Laser-HSI aufgenommen. Abbildung 48 zeigt den Verlauf der freien Oberflächenenergie über den Verlauf von zwei Wochen. Der disperse Anteil bleibt nahezu unverändert, während der polare Anteil mit der Zeit absinkt.

Abbildung 49 zeigt den Verlauf der Fluoreszenzintensität über den gleichen zeitlichen Verlauf. Hier zeigt sich, dass die Intensität mit der Zeit abnimmt, ähnlich dem polaren Anteil der freien Oberflächenenergie. Wie auch die freie Oberflächenenergie sinkt die Intensität jedoch nicht auf den Wert der unbehandelten Probe zurück. Unter der Voraussetzung, dass der aktivierte Zustand sich gut mittels HSI klassifizieren lässt, kann somit

das Abklingverhalten der Aktivierung (sog. hydrophobic recovery effekt) gemessen werden.

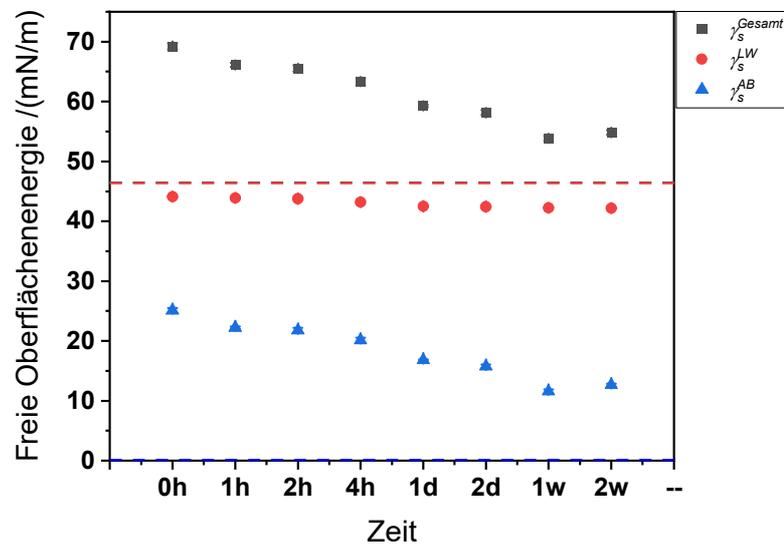


Abbildung 48: Verlauf der freien Oberflächenenergie über einen Zeitraum von zwei Wochen nach der Behandlung mit NDP mit Luft für 60 Sekunden.

