

Plasmaaktivierung und Verkleben von kristallinen Thermoplasten

Dr. Stefan Nettesheim, Relyon Plasma GmbH, Weidener Str. 16, 93057 Regensburg, Germany
Stefan Reichlmaier, Physical Electronics GmbH, Fraunhoferstr. 4, 85737 Ismaning, Germany*

In diesem Beitrag zeigen wir, wie durch atmosphärische Plasmabehandlung die Kombination aus chemischen Oberflächeneffekten und Umschmelzen bei teilkristallinen Polymeren zu einer optimalen strukturellen Verklebung führt. Als Modellsystem wird Polyoxymethylen (POM) gewählt.

Inhalt

Einleitung	1
Material und Klebstoffsystem	2
Atmosphärische Plasma System.....	2
Bewertung der Oberflächenenergie.....	3
Optische Mikroskopie	3
Oberflächentemperatur.....	4
Kraftmikroskopie (AFM)	6
Massenspektroskopie (TOF-SIMS).....	6
Klebeversuche	8
Diskussion	9
Zusammenfassung	11

Einleitung

Viele thermoplastische Kunststoffe lassen sich sehr schlecht verkleben. Bei Polymeren und Verbundwerkstoffen kann eine solche Aktivierung mit einem Atmosphärendruck-Plasma die effizienteste Methode und bei Betrieb mit Druckluft kostengünstig und kompatibel mit praktisch jedem Serienprozess sein. Es müssen keine nasschemischen Primer eingesetzt werden. Hierdurch ist die Funktionalisierung mit dem atmosphärischen Plasma besonders umweltfreundlich und materialschonend. In einem Prozessschritt werden eine Feinreinigung, ein Ausgleich der statischen Oberflächenladung und eine Funktionalisierung erreicht.

Auch wenn durch eine Plasma-Vorbehandlung die Oberflächenenergie durch funktionale Gruppen direkt an der Oberfläche stark erhöht werden kann, wird nicht immer eine leistungsfähigere Klebeverbindung erreicht. Besonders bei teilkristallinen Polymeren (wie z.B. POM oder HD-PE) beobachtet man durch atmosphärische Plasmabehandlung mit Luft eine sehr gute Erhöhung der Oberflächenenergie und daraus resultierend eine erheblich bessere Benetzung. Allerdings führt diese veränderte chemische Oberflächeneigenschaft nicht zwingend zu einer Verbesserung der Haftungskräfte bei der Verklebung (z.B. mit 2K Epoxidkleber oder Methylmethacrylat-Klebstoffe).

Der Klebstoff haftet an der Fügeiteiloberfläche durch physikalische oder auch chemische Wechselwirkungen. Speziell bei Klebstoffen, bei der die Festigkeit durch Polymerisation der auf die Klebestelle

aufgebrachten Monomere ausgebildet wird, kann es zu Diffusion und Interkallation von Monomeren in die oberflächennahe Schicht des zu verklebenden Kunststoffes kommen. Die Verschränkung von Polymerketten des Klebstoffes mit Polymerketten des Kunststoffsubstrates steigert die Haftung erheblich.

Eine weitere Beobachtung aus der Praxis ist, dass die Haftkraft von verklebten Kunststoffbauteilen nach Auslagerung in feuchter Umgebung nachlässt. Durch die Wasseraufnahme und das unterschiedliche Quellen von Klebstoff und Substrat entsteht Stress an der Grenzfläche und die Verbindung wird irreversibel beschädigt.

Material und Klebstoffsystem

Als Modellsystem wurde Polyoxymethylen (Kurzzeichen: POM; auch Polyacetal, Polyformaldehyd oder Acetal genannt) gewählt. Für die Versuche wurde das Homopolymer (POM-H) gewählt, da dieses einen Kristallisationsgrad von bis zu 90% besitzt. Seine Eigenfarbe ist wegen der hohen Kristallinität opak weiß und bleibt bis zur Schmelztemperatur von ca. 175-178 °C unverändert. Ab 220°C beginnt sich POM thermisch zu zersetzen und setzt Formaldehyd frei. Die Probe wurde aus extrudierter Plattenware zugeschnitten und durch Abblasen mit trockener Druckluft staubfrei gereinigt. Für die Klebeversuche wurden zwei typische Klebstoffsysteme verwendet: ein 2K Epoxidharzsystem der Fa. Würth und ein modifiziertes 2K Methacrylatsystem der Firma ITW Plexus. Die Verklebung wurde bei konstantem Spaltmaß und festgelegter Klebefläche erzeugt. Aufgrund des Messbereiches der Abzugsvorrichtung mit einer Begrenzung auf 500N wurde die Klebefläche für alle Versuche auf 6mm Durchmesser begrenzt, was einer effektiven Fläche von 28,3 mm² entspricht. Mit einem Scherversuch wurde dann die Haftkraft aus dem Kraft/Weg-Diagramm ausgelesen und jeder dieser Versuche fünfmal wiederholt. Typischerweise war die Streuung zwischen identisch präparierten Proben geringer als 10% und damit völlig ausreichend um eine valide Aussage zu treffen.

Atmosphärische Plasma System

Alle Versuche wurden mit einem integrierten atmosphärischen Plasmasystem (Plasmacell 300 von Relyon Plasma GmbH) durchgeführt. Alle kinematischen und geometrischen Parameter und die Leistungseinstellung der Plasmaflamme können reproduzierbar über die Software eingestellt werden. Die Bewegungsdynamik erlaubt Relativgeschwindigkeiten von bis zu 800mm/s, bei hoher Positioniergenauigkeit.



Abbildung 1 Universell einsetzbare atmosphärische Plasmazelle mit xyz-Positioniereinheit (plasmacell 300). Verfahrensgeschwindigkeit bis zu 800mm/s.

Bewertung der Oberflächenenergie

Die Benetzbarkeit der Oberfläche gibt einen ersten Anhaltspunkt für die Wirkung der Oberflächenbehandlung. Die Benetzbarkeit kann leicht sichtbar gemacht werden, indem eine flüssige Testtinte aufgetragen wird. Der Tintentest beruht auf der Annahme, dass die freie Oberflächenenergie des Festkörpers mit der Oberflächenspannung derjenigen Tinte übereinstimmt, die auf der Probe gerade eben einen stabilen Film bildet. Diese Methode ist schnell anzuwenden, allerdings recht ungenau, da nicht zwischen polarem und dispersem Anteil der Wechselwirkung unterschieden wird. Werden mehrere Testtinten mit unterschiedlicher Oberflächenspannung eingesetzt, können die wichtigsten Effekte ausreichend dargestellt werden. Insbesondere ist bei einer behandelten Oberfläche die jeweils benetzbare Spurbreite sehr gut sichtbar. Die eingesetzten Testtinten (nach Norm DIN ISO 8296) wurden von der Firma Ahlbrand erworben.

