

# JOINING PLASTICS

# FÜGEN VON KUNSTSTOFFEN

[www.fuegen-von-kunststoffen.de](http://www.fuegen-von-kunststoffen.de)

[www.joining-plastics.info](http://www.joining-plastics.info)



**SONDERDRUCK**

aus „JOINING PLASTICS“  
Heft 1/2024

**Verbinden amorpher Thermoplaste  
mithilfe vakuumultravioletter Strahlung**

**Joining amorphous thermoplastics  
with the aid of vacuum ultraviolet radiation**

# Verbinden amorpher Thermoplaste mithilfe vakuultravioletter Strahlung

## Joining amorphous thermoplastics with the aid of vacuum ultraviolet radiation

### Kurzfassung

In diesem Beitrag wird ein Fügeverfahren vorgestellt, das auf der Nutzung von vakuultravioletter (VUV) Strahlung zur Aktivierung und Modifizierung von Kunststoffoberflächen basiert. Damit können hohe Verbundfestigkeiten bei Temperaturen deutlich unterhalb des materialspezifischen Erweichungsbereichs für das Schweißen erreicht werden, ohne dass Zusatzwerkstoffe wie Klebstoffe erforderlich sind. Dazu wird der Einfluss variierender Strahlungsdosen auf physikalisch-chemische Oberflächeneigenschaften sowie Verbundfestigkeiten an den Materialien Polymethylmethacrylat (PMMA), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und Cycloolefin-Copolymer (COC) untersucht und diskutiert. Darüber hinaus wird die Integration der VUV-Aktivierung in einen Kunststoff-fügeprozess demonstriert.

### 1. Einleitung

Fügetechniken spielen in der Wertschöpfungskette von Kunststoffen eine wichtige Rolle, da sie erst spät in der Produktion eingesetzt werden. Qualitätsprobleme am Endprodukt zerstören häufig den Wert der vorangegangenen Prozesskette. Etablierte industrielle Fügeverfahren für Kunststoffbauteile sind Kleben, Schweißen oder mechanische Verbindungstechniken. In manchen Anwendungen weisen diese Fügetechniken prozessspezifische Einschränkungen auf, zum Beispiel durch Klebstoffalterung, morphologische Gefügeänderungen oder eine punktuelle Lasteinleitung. Ein alternatives Fügeverfahren ist die Integration einer Bauteiloberflächenaktivierung mit VUV-Strahlung, um eine Adhäsion zwischen zwei Bauteilen zu ermöglichen. Der



**Christian Eck, M. Sc.**  
Projektleiter Kleb- und Oberflächentechnik  
Project Manager Adhesive Bonding and Surface Technology  
SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg  
c.eck@skz.de



**Michael Heilig, M. Sc.**  
Gruppenleiter Kleb- und Oberflächentechnik  
Group Manager Adhesive Bonding and Surface Technology  
SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg  
m.heilig@skz.de



**Dr. Eduard Kraus**  
Leiter des Bereichs „Fügen und Oberflächentechnik“  
Head of the „Joining and Surface Technology“ Division  
SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg  
e.kraus@skz.de



**Dr. rer. nat. Benjamin Baudrit**  
Stellvertretender Geschäftsführer des Bereichs Forschung  
Deputy Managing Director of the Research division  
SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg  
b.baudrit@skz.de



**Dr. rer. nat. Thomas Hochrein**  
Geschäftsführer des Bereichs Forschung  
Managing Director of the Research Division  
SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg  
t.hochrein@skz.de



**Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian**  
Institutsleiter  
Institute Director of the SKZ  
SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg  
m.bastian@skz.de

Mehr Informationen zu den Autoren auf [More information on the authors at  
www.joining-plastics.info/autoren](http://www.joining-plastics.info/autoren)

Spektralbereich von etwa 100 bis 200 nm ist geeignet, um chemische Bindungen (beispielsweise Kohlenwasserstoffbindungen) aufzubrechen und durch polare funktionelle Gruppen wie Hydroxy- oder Amino-Funktionen zu substituieren [1]. Damit kann einerseits eine Feinstreinigung organischer Kontaminationen erreicht [2] und andererseits die bei Kunststoffen meist niedrige freie Oberflächenenergie (Sur-