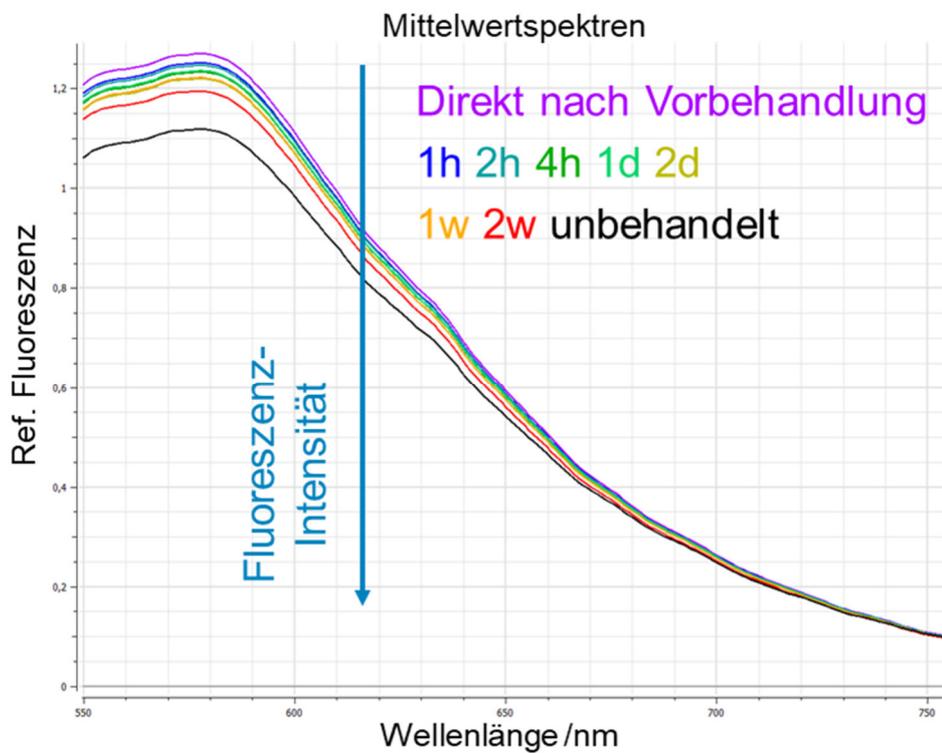


Abbildung 49: Verlauf der Fluoreszenzintensität über einen Zeitraum von zwei Wochen nach der Vorbehandlung.

### 5.2.3 Beflammen

Durch das Beflammen von PC/ABS steigt die Oberflächenenergie zunächst mit steigender Vorbehandlungsgeschwindigkeit an um bei Geschwindigkeiten oberhalb von 200 mm/s wieder abzusinken (s. Abbildung 50 a)). Bei den Zugfestigkeiten (s. Abbildung 50 b)) ist dieser Trend nicht erkennbar. Die Zugfestigkeiten sind jedoch im Vergleich zur unbehandelten Probe erhöht, zeigen aber keine Unterschiede hinsichtlich der Behandlungsintensität. Bei den Bruchbildern zeigt sich, dass die Brüche eine Mischung aus Adhäsivbruch und kohäsivem Fügeiteilbruch.

Die Klassifizierung der unterschiedlichen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten mittels HSI ist für die beflamten Proben nicht eindeutig möglich (s. Abbildung 50 d)). So werden die unbehandelten Proben nicht korrekt zugeordnet, während bei einer Vorbehandlungsgeschwindigkeit von 200 mm/s ein Teil der Probe als unbehandelt und nur etwa die Hälfte der Probe korrekt klassifiziert wird.