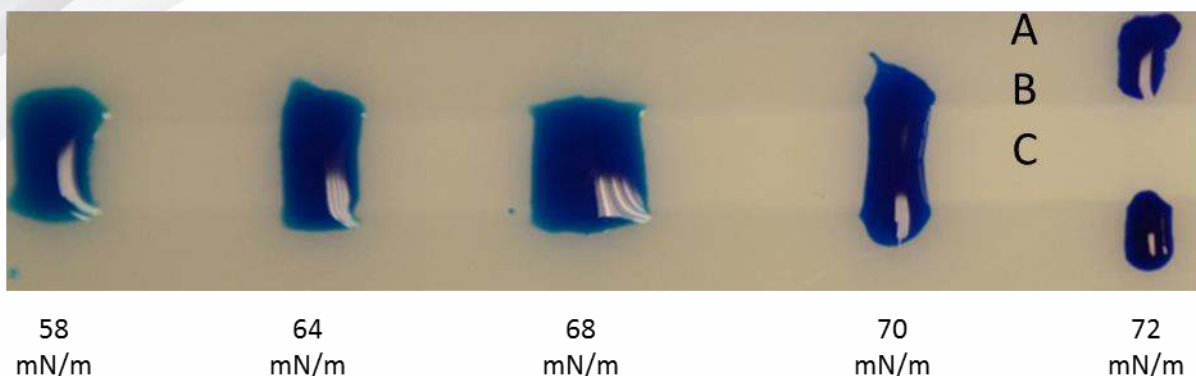


Abbildung 2 Benetzungsverhalten der POM Oberfläche nach Plasmabehandlung (Druckluft, $d=15\text{mm}$, $v=150\text{mm/s}$). Deutlich ist zu erkennen, dass die Oberflächenenergie unmittelbar am Rand der sichtbaren Spur am größten ist.

Es ist deutlich zu sehen, wie in einem wohldefinierten Streifen das Benetzungsverhalten verändert und die Oberflächenenergie erhöht ist. Die qualitative Aussage über einfache Testtinten wurde durch eine Kontaktwinkelmessung ergänzt, um den polaren und den dispersen Anteil der Oberflächenenergie aufzuschlüsseln. Hierzu wurde an verschiedenen Positionen auf der Probe mit den Testflüssigkeiten (Wasser und Dijodmethan) eine Auswertung nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK), bei der jeweils 5 Messungen gemittelt wurden (Kaelble, 1970) (Owens & Wendt, 1969).

Probenposition	Disperser Anteil der freien Oberflächenenergie /in mN/m	polarer Anteil der freien Oberflächenenergie /in mN/m	freie Oberflächenenergie /in mN/m
A: Unbehandelt	35,7	6,9	42,6
B: Spur (Mitte)	35	9,4	44,4
C: Spur (Rand)	38	9,6	47,6

Tabelle 1 Der mit den Tintentest qualitativ beobachtete Effekt wird auch in der Oberflächenenergie sichtbar, die sich aus Kontaktwinkelmessungen errechnet. Insgesamt ist auffällig, dass die Veränderung der Oberflächenenergie bei POM nur recht gering ausfällt.

Auffallend ist das die Erhöhung der Oberflächenenergie insgesamt relativ gering ausfällt und die höchste Oberflächenenergie außerhalb des strukturell veränderten Streifens gemessen wird. Die Verwendung von Stickstoff anstelle von Druckluft als Plasma-Prozessgas ändert die Ergebnisse nur geringfügig.

Optische Mikroskopie

Bereits mit dem bloßen Auge ist ab einer bestimmten thermischen Oberflächenbelastung eine sichtbare Trübung auf der POM Probe zu sehen. Dabei ist diese Trübung anders als eventuell zu vermuten

nicht durch die Aufrauung der Oberfläche auf der μm Skala zu erklären. Die feinen granularen Strukturen deuten eher auf die Koexistenz von teilkristallinen Bereichen eingebettet in einer amorphisierten Phase hin (Hemsley, 1989). Feine Unebenheiten, wie z.B. Kratzer oder Punktdefekte sind durch die Plasmabehandlung eher geglättet. Die optisch matte Erscheinung liegt an der veränderten Lichtbrechung und daraus resultierenden diffusen Streuung.