### Abstract

This article presents a joining procedure which is based on using vacuum ultraviolet (VUV) radiation for the activation and modification of plastic surfaces. Thus, it is possible to achieve high bonding strengths at temperatures well below the material-specific softening range for welding without needing any additional materials such as adhesives. The influences of varying radiation doses on physical-chemical surface properties as well as on bonding strengths to the polymethyl methacrylate (PMMA), acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and cycloolefin copolymer (COC) materials are investigated and discussed for this purpose. The integration of the VUV activation into a plastics joining process is demonstrated too.

applications, these joining technologies exhibit process-specific restrictions, e.g. due to adhesive ageing, morphological structural changes or punctiform load introduction. One alternative joining procedure is the integration of component surface activation with VUV radiation in order to permit adhesion between two components. The spectral range from approx. 100 nm to 200 nm is suitable for breaking open chemical bonds (e.g. hydrocarbon bonds) and substituting polar functional groups such as hydroxy or amino functions for them [1]. Thus, it is possible not only to achieve the ultrafine cleaning of organic contaminations [2] but also to increase the surface free energy (SFE) which is mostly low in the case of plastics [3]. In particular, its polar proportion is increased by activa-



face Free Energy, SFE) erhöht werden [3]. Insbesondere nimmt deren polarer Anteil durch eine Aktivierung zu, was sich durch zunehmende physikalische Wechselwirkungen adhäsionssteigernd auswirkt. Neben der Möglichkeit, auch empfindliche Substrate zu behandeln [2], bietet die VUV-Technologie im Vergleich zu etablierten Methoden zur physikalischen Oberflächenvorbehandlung, beispielsweise Plasmaperfahren oder Beflammen, ein wichtiges Alleinstellungsmerkmal: VUV-Strahlung dringt mit einigen hundert Nanometern vergleichsweise tief in das zu behandelnde Material ein [3] und bewirkt in dieser Grenzschicht ein im Vergleich zum Bulk-Material lokales Absenken des Glasübergangs- bzw. Erweichungsbereichs (für PMMA zum Beispiel bis zu 80 K [3, 4]). Folglich sind Diffusionsprozesse bei deutlich niedrigeren Fügetemperaturen möglich, sodass substanzielle Energieeinsparungen bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung eingebrachter Strukturen möglich sind [4, 5]. Hieraus ergeben sich interessante, bereits demonstrierte Anwendungsmöglichkeiten: Es lassen sich beispielsweise mikrostrukturierte Bauteile ohne Schmelzfluss fügen, sodass zum Beispiel Mikrofluidik-Sensoren oder „Lab-on-a-Chip“-Anwendungen bei niedrigen Prozesstemperaturen über den Weg des sogenannten „VUV-Bondings“ gefertigt werden können [2–6]. Ziel dieses Beitrags ist es, die VUV-Technologie, die bislang überwiegend in den o. g. Spezialanwendungen eingesetzt wird, für eine breitere Anwendung in der Kunststofffügetechnik zu etablieren.

**2. Experimentelles**

**2.1 Materialien**

Es wurden drei amorphe Thermoplaste untersucht: COC (Topas 8007S-04), ABS (Elix ABS M203) und PMMA (Plexiglas XT). COC und ABS lagen als Granulat vor und wurden zu Platten spritzgegossen, PMMA wurde in Form von extrudierten Platten bezogen. Anschließend wurden aus den drei Materialien Probekörper mit den Abmaßen 100 mm × 25 mm × 3 mm gefertigt. Vor den Be-

strahlungs- und Fügeversuchen wurden die Materialien mit Isopropanol spülgereinigt.