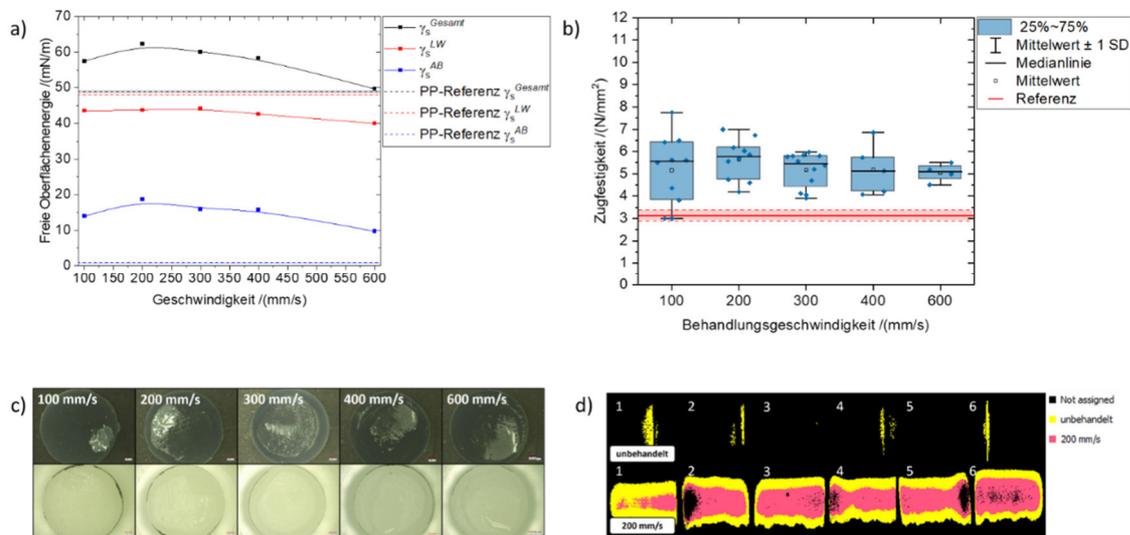


Abbildung 50: a) Oberflächenenergie für unterschiedliche Behandlungsgeschwindigkeiten beim Beflammen von PC/ABS, b) Zugfestigkeiten der vorbehandelten Proben (Klebstoff: DELO DUOPOX AD840), c) zugehörige Bruchbilder, d) Klassifizierung der Vorbehandlung.

### 5.3 Verunreinigungen

Um die Robustheit des Systems gegenüber Störeinflüssen zu untersuchen, wurden Platten mit Verunreinigungen, wie bspw. Fingerabdrücken und Staub, analysiert. Abbildung 51 zeigt die Aufnahme einer Platte, auf der ein Staubkorn detektiert wurde. Im Bild sowie im Spektrum zeigt sich, dass die Fluoreszenzintensität deutlich erhöht ist. Die Untersuchungen von Platten, welche mit Fingerabdrücken kontaminiert wurden, zeigten dagegen keine Unterschiede zu gereinigten Platten.

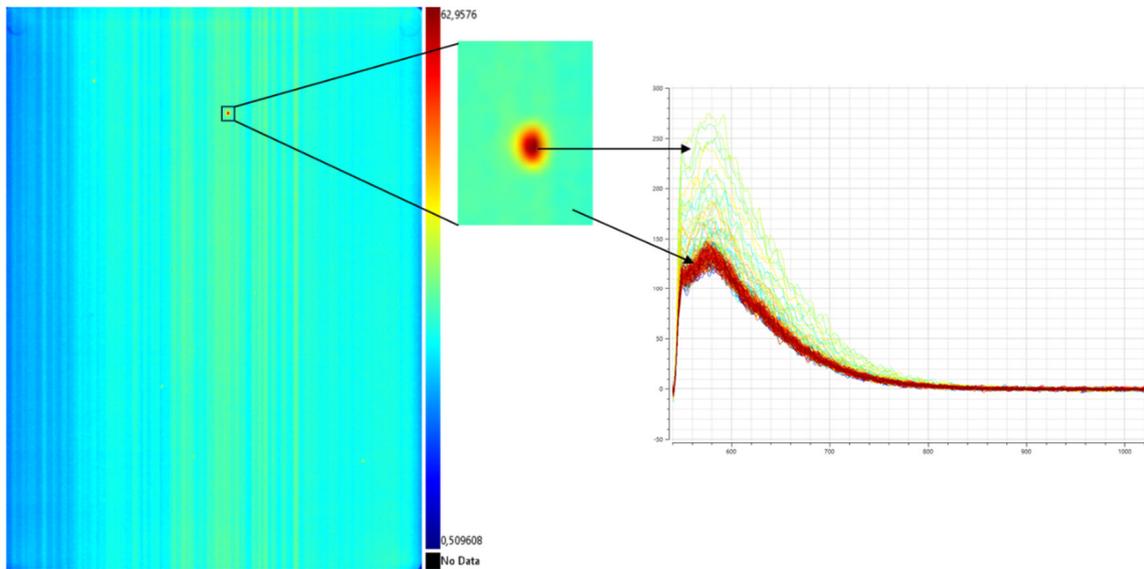


Abbildung 51: Aufnahme einer PP-Platte mit Staubkorn, Ausschnitt der Intensität des Staubkorns sowie den zugehörigen Spektren.