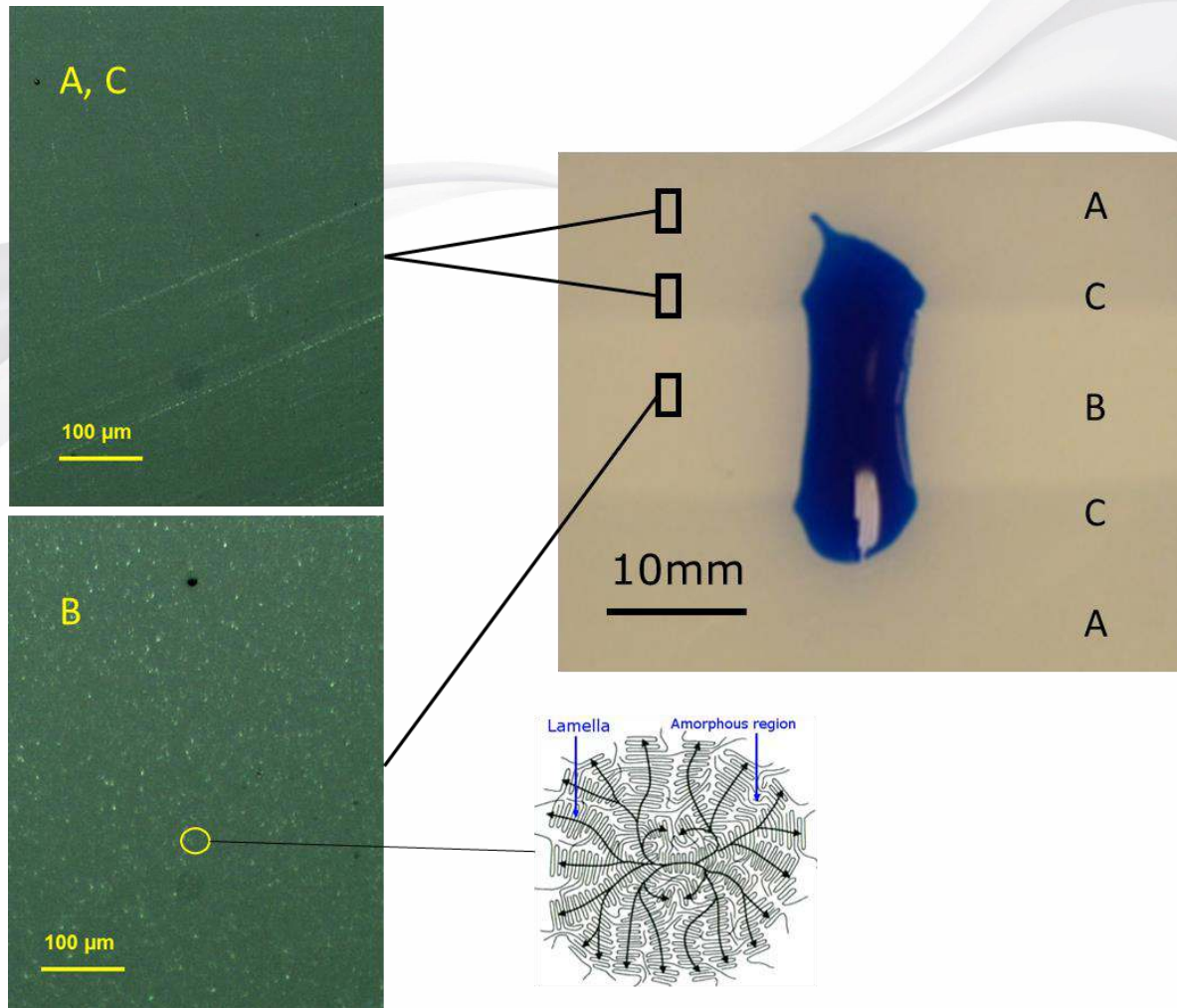


Abbildung 3 POM unter dem Lichtmikroskop: (Auflichtmikroskop Typ Nikon SMZ745T mit Kameraaufsatz): unbehandelt (A, C) und behandelt (B); Es sind granulare Strukturen von ca. $5\mu\text{m}$ sichtbar. Feine Oberflächenartefakte, wie leichte Kratzer verschwinden auf der dem Plasmastrahl ausgesetzten Fläche. Es ist bekannt dass granulare Strukturen beim schnellen Abkühlen einer polymeren Schmelze durch das Wachstum von Spheruliten in die amorphe Phase entstehen können. ([https://en.wikipedia.org/wiki/Spherulite_\(polymer_physics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Spherulite_(polymer_physics)))

Oberflächentemperatur

Die erreichten Oberflächentemperaturen und die Tiefenverteilung der Temperatur hängen bei konstanten Prozessparametern der Plasmaflamme in erster Linie vom Arbeitsabstand und der Liniengeschwindigkeit sowie von den thermischen Eigenschaften des bearbeiteten Materials ab.

Die Messung der Oberflächentemperatur während der Überfahrt mit der Plasmaflamme wurde mit einer auf den Emissionskoeffizienten der verwendeten Proben kalibrierten Infrarotkamera mit 100 Bildern/s aufgenommen. Eine Störung des Kamerasystems durch die Lichtemission der Plasmaflamme wurde geprüft und konnte ausgeschlossen werden. Die systematische Ungenauigkeit bei dieser Messung liegt überwiegend daran, dass nur eine sehr dünne Oberflächenschicht effektiv erwärmt wird und zusätzlich die Geschwindigkeit, mit der das Material aufgeheizt wird und wieder abkühlt, im Verhältnis zur Bildfrequenz relativ hoch ist. Die Messdaten aus der Infrarotkamera mitteln dabei über eine

Tiefe von ca. $10\mu\text{m}$ und über eine Zeit von 10ms . Diese Mittelung führt zu einer systematischen Unterschätzung der Oberflächentemperatur. Die Temperatur in den ersten 100nm der Oberfläche ist allerdings entscheidend für die Kinetik aller oberflächennaher Prozesse. Zu letzteren gehören beispielsweise die Diffusion, die Desorption und die chemische Funktionalisierung, sowie Phasenübergangsprozesse und die strukturelle Umordnung von Polymerketten.

Die Daten der Leistungsdichte, die auf eine Oberfläche wirkt, und der räumlichen Verteilung sind für eine gegebene Düsengeometrie und einen definierten Arbeitsabstand bekannt. Wirkt auf die Probe diese bekannte Wärmequelle, kann mithilfe der Wärmeleitungsgleichung die dynamische Temperaturverteilung über Finite-Elemente-Methoden gut berechnet werden, wenn die bekannten thermodynamischen Materialkonstanten angesetzt werden.