**2.2 Oberflächenaktivierung**

Zur Oberflächenaktivierung wurden Excimer-Laborsysteme des Typs „Excijet172 55-130“ (Ushio Germany GmbH) der Wellenlänge 172 nm mit einer maximalen Intensität von 25 mW/cm<sup>2</sup> eingesetzt. Intensität und Strahlungsdosis wurden mit einem Unimeter „UIT 250“ (Ushio Germany GmbH) gemessen. Die VUV-Strahler wurden durchgehend mit Stickstoff bis zur Sättigung gespült. Zwischen Deckglas der Strahler und Substrat herrschte Luftatmosphäre bei Normaldruck. Der Abstand zwischen Substrat und Strahlerdeckglas betrug konstant 3,0 mm.

Die VUV-Einheiten bestehen aus zwei parallel angeordneten, zylindrischen Strahlerröhrchen, die zwischen einem Reflektor und einer VUV-transparenten Glasscheibe eingebracht sind (Bild 1a). Bauartbedingt führt dies zu einer „M-förmigen“ und damit inhomogenen Strahlungsverteilung, die sich mit zunehmendem Abstand abschwächt (Bild 1b).

Um eine homogene und reproduzierbare Oberflächenvorbehandlung zu gewährleisten, wurde ein Atline-Aufbau verwendet, mit dem die Probekörper mit definierter Geschwindigkeit unter dem Excimer-Strahler (VUV-Strahlereinheit) hindurchbewegt wurden. Dazu wurde eine pendelnde Bewegungsführung innerhalb des Austrittsfensters mit 10 mm/s gewählt. Der Aufbau befindet sich in einer transparenten Einhausung, um Umgebungseinflüsse zu minimieren und um entstehendes Ozon vor einer Absaugung zu kanalisieren (Bild 2a).

**2.3 Oberflächenanalytik**

Um den Effekt einer dosisabhängigen VUV-Bestrahlung auf potenziell adhäsionsrelevante physikalisch-chemische Oberflächeneigenschaften zu bewerten, wurden Kontaktwinkel- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen (XPS) durchgeführt.

Kontaktwinkelmessungen erfolgten in Anlehnung an DIN EN ISO

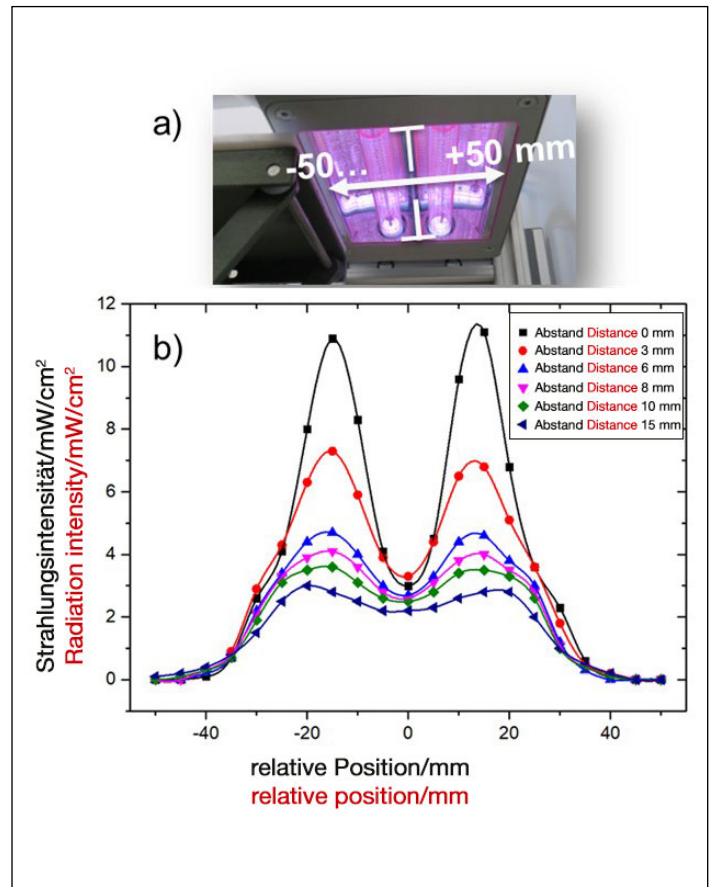


Bild 1: a) VUV-Einheit und b) abstandsabhängiges Intensitätsprofil des VUV-Strahlers