#### 5.4 Einfluss von Farbe und Struktur

In 5.1 wurde gezeigt, dass schwarz eingefärbte Materialien das gesamte Anregungslicht absorbieren und kein Fluoreszenzsignal detektiert werden kann, sodass nachfolgend ausschließlich naturfarbene Materialien untersucht wurden. Die grundsätzliche Eignung des Systems für farbige Bauteile konnte jedoch an gealterten Proben unterschiedlicher Einfärbung gezeigt werden. Abbildung 52 zeigt für drei verschiedenen Materialsysteme, welche der Laborbewitterung nach ISO 4892-2 ausgesetzt wurden, die Klassifizierung der unterschiedlichen Alterungszustände mittels Laser-HSI. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Klassifizierung auch für dunkle Farben (s. PMMA) zuverlässig möglich ist.

Bei strukturierten Proben (s. PE-HD) kommt es zu leichten Mischklassifizierungen, was auf die Oberflächenstruktur zurückgeführt werden kann. Dennoch ist eine Klassifizierung unterschiedlicher Zustände zuverlässig möglich.



Abbildung 52: Bewitterte Probekörper aus PMMA, PE-HD und PA 66 (oben) sowie die Klassifizierung der unterschiedlichen Bewitterungszustände (unten).

## 6 Zusammenfassung

In dem Forschungsvorhaben OF-HSI konnte gezeigt werden, dass sich die Laser-HSI in Kombination mit multivariater Datenanalyse und Klassifizierungsalgorithmen eignet, um unterschiedliche Vorbehandlungszustände von Kunststoffoberflächen zu detektieren.

Die Klassifizierung bei den Vorbehandlungsmethoden Beflammen, ADP sowie NDP mit den Prozessgasen Sauerstoff, Stickstoff und Luft hat bei dem unpolaren PP gute Ergebnisse geliefert. Durch den Einbau funktioneller Gruppen in die Oberfläche zeigen sowohl HSI-Signale als auch OFE-Werte und CAT-Festigkeiten deutliche Unterschiede. Die diversen Vorbehandlungszeiten und -geschwindigkeiten konnten gut voneinander unterschieden werden.

Die gleichen Untersuchungen beim polaren Blend aus PC/ABS lieferten etwas weniger aussagekräftige Ergebnisse. Zwar konnten die Prozessgase bei der Vorbehandlung mit NDP gut getrennt werden, die unterschiedlichen Vorbehandlungszeiten und -geschwindigkeiten für die einzelnen Methoden konnten jedoch nicht zuverlässig klassifiziert werden. Dies lag auch daran, dass die Fluoreszenzintensitäten der unterschiedlichen Vorbehandlungen sehr nah beieinander lagen.

Aus der Bestimmung der Oberflächenenergie und der Zugfestigkeit konnte abgeleitet werden, dass die Vorbehandlung in bestimmten Bereichen auch zu einer Überbehandlung und Schädigung der Oberfläche führen kann. Ähnlich wie bei OFE-Werten kann dies aus den reinen HSI-Bildern nicht abgeleitet werden, teilweise geben aber die Intensitätsverläufe der Fluoreszenzspektren einen Hinweis darauf, weil sie mit zunehmender Behandlungsintensität wieder abnehmen. Dies führt dann dazu, dass unterschiedliche Vorbehandlungszustände nicht voneinander getrennt werden können, da sich die Fluoreszenzspektren zu stark ähneln. Die Referenzprüfungen ergeben hier teilweise ebenfalls keine eindeutigen Ergebnisse, sodass zwar eine Klassifizierung möglich ist, jedoch damit nicht automatisch eine Korrelation zu den Referenzverfahren.

Die Fluoreszenzintensität nimmt auch mit der Zeit zwischen Vorbehandlung und Detektion ab, sodass auch hier eine Überschneidung der Spektren mit anderen Vorbehandlungszeiten und -intensitäten möglich ist. Die Zeit zwischen Ende der Vorbehandlung und Messung der Fluoreszenz muss demnach bekannt sein und bei der Klassifizierung berücksichtigt werden.

Großen Einfluss auf die Ergebnisse hat die genutzte Referenz für die Korrektur der Intensitätsverteilung des Lasers. Alle bislang eingesetzten Referenzierungen sind nicht optimal geeignet, sodass hier noch Optimierungspotential besteht.