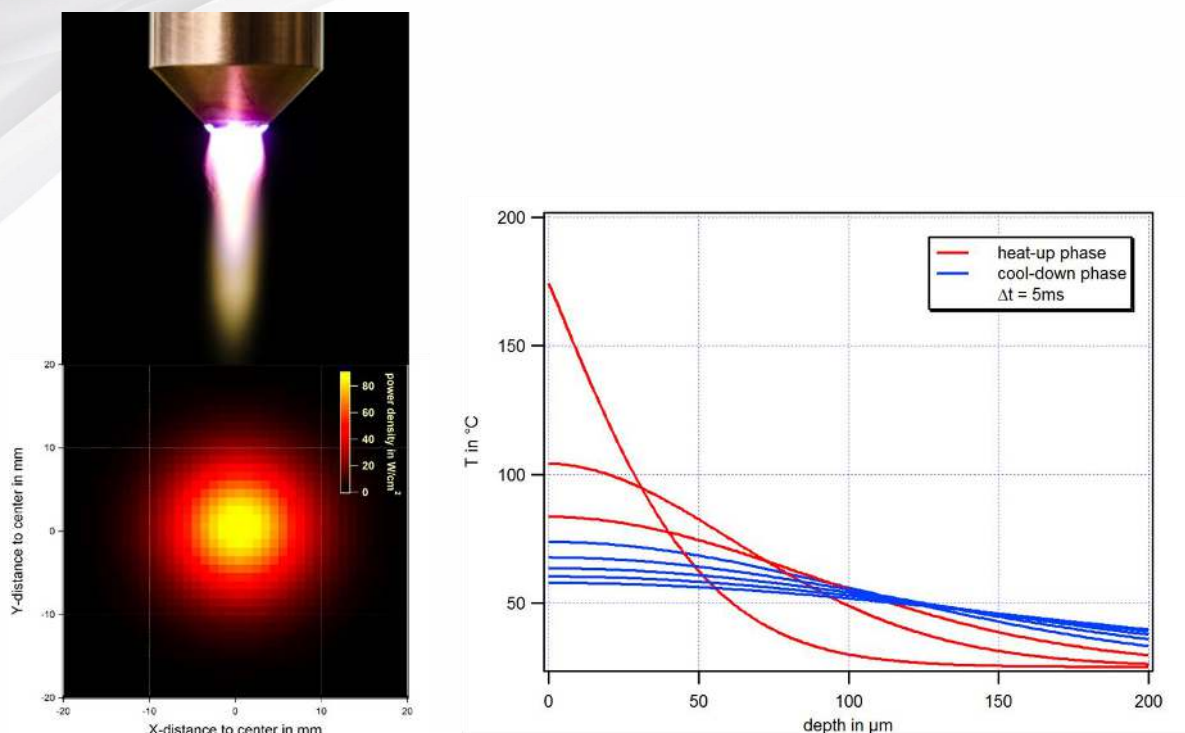


Abbildung 4 Links ist die ca. 20mm lange Plasmaflamme und die dazugehörige Leistungsdichte abgebildet, die sich bei einem Abstand von 15mm zur Oberfläche einstellt. Rechts ist die zeitliche Entwicklung der Temperatur-Tiefenprofile in Zeitschritten von 5ms dargestellt.

Für die Rechnung wird die gemessene Leistungsdichteverteilung des eingesetzten Plasmaerzeugers angesetzt und dieser mit der gewählten Geschwindigkeit über die Substratoberfläche bewegt.

Besonders interessant ist dabei die hohe Dynamik mit der die Oberfläche aufgeheizt wird und dann wieder sehr schnell abkühlt. Bei Überfahrgeschwindigkeiten von 100mm/s können Heiz-/Kühlraten bei über 5000K/s liegen.

In der folgenden Tabelle sind die mit der Infrarotkamera gemessenen Temperaturen den berechneten Oberflächentemperaturen gegenübergestellt. Da die Infrarotkamera mit einer Integrationszeit von 10ms die Temperaturen mittelt und die Infrarotstrahlung aus einer Tiefe von mehr als $10\mu\text{m}$ sammelt, sind die von der IR-Kamera dargestellten bei dem dynamischen Oberflächenheizung immer systematisch zu klein.

Überfahrgeschwindigkeit [mm/s]	T_{IR} [°C]	T_{model} [°C]
200	115	155
150	124	175
100	150	209

50	219	(286)
----	-----	-------

Tabelle 2 Deutlich ist erkennbar, dass die mit der Infrarotkamera gemessene Temperatur systematisch niedriger liegt, als die berechnete Oberflächentemperatur (Grenzschicht zur Plasmaflamme).

Die berechneten Temperaturen stimmen gut mit der Schwelle überein, bei der auf der POM-Oberfläche die erste sichtbare Trübung beobachtet wird.

Kraftmikroskopie (AFM)

Die Oberflächen-Topographie kann über die Raster-Kraft-Mikroskopie (Atomic Force Microscope – AFM) in hoher Auflösung betrachtet werden (Binnig, Quate, & Gerber, 1986). Die Auflösung kann dabei bis auf die atomare Skala reichen. Je nach Betriebsmodus können Kraftinformationen oder Topographieinformationen gewonnen werden.

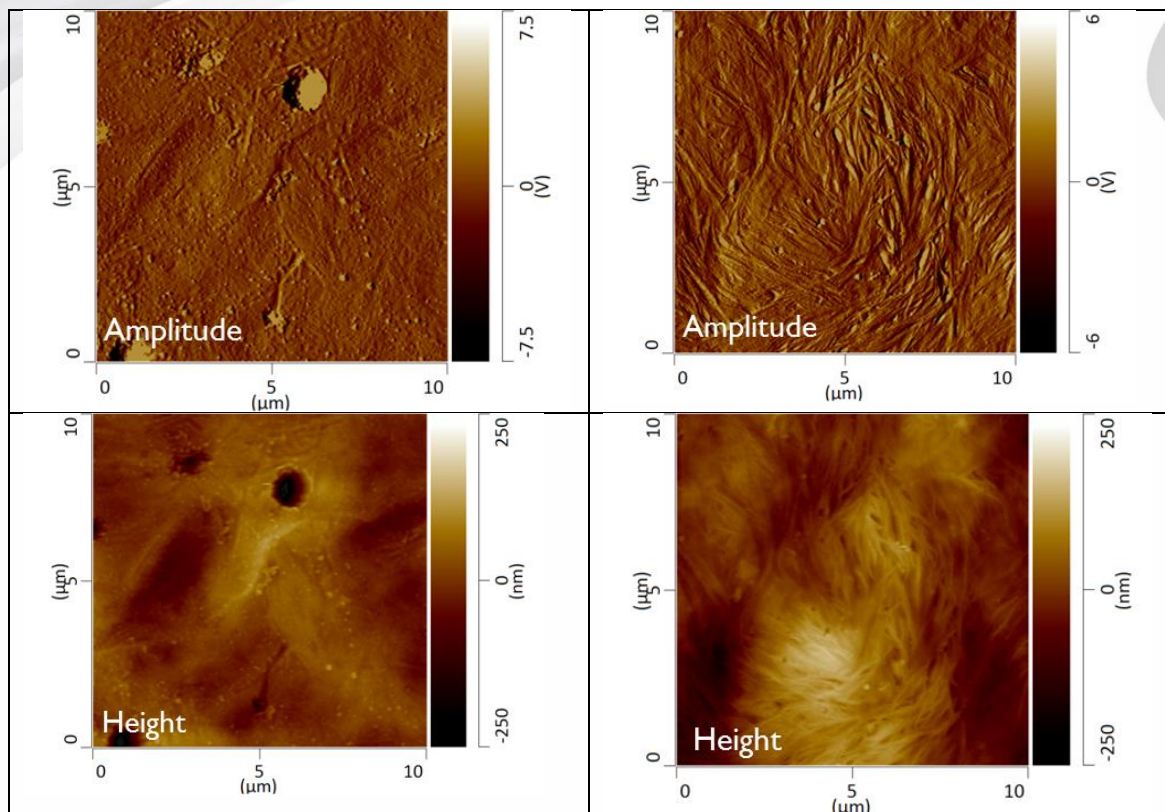


Abbildung 5 Amplituden- und Höheninformationen aus dem AFM betrieben im sogenannten „non-contact-mode“ bei dem die Rasterspitze in einem schwingenden Zustand sehr nahe an der Oberfläche geführt wird.