Fig. 1: a) VUV unit and b) distance-dependent intensity profile of the VUV radiator

tion, thus exerting adhesion-raising effects due to increasing physical interactions. In addition to the possibility of treating even sensitive substrates [2], the VUV technology offers one important unique characteristic in comparison with established methods for physical surface pretreatment, e.g. plasma procedures or flame treatment: With a few hundred nanometres, VUV radiation penetrates comparatively deeply into the material to be treated [3] and, in this boundary layer, causes the glass transition and softening ranges to drop locally in comparison with the bulk material (e.g. for PMMA, up to 80 K [3, 4]). Consequently, diffusion processes are possible at considerably lower joining temperatures so that substantial energy savings can be made while maintaining incorporated structures at the same time [4, 5]. This results in interesting, already demonstrated application possibilities such as the joining of microstructured components without any melt flow so

that, for example, microfluidic sensors or “lab-on-a-chip” applications can be fabricated at low process temperatures via the path of so-called “VUV bonding” [2-6]. The objective of this article is to establish the VUV technology which has predominantly been utilised in the above special applications until now for wider application in plastics joining technology.

**2. Experiments**

**2.1 Materials**

Three amorphous thermoplastics were investigated: COC (Topas 8007S-04), ABS (Elix ABS M203) and PMMA (Plexiglas XT). COC and ABS were available as granulates and injection-moulded into plates. PMMA was procured in the form of extruded plates. Test specimens with the dimensions 100 mm × 25 mm × 3 mm were subsequently fabricated from the three materials. Before the radiation exposure and joining tests, the materials were flushed clean with isopropanol.

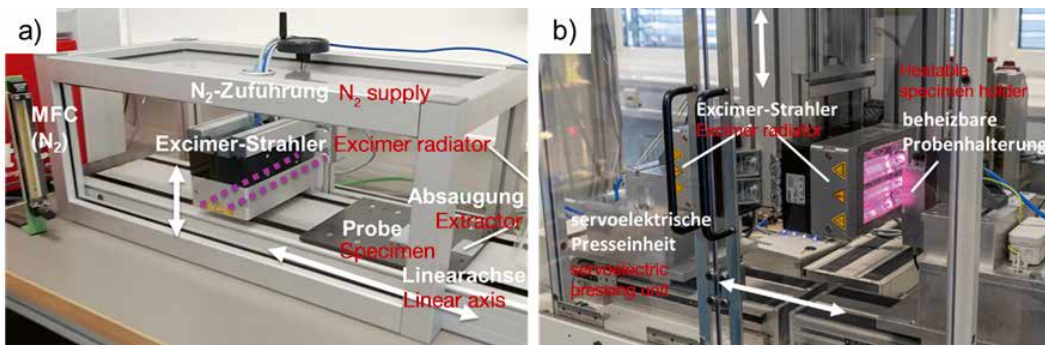


Bild 2: Aufbauten zur a) Bewegungsführung der Proben durch den Strahlengang und b) Inline-Aktivierung im Fügeprozess

Fig. 2: Setups for a) the movement guidance of the specimens through the beam path and b) inline activation in the joining process

19403-2 am „Drop Shape Analyzer DSA30“ (Krüss GmbH) mit Diiodmethan und entionisiertem Wasser (Reinheit p. a.). Das jeweilige Ergebnis wurde aus fünf Tropfen gemittelt. Die Bestimmung der SFE sowie deren Aufspaltung in einen polaren und einen dispersen Anteil erfolgte nach der Methode von Owens-Wendt-Rabel-Kaelble [7]. XPS-Messungen wurden mit einem PHI-5500-ESCA-Spektrometer (Perkin Elmer Physical Electronics Division) unter Verwendung einer monochromen Al-K $\alpha$ - und einer Mg-K $\alpha$ -Quelle bei einer Leistung von 300 W (13,9 kV, 21,6 mA) durchgeführt. Übersichtsspektren wurden bei einer Durchgangsenergie von 117 eV, einer Schrittweite von 0,5 eV/Schritt und einer Geschwindigkeit von 100 ms/Schritt aufgenommen.