Insgesamt lässt sich die Eignung der Laser-HSI für die Detektion von Vorbehandlungszuständen in gewisser Weise bestätigen und bietet die Möglichkeit als berührungsloses Verfahren prozessnah zur 100 %-Kontrolle eingesetzt zu werden. Hierfür ist im Vorhinein jedoch eine Klassifizierung der verschiedenen Zustände, die detektiert werden sollen, notwendig. Mit gewissem zusätzlichem Untersuchungsaufwand steht dem

industriellen Einsatz der Laser-HSI in der Qualitätssicherung von Vorbehandlungen bei Kunststoffen nichts entgegen. Je nach investiertem Aufwand lässt sich ein industrieller Einsatz in einem Zeithorizont von drei bis fünf Jahren realisieren. Zusätzliche Forschungsarbeit in angrenzenden Themenfeldern (z. B. Alterung von Kunststoffen) kann dazu führen, dass eine Optimierung des Verfahrens auch schneller vonstattengeht.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J. B. Calderon, "Oberflächenmodifizierung und -analytik von Polyimid," Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 2005.
- [2] B. Hagenhoff, "Kunststoffe unter der chemischen Lupe," *Kunststoffe*, Nr. 4, S. 65–69, 2014.
- [3] K. G. Kostov, T. Nishime, L. Hein und A. Toth, "Study of polypropylene surface modification by air dielectric barrier discharge operated at two different frequencies," *Surface and Coatings Technology*, Jg. 234, S. 60–66, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.09.041.
- [4] L.-A. O'Hare, S. Leadley und B. Parbhoo, "Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film," *Surf. Interface Anal.*, Jg. 33, Nr. 4, S. 335–342, 2002, doi: 10.1002/sia.1217.
- [5] R. M. France und R. D. Short, "Plasma treatment of polymers Effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of poly(styrene), low density poly(ethylene), poly(propylene) and poly(ethylene terephthalate)," *Faraday Trans.*, Jg. 93, Nr. 17, S. 3173–3178, 1997, doi: 10.1039/a702311a.
- [6] R. Foerch, G. Kill und M. J. Walzak, "Plasma surface modification of polyethylene: short-term vs. long-term plasma treatment," *Journal of Adhesion Science and Technology*, Jg. 7, Nr. 10, S. 1077–1089, 1993, doi: 10.1163/156856193X00592.
- [7] D. J. Pawson, A. P. Ameen, R. D. Short, P. Denison und F. R. Jones, "An investigation of the surface chemistry of poly(ether etherketone). I. The effect of oxygen plasma treatment on surface structure," *Surf. Interface Anal.*, Jg. 18, Nr. 1, S. 13–22, 1992, doi: 10.1002/sia.740180104.
- [8] G. Z. Xiao, "Effects of solvents on the surface properties of oxygen plasma-treated polyethylene and polypropylene films," *Journal of Adhesion Science and Technology*, Jg. 11, Nr. 5, S. 655–663, 1997, doi: 10.1163/156856197X00642.
- [9] E. Kraus *et al.*, "Analysis of the low-pressure plasma pretreated polymer surface in terms of acid–base approach," *Applied Surface Science*, Jg. 371, S. 365–375, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.247.
- [10] SKZ - Das Kunststoff-Zentrum, "Inline-Qualitätskontrolle der Oberflächenvorbehandlung von Kunststoffen mittels Thermografie: Laufendes Forschungsprojekt, IGF-Nr. 20320 N," 2020.
- [11] S. Stepanov, "In-line Monitoring von Atmosphärendruck-Plasmabehandlungen für die qualitätsgesicherte Verklebung,"
- [12] R. Hose, Hg. *Bond it: Nachschlagewerk zur Klebtechnik*, 4. Aufl. Landsberg am Lech: DELO Industrieklebstoffe GmbH & Co. KG. Text Ralf Hose, 2007.
- [13] A. Kopczynska, *Oberflächenspannungssphänomene bei Kunststoffen: Bestimmung und Anwendung* (Dissertation) (Technisch-wissenschaftlicher Bericht / Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg 52). Erlangen: Universität Erlangen Nürnberg, 2008.