Massenspektroskopie (TOF-SIMS)

Um mit hoher Sensitivität und Ortsauflösung eine chemische Analytik der Oberfläche zu erhalten, bietet sich die Flugzeitmassenspektroskopie von aus der Oberfläche herausgelösten Sekundärionen an. Die Methode “Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry” (TOF-SIMS) nutzt einen gepulsten Primärionenstrahl, um Sekundärteilchen von der Probenoberfläche zu lösen (desorbieren) und zu ionisieren (R. Seliger, 1979). Diese Sekundärionen werden in einem Massenspektrometer durch Messung ihrer Flugzeit von der Probe zum Detektor nach ihrer Masse getrennt. Die Massenspektren der Sekundärionen enthalten Information über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Durch Rastern des fokussierten Ionenstrahls über die Probenoberfläche werden Verteilungsbilder aufgenommen, um die Verteilung einzelner Spezies auf der Oberfläche abzubilden (“Imaging”). Dabei wird aufgrund der parallelen Detektionsart in TOF-SIMS in jedem “Pixel” des Bildes ein vollständiges Massenspektrum

aufgenommen. Durch die gezielte Abtragung (“sputtering“) der Probe werden Tiefenprofile der chemischen Elemente ermittelt. So können Zusammensetzung und Aufbau einer Dünnschicht bestimmt werden.

Bei Anwendung der TOF-SIMS auf POM werden hauptsächlich die für dieses Material typischen Peaks im Massenspektrum detektiert. Das Differenzspektrum zeigt aber doch, dass auf der unbehandelten Seite der Probe mehr Natrium und Silizium zu finden sind. Es stellt sich ebenfalls heraus, dass auf der unbehandelten Seite Spuren eines Silikons (PDMS) nachgewiesen werden, die offensichtlich durch die Plasmabehandlung (zumindest) reduziert werden.

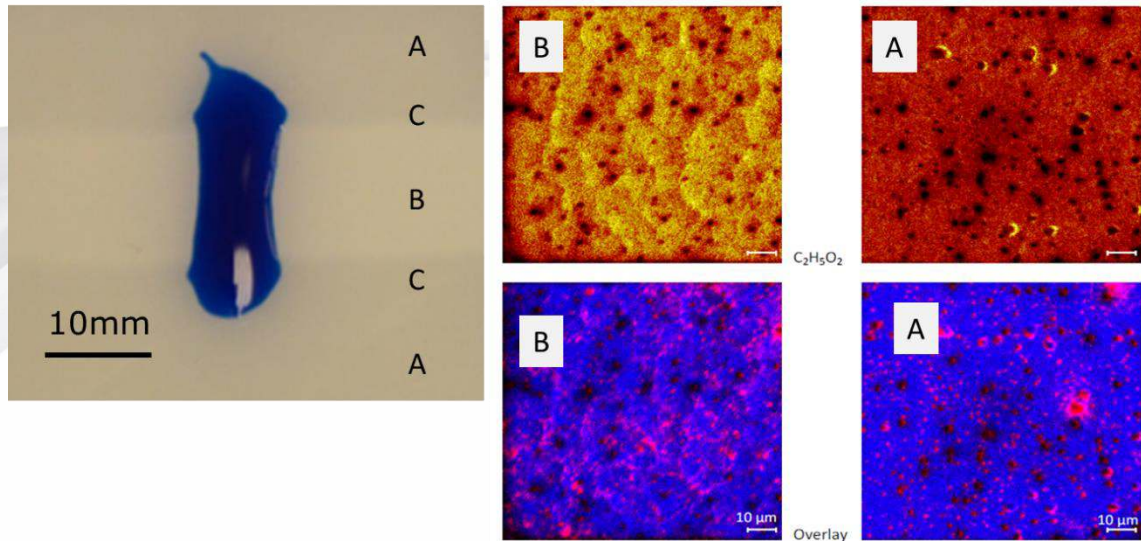


Abbildung 6 Totale Intensität der Intensität auf der für POM charakteristischen Linie ($M=61$) und Overlay (rot=Na, blau=POM) vor (A) und nach (B) Plasmabehandlung.

Das Fragment-Ion $C_2H_5O_2$ (Masse 61) ist charakteristisch für POM. Auch hier zeigt sich der Unterschied zwischen unbehandelter und behandelter Oberfläche. Die Color-Overlays (rot=Na, blau=POM) machen deutlich, dass die inselartige Natrium-Verteilung mit der Behandlung in Intensität und Schärfe abnimmt. Natrium als eine typische Verschmutzung wird offensichtlich durch den Plasmaprozess abgetragen.