#### 2.4 Mechanische Prüfungen

Um mögliche Überbehandlungen infolge zu hoher Bestrahlungsdosen zu bewerten, wurden mittels „Adhesion Analyzer LUMiFrac 200“ (LUM GmbH) Adhäsionsprüfungen unter Kopf-Zug-Beanspruchung durchgeführt. Hierzu wurden aktivierte Kunststoffplättchen mit Einschraubadaptern aus Edelstahl V2A (Durchmesser 10 mm) geklebt. Für PMMA und COC wurde das 2K-Epoxidharz „Delo-Duopox SJ8665“, für ABS der 2K-Polyurethanklebstoff „SikaForce-7570 HP L05“ verwendet (Schichtdicke  $90 \pm 20 \mu\text{m}$ ). Die Aushärtezeit betrug jeweils sieben Tage im Normklima. Es wurden jeweils sechs Prüfkörper konstant mit  $5 \text{ N s}^{-1}$  bis zum Versagen belastet.

Zugscherversuche, durchgeführt in Anlehnung an DIN EN ISO 1465, zielten darauf ab, die mechanischen Kurzzeitfestigkeiten anhand relevanter Faktoren mittels DOE-gestützter Untersuchungen zu bewerten. Pro Serie wurden fünf Verbindungen untersucht. Die Prüfungen wurden mit einer Universal-Zugprüfmaschine Z010 (ZwickRoell GmbH & Co. KG) bei einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von  $5 \text{ mm/min}^{-1}$  im Normklima bis zum Bruch durchgeführt.

#### 2.5 Fügeaufbau

Die Fügeversuche wurden an einer modifizierten, servoelektrischen Horizontalschweißanlage K2150/059 (Bielomatik GmbH) durchgeführt, in die zwei Rücken an Rücken angeordnete VUV-Einheiten integriert wurden (Bild 2b). Mithilfe eines Pneumatikzylinders wurden die Strahler vertikal zwischen die Füge Teile eingefahren. Diese wurden über beheizte Probenaufnahmen konstant temperiert. Für nachfolgende Versuche wurden PMMA und ABS auf  $80^\circ\text{C}$  und COC aufgrund des früher einsetzenden Erweichens auf  $60^\circ\text{C}$  vorgewärmt. Die Teile wurden mit einer Vakuum-Spannvorrichtung mittig zwischen den Strahlerröhrchen ausgerichtet. Die Dauer der Druckbeaufschlagung während der Fügezeit betrug 180 s.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Zeitstabilität

Zunächst wurde die Zeitstabilität der VUV-aktivierten Oberflächen bewertet. Hierzu wurden Probekörper mit einer Strahlungsdosis von  $1,6 \text{ J/cm}^2$  beaufschlagt und die SFE im Zeitverlauf gemessen (Bild 3).

#### 2.2 Surface activation

Excimer laboratory systems of the „Excijet172 55-130“ type (Ushio Germany GmbH) with a wavelength of 172 nm and a maximum intensity of  $25 \text{ mW/cm}^2$  were utilised for the surface activation. The intensity and the radiation dose were measured with a unimeter „UIT 250“ (Ushio Germany GmbH). The VUV radiators were continuously flushed with nitrogen until saturation. Between the cover glass of the radiators and the substrate, there was an air atmosphere at normal pressure. The distance between the substrate and the radiator cover glass was constant at 3.0 mm. The VUV units consist of two cylindrical radiator tubes which are arranged in parallel and are inserted between a reflector and a VUV-transparent glass panel (Fig. 1a). Due to the construction type, this leads to an „M-shaped“ and thus inhomogeneous radiation distribution which diminishes as the distance increases (Fig. 1b).