- [14] U. Mock, "Über das Benetzungsverhalten polymermodifizierter Grenzflächen," Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Ludwigshafen am Rhein, 2004.
- [15] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, 6. Aufl. (VDI-Buch). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [16] U. Stroth, *Plasmaphysik: Phänomene, Grundlagen und Anwendungen*, 2. Aufl. (SpringerLink Bücher). Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2018.
- [17] G. Weigel, R. Hose, C. Mons, D. Pitschi und K. Trettin, Hg. *Bond it - Klebetechnik und ihre industrielle Anwendung: Nachschlagewerk zur Klebtechnik*, 6. Aufl. Landsberg am Lech: DELO Industrieklebstoffe GmbH & Co. KG. Text Ralf Hose, 2020.
- [18] B. Erwin, O. Tim A., R. Natalie und S. Hans-Jürgen, *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31. Aufl. München: Hanser, 2013.
- [19] M. Doobe, Hg. *Kunststoffe erfolgreich kleben: Grundlagen, Klebstofftechnologien, Best-Practice-Beispiele*. Wiesbaden, Heidelberg: Springer Vieweg, 2018.
- [20] S. Fischer, B. Faißt, U. Büttel und T. Eulenstein, *Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung: Vorbehandeln, beschichten, bedrucken, funktionalisieren, prüfen*, 2. Aufl. München: Hanser; Ciando, 2016. [Online]. Verfügbar unter: [https://ciando.com/book/index.cfm/bok\\_id/2203983](https://ciando.com/book/index.cfm/bok_id/2203983)
- [21] S. Farris, S. Pozzoli, P. Biagioni, L. Duó, S. Mancinelli und L. Piergiovanni, "The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers – A review," *Polymer*, Jg. 51, Nr. 16, S. 3591–3605, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.05.036.
- [22] A. Pijpers und R. J. Meier, "Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) spectral analysis," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Jg. 121, 1-3, S. 299–313, 2001, doi: 10.1016/S0368-2048(01)00341-3.
- [23] C. S. Alexander, M. C. Branch, M. Strobel, M. Ulsh, N. Sullivan und T. Vian, "Application of ribbon burners to the flame treatment of polypropylene films," *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 34, Nr. 6, S. 696–713, 2008, doi: 10.1016/j.pecs.2008.04.004.
- [24] M. Strobel, M. C. Branch, M. Ulsh, R. S. Kapaun, S. Kirk und C. S. Lyons, "Flame surface modification of polypropylene film," *Journal of Adhesion Science and Technology*, Jg. 10, Nr. 6, S. 515–539, 1996, doi: 10.1163/156856196X00562.
- [25] M. Heilig, E. Kraus, T. Hochrein und M. Bastian, "Charakterisierung und Qualitätssicherung von Oberflächenvorbehandlungen auf Kunststoffbauteilen," *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 95, Nr. 9, S. 1428–1440, 2023, doi: 10.1002/cite.202200073.
- [26] F. Thomsen, "Benetzung und Haftung normgerecht messen," *adhäsion KLEBEN & DICHTEN*, Jg. 57, Nr. 10, S. 26–29, 2013, doi: 10.1365/s35145-013-0398-1.
- [27] M. Jin, R. Sanedrin, D. Frese, C. Scheithauer und T. Willers, "Replacing the solid needle by a liquid one when measuring static and advancing contact angles," *Colloid Polym Sci*, Jg. 294, Nr. 4, S. 657–665, 2016, doi: 10.1007/s00396-015-3823-1.