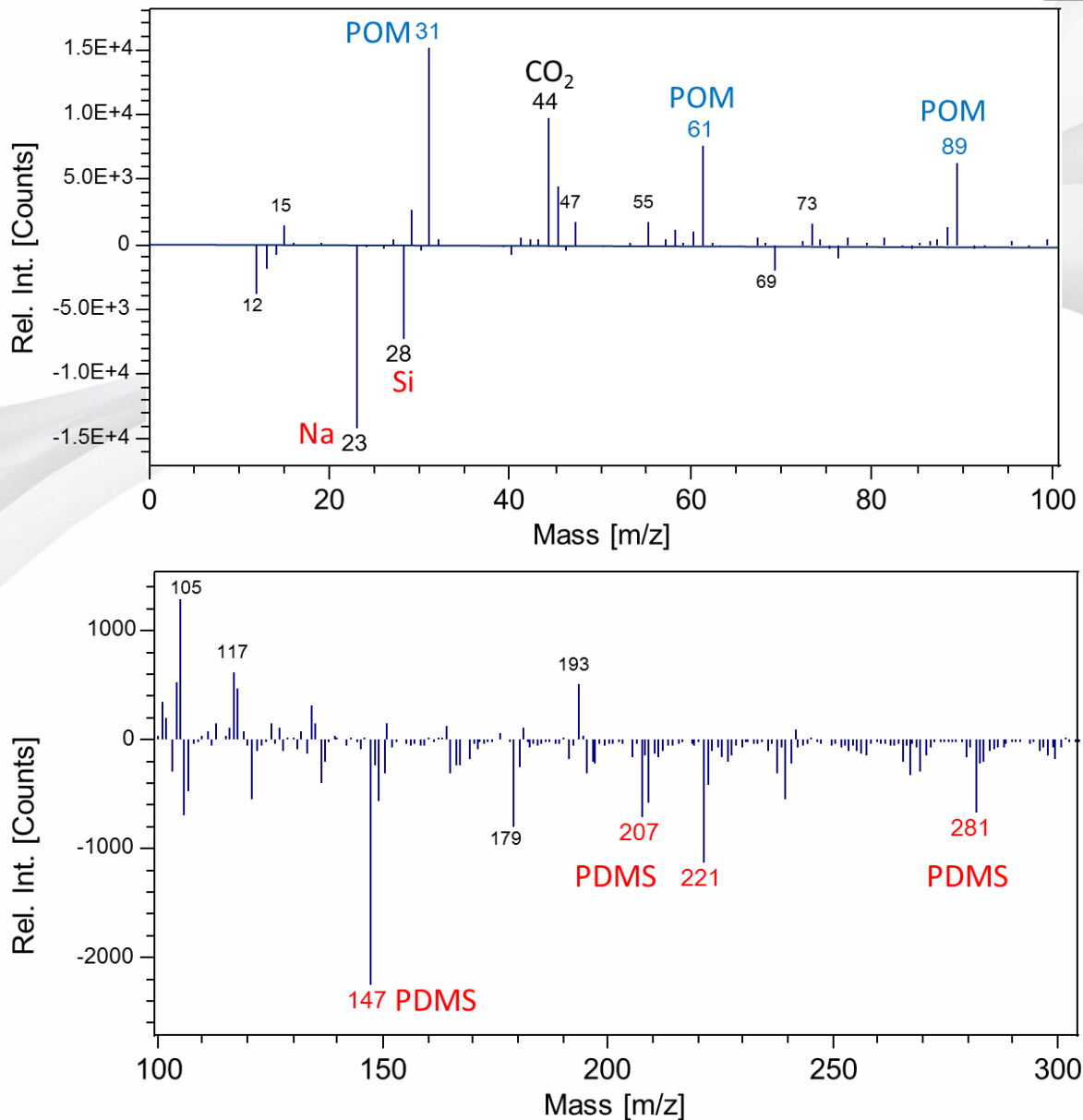


Abbildung 7 Differenzspektrum normiert (B-A) im Massebereich 0-100 Dalton und 100-300 Dalton.

Differenzspektren: Erst werden die Spektren auf „Total Counts“ normiert, dann voneinander abgezogen. Im Massenbereich 0-100 sind die typischen POM Peaks (31, 61, 89) auf der plasmabehandelten intensiver. Der glatte Bereich (unbehandelt) zeigt mehr Na und Si Signal. Im Massenbereich 100-300 sind die Peaks bei Masse 147, 221 und 281 auf dem glatten Bereich (unbehandelt) intensiver. Diese Peaks sind typisch für Silikon (PDMS). Auch wird eine Reinigungswirkung durch den Plasmaprozess erzielt.

Klebeversuche

Oft wird davon ausgegangen, dass die funktionalen Gruppen an der Oberfläche den größten Beitrag zur Haftkraft zwischen Substrat und Klebstoff beeinflussen. Einige der wichtigsten sind Hydroxylgruppe (-OH), Aminogruppe (-NH₂), Carboxylsäuregruppe (-COOH). Es ist bekannt, dass diese funktionalen Gruppen durch atmosphärische Plasmabehandlung gezielt auf der Oberfläche eingebaut werden können (Liebermann & Lichtenberg, 2005).

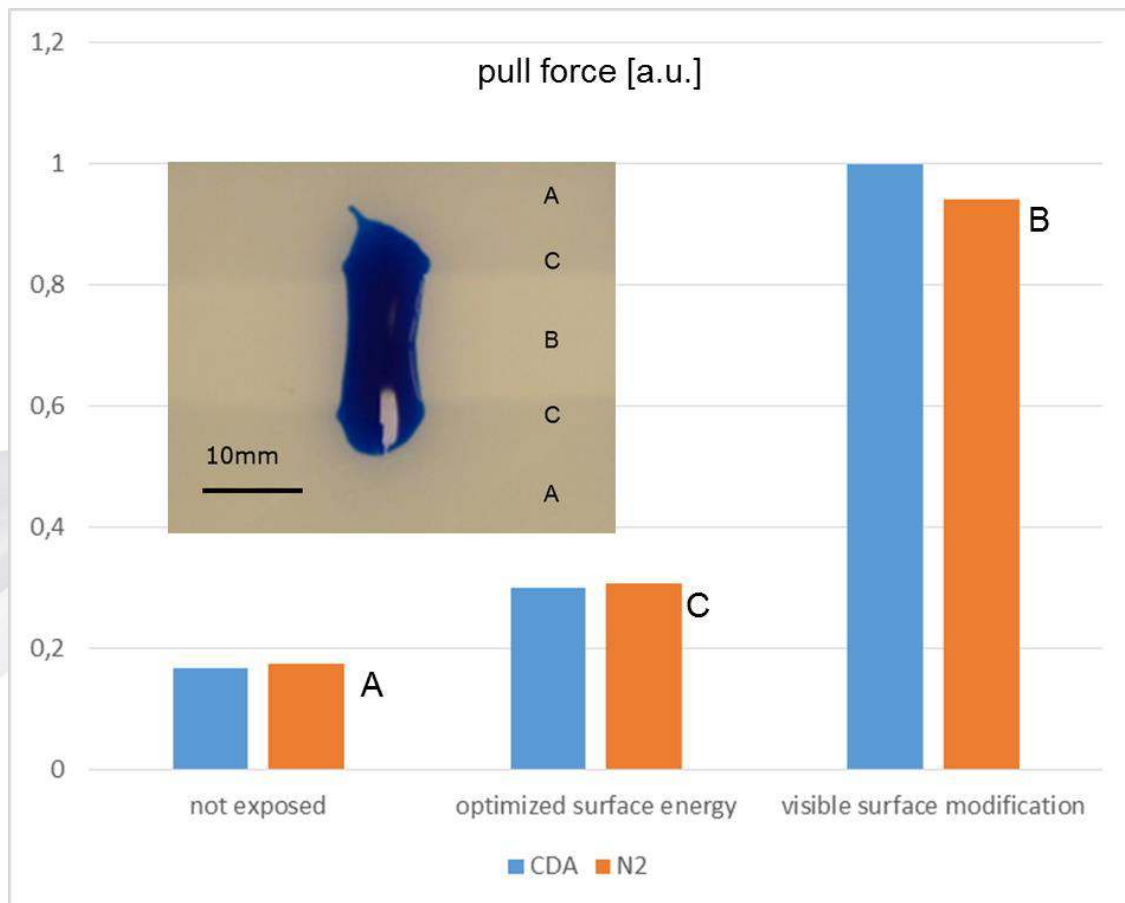


Abbildung 8 Deutlich erkennbar ist, dass erst mit dem Einsetzen des Phasenübergangs an der Oberfläche die Haftung erheblich erhöht ist (es werden kohäsive Bruchbilder beobachtet) Im dem Bereich indem nur die Oberflächenenergie ein Maximum erreicht zeigt nur eine geringe Erhöhung der Haftkraft. Der Unterschied zwischen Druckluftbetrieb und Stickstoffbetrieb ist nicht ausgeprägt (2K-Epoxidkleber auf POM)

Diskussion

Die Wirkung der Plasmabehandlung auf der Oberfläche ist thermischer, chemischer und elektrischer Natur und hängt von den eingestellten Prozessparametern ab. Dabei spielen Arbeitsabstand, Art des Prozessgases, eingestellte Anregungsleistung und Bearbeitungsgeschwindigkeit, aber auch die Eigenschaften des Substrates eine wichtige Rolle. Die thermischen Effekte sind bereits in einer gesonderten Betrachtung genau analysiert worden (Nettesheim, Korzec, & Burger, 2015). Im Folgenden sollen die Beiträge der Oberflächenbehandlung mit atmosphärischen Plasma zum Haftungsverhalten qualitativ eingeordnet werden.

Der naheliegende Effekt der **Reinigung der Oberfläche** von Verschmutzungen, die als lose gebundene Trennschicht die Klebeverbindung dramatisch schwächen können wird häufig ins Feld geführt (Kanegsberg & Kanegsberg, 2011). Diese Verunreinigungen können entweder bereits beim Fertigungsprozess, z.B. durch Aufbringen von Trennmitteln im Formbau oder beim Spritzguss auf die Kunststoffoberfläche übertragen werden, oder nachträglich während Lagerung oder Handhabung. Auch eine Segregation von niedermolekularen Bestandteilen aus dem Volumen des Kunststoffes an der Oberfläche ist bekannt. Im vorliegenden Fall werden Spuren von PDMS gefunden, da allerdings auch sorgfältig mit Lösungsmittel gereinigte Proben keine dramatische Änderung in der Oberflächenenergie zeigen, scheint in diesem Fall der Beitrag dieser Restverschmutzung zur Schwächung der Verklebung vernachlässigbar zu sein.

Eine substantielle makroskopische **Aufrauhung** der Oberfläche, die aufgrund des Umschlages von glänzend zu matt vermutet werden könnte wird durch die Kraftmikroskopieaufnahmen nicht bestätigt.

Im technischen Sinn bleibt die Oberfläche glatt, und der optische Eindruck ändert sich durch die veränderte diffuse Lichtstreuung in der oberflächennahen Schicht.

Der prinzipielle Beitrag **funktionaler chemischer Oberflächengruppen** bei der Verbindung von verschiedenen polymeren Materialien ist gut bekannt (Firas Awajaa, 2009). Allerdings ist der quantitative Beitrag zur technisch relevanten Qualität der Fügung oft umstritten. In dem vorliegenden Fall zeigt sich, dass die atmosphärische Plasmabehandlung nur eine relativ geringe Änderung der Oberflächenenergie bewirkt und diese Änderung weitgehend unabhängig vom eingesetzten Prozessgas (Stickstoff oder Luft) ist. Weiterhin wird beobachtet, dass die Wahl der Behandlungsintensität bei der eine maximale Oberflächenenergie erreicht wird nicht die beste Verbindung bei den Zug-Scherversuchen liefert. Die massenspektroskopischen Aufnahmen zeigen eine geringfügige Änderung der Sauerstoffkonzentrationen an der Oberfläche der Proben. Stickstoff wird nicht in relevanter Konzentration gefunden.

Die **Temperatur der Oberfläche**, und die oberflächennahe Schicht werden bei den typischen Leistungsdichten und den Überfahrgeschwindigkeiten der atmosphärischen Plasmabehandlung dynamisch erhöht. Ab einer bestimmten Schwelle wird in einer Schicht die Phasenübergangstemperatur des Polymeren überschritten. Allerdings sind die Aufheizphase und die Abkühlung auf diese dünne Schicht und eine kurze Zeit begrenzt. Damit bestimmt dieser dynamische Temperatureffekt das Schmelz- und Kristallisationsverhalten des polymeren Werkstoffes. Im Gegensatz zu einem aus der Volumenschmelze verfestigten thermoplastischen Polymeren, entstehen nun neue Phasengemische in der Nähe der Oberfläche.

Neben sphärolithischen Überstrukturen sind auch dendritische Überstrukturen bekannt (Ehrenstein, 2011). Sie bilden sich, wenn ein starker Temperaturgradient in der Probe vorliegt. Die Kristallisation beginnt im kälteren Bereich, bevorzugt an Störstellen und die kristallinen Bereiche wachsen in Richtung der Bereiche mit höherer Temperatur. Nukleierungsmittel werden eingesetzt: Nukleierungsadditiv für konstante Maße, mit Entformhilfe und Modifikatoren um die Kratzfestigkeit zu steigern (Kresta, 2013).