- [28] M. Żenkiewicz, "Methods for the calculation of surface free energy of solids," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Jg. 24, Nr. 1, S. 137–145, 2007.
- [29] M. Strobel und C. S. Lyons, "An Essay on Contact Angle Measurements," *Plasma Processes Polym.*, Jg. 8, Nr. 1, S. 8–13, 2011, doi: 10.1002/ppap.201000041.
- [30] J. W. Drelich *et al.*, "Contact angles: history of over 200 years of open questions," *Surface Innovations*, Jg. 8, 1-2, S. 3–27, 2020, doi: 10.1680/jsuin.19.00007.
- [31] D. K. Owens und R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 13, Nr. 8, S. 1741–1747, 1969, doi: 10.1002/app.1969.070130815.
- [32] F. Strak, R. Tornow, R. Ganss und C. Cherrier, Hg., *Development of an automated inspection method to characterize pre-bond conditions of cfrp adherent surfaces*, 2015.
- [33] A. Hartwig und K. Albinsky, *Qualitätssicherung der Oberflächenvorbehandlung von Kunststoffen in der Fertigung durch selektive Farbreaktionen: Schlußbericht zum AiF-Vorhaben ; 1. November 1996 bis 30. April 1999*. Fraunhofer-Inst. für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, 1999. [Online]. Verfügbar unter: <https://books.google.de/books?id=kJi9PgAACAAJ>
- [34] medizin&technik. "Plasmabehandlung Plasmaprozesse sicher detektieren." Zugriff am: 22. Mai 2020. [Online.] Verfügbar: <https://medizin-und-technik.industrie.de/t4m-meldungen/plasmaprozesse-sicher-detektieren/>
- [35] U. Rietz, D. Lerche, S. Hielscher und U. Beck, "Centrifugal Adhesion Testing Technology (CATT)- A Valuable Tool for Strength Determination," *J. Adhes. Soc. Jpn.*, Jg. 51, s1, S. 293–297, 2015, doi: 10.11618/adhesion.51.293.
- [36] J. Aderhold *et al.*, "Grundlagen und Methoden des HSI," 2019.
- [37] V. Damien, E. Damien, F. P. J. Antonio, B. B. B. Vincent und D. Pierre, "Sorting of crop residues and fossil bones from soil by NIR Hyperspectral Imaging," *6th Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing: Evolution in Remote Sensing (WHISPERS)*, S. 1–4, 2014.
- [38] A. Kulcke, C. Gurschler, G. Spöck, R. Leitner und M. Kraft, "On-Line Classification of Synthetic Polymers Using near Infrared Spectral Imaging," *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, Jg. 11, Nr. 1, S. 71–81, 2003, doi: 10.1255/jnirs.355.
- [39] M. de Biasio, T. Arnold, G. McGunnigle, R. Leitner, D. Balthasar und V. Rehrmann, "Detecting and discriminating PE and PP polymers for plastics recycling using NIR imaging spectroscopy," in *Thermosense XXXII*, Orlando, Florida, R. B. Dinwiddie und M. Safai, Hg., 2010, 76610V, doi: 10.1117/12.850065.
- [40] F. Gruber, P. Wollmann, W. Grähler und S. Kaskel, "Hyperspectral Imaging Using Laser Excitation for Fast Raman and Fluorescence Hyperspectral Imaging for Sorting and Quality Control Applications," (*Journal of Imaging*, 4(10), 110), 2018, doi: 10.3390/JIMAGING4100110.
- [41] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

- [42] E. Kraus, L. Orf, M. Heilig, B. Baudrit, I. Starostina und O. Stoyanov, "Characterization of Polymer Surfaces by the Use of Different Wetting Theories Regarding Acid-Base Properties," *Int. J. Polym. Sci.*, Jg. 2017, S. 1–7, 2017, doi: 10.1155/2017/4350470.
- [43] D. H. Kaelble, "Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids," *The Journal of Adhesion*, Jg. 2, Nr. 2, S. 66–81, 1970, doi: 10.1080/0021846708544582.
- [44] W. Rabel, "Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren," *Farbe und Lack*, Jg. 77, Nr. 10, S. 997–1005, 1971.