Die beobachtete Trübung der Probenoberfläche deutet auf eine Mischphase aus amorphen und kristallinen Bereichen hin, die aufgrund der schnellen Abkühlung eingefroren sind und damit in einer dünnen Schicht koexistieren. Hierdurch entstehen Differenzen im Brechungsindex und eine diffuse Lichtstreuung (Bower, 2008). Aus der Literatur ist bekannt, dass die Diffusion von Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht in der amorphen Phase erheblich höher ist als in der kristallinen Phase (Dröscher, 1976) (Menges, Haberstroh, & Michaeli, 2002). Wird nun auf eine amorphe polymere Struktur ein Klebstoff aufgetragen, der durch Polyaddition aushärtet, können vor dem vollständigen Aushärten die monomere sehr gut in die offenen Strukturen des amorphen Polymeren diffundieren. Die bessere Haftung die mit Reaktivklebstoffen erzielt wird, kann in diesem Modell interpretiert werden als eine optimierte Verschränkung der polymeren Ketten des Klebstoffes mit den polymeren Ketten des Substrates (siehe Abbildung 8).

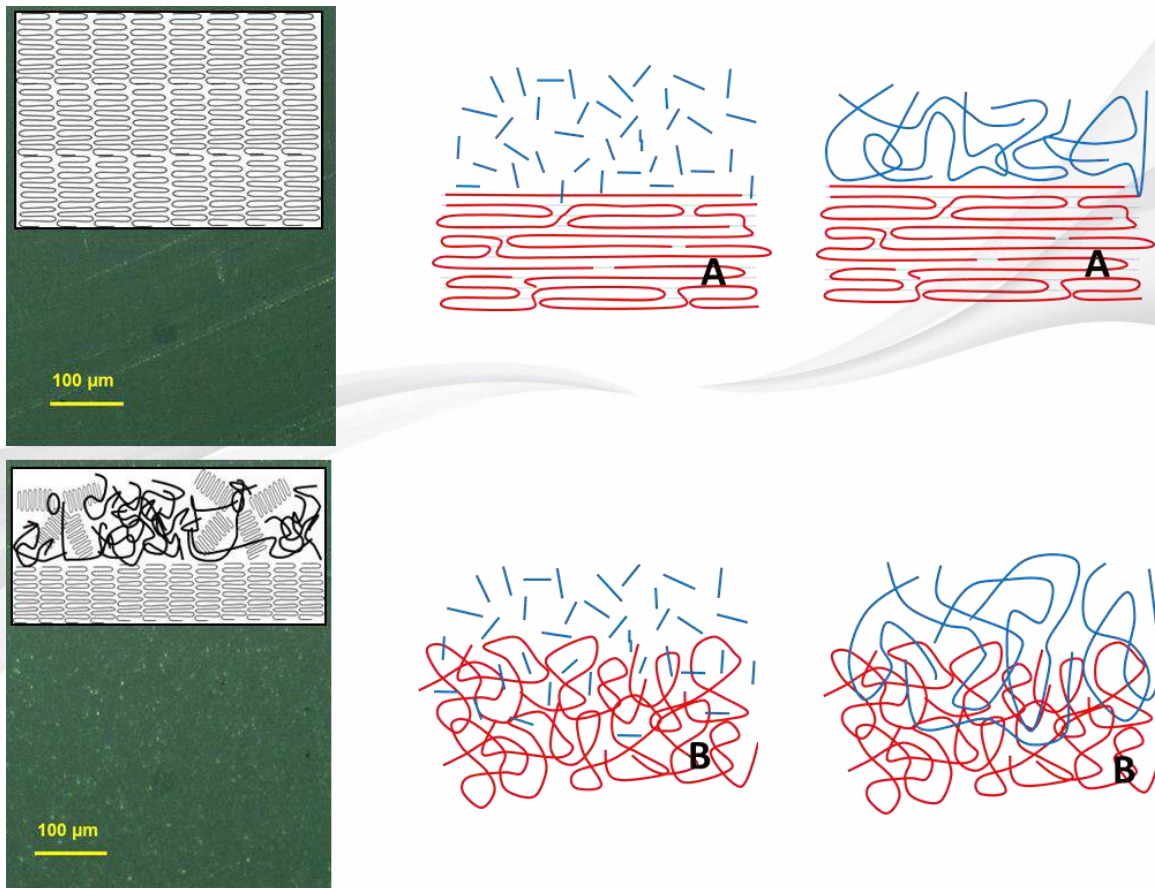


Abbildung 9 Interpretation des Haftungsmodells.

Zusammenfassung

Durch eine Kombination von verschiedenen Methoden konnte am Beispiel des thermoplastischen Polymers POM gezeigt werden, dass bei Oberflächenbehandlung mit einem gepulsten atmosphärischen Plasmabrenner ein thermisch induzierter Phasenübergang von kristallin zu amorph beobachtet werden kann. Dieser spielt eine entscheidende Rolle bei der Verbesserung der Fügeigenschaften mit reaktiven 2K Klebstoffsystemen.

Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, S. 930–933.

Bonhoeffer, K. (1924). *Zeitschrift der physikalischen Chemie*, 113, S. 199.

Bower, D. I. (2008). *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press.

Dröscher, M. (1976). Ordnungszustände in Polymeren. *Chemie in unserer Zeit*, S. 106–113.

Ehrenstein, G. W. (2011). *Polymer-Werkstoffe: Struktur- Eigenschaften- Anwendung*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.

Firas Awajaa, *. M. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, S. 948-968.

Fridman, A. (2012). *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press.

Hemsley, D. (1989). *Applied polymer light microscopy*. London: Elsevier Applied Science.

- Kaelble, D. H. (1970). Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *Journal of Adhesion*, S. 66-81.
- Kanegsberg, B., & Kanegsberg, E. (2011). *Handbook for Critical Cleaning: Applications, Processes, and Controls*. Taylor & Francis Inc.
- Kresta, J. E. (2013). *Polymer Additives (Polymer Science and Technology Series)*. Springer.
- Liebermann, M. A., & Lichtenberg, A. (2005). *Principles of Discharges and Materials Processing*. New Jersey: Wiley.
- Menges, G., Haberstroh, E., & Michaeli, W. (2002). *Plastics Materials Science*. München: Hanser.
- Nettesheim, S., Korzec, D., & Burger, D. (2015). Plasmaaktivierung von Rolle. *Adhäsion*, 20-25.
- Owens, D., & Wendt, R. (1969). Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci*, S. 1741-1747.
- R. Seliger, J. W. (1979). A high-intensity scanning ion probe with submicrometer spot size. *Appl. Phys. Lett.* 34 (5), S. 310.