An Atline setup with which the test specimens were moved through underneath the excimer radiator (VUV radiator unit) at a defined speed was used in order to guarantee a homogeneous and reproducible surface pretreatment. Oscillating movement guidance within the outlet window at  $10 \text{ mm/s}$  was chosen for this purpose. The setup is located in a transparent enclosure in order to minimise any ambient influences and to channel any arising ozone in front of an extractor (Fig. 2a).

#### 2.3 Surface analytics

Contact angle and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measure-

ments were taken in order to assess the effects of dose-dependent VUV radiation exposure on potentially adhesion-relevant physical-chemical surface properties:

Contact angle measurements were taken with reference to DIN EN ISO 19403-2 on the „Drop Shape Analyzer DSA30“ (Krüss GmbH) with diiodomethane and deionised water (purity p. a.). The respective results were averaged out from five drops. The SFE as well as its splitting into polar and dispersed proportions were determined according to the Owens-Wendt-Rabel-Kaelble method [7].

XPS measurements were taken with a PHI-5500-ESCA spectrometer (Perkin Elmer Physical Electronics Division) using a monochrome Al-K $\alpha$  source and an Mg-K $\alpha$  source at a power of 300 W (13.9 kV, 21.6 mA). Overview spectra were recorded with an incident energy of 117 eV, an increment of 0.5 eV/step and a speed of 100 ms/step.

#### 2.4 Mechanical tests

In order to assess any possible over-treatments as a consequence of excessive radiation exposure doses, an „Adhesion Analyzer LUMiFrac 200“ (LUM GmbH) was used for adhesion tests with cross-tension stressing. For this purpose, activated plastic platelets were adhesive-bonded with screw-in adapters made of V2A high-grade steel (diameter: 10 mm). The two-component epoxy resin „Delo-Duopox SJ8665“ was used for PMMA and COC and the two-component polyurethane adhesive „SikaForce-7570 HP L05“ for ABS (layer thickness:  $90 \pm 20 \mu\text{m}$ ). In each case, the curing time was seven days in a standard climate and six test specimens were subjected to constant loads of  $5 \text{ N s}^{-1}$  until they failed.

Tensile shear tests, carried out with reference to DIN EN ISO 1465, aimed to assess the mechanical short-time strengths on the basis of relevant factors by means of DOE-assisted investigations. Five joints were investigated per series. The tests were carried out with a universal tensile testing machine Z010 (ZwickRoell GmbH & Co. KG) at a constant test-

Die semilogarithmische Auftragung zeigt für alle Materialien ein kontinuierliches Absinken der SFE innerhalb der untersuchten Zeitspanne von 100 h. Als Ursache wird der Hydrophobic-Recovery-Effekt angesehen [8], bei dem sich eingebrachte funktionelle Gruppen mit der Zeit zunehmend in Richtung einer energetisch günstigeren Oberflächenkonfiguration reorganisieren. Der Effekt tritt je nach Material unterschiedlich ausgeprägt auf. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde die Oberflächenaktivierung daher möglichst direkt vor weiterer Oberflächenanalytik sowie direkt im Fügeprozess durchgeführt.

### 3.2 Chemische Modifikation

Die Elementzusammensetzung der VUV-behandelten Oberflächen wurde anhand von XPS-Messungen quantifiziert (Tabelle 1). Bei allen Materialien steigt die Sauerstoffkonzentration bei gleichzeitiger Abnahme der Kohlenstoffkonzentration. Dies deutet auf eine Feinstreinigung von organischen Bestandteilen sowie den Einbau polarer funktioneller Gruppen hin. Der Anstieg fällt bei COC und ABS, die im unbehandelten Zustand eine niedrige Sauerstoffkonzentration aufweisen, am stärksten aus. Bei PMMA ist der prozentuale Anstieg des Sauerstoffgehalts dagegen deutlich geringer und erreicht ab 3,20 J/cm<sup>2</sup> eine Sättigung. Die XPS-Messungen stehen in Einklang mit den in Bild 4 gezeigten Ergebnissen zum Anstieg der SFE. Auf molekularer Ebene wird der Grund in der Modifizierung der Oberflächen mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wie Hydroxy-, Carboxyl oder Ketogruppen gesehen [3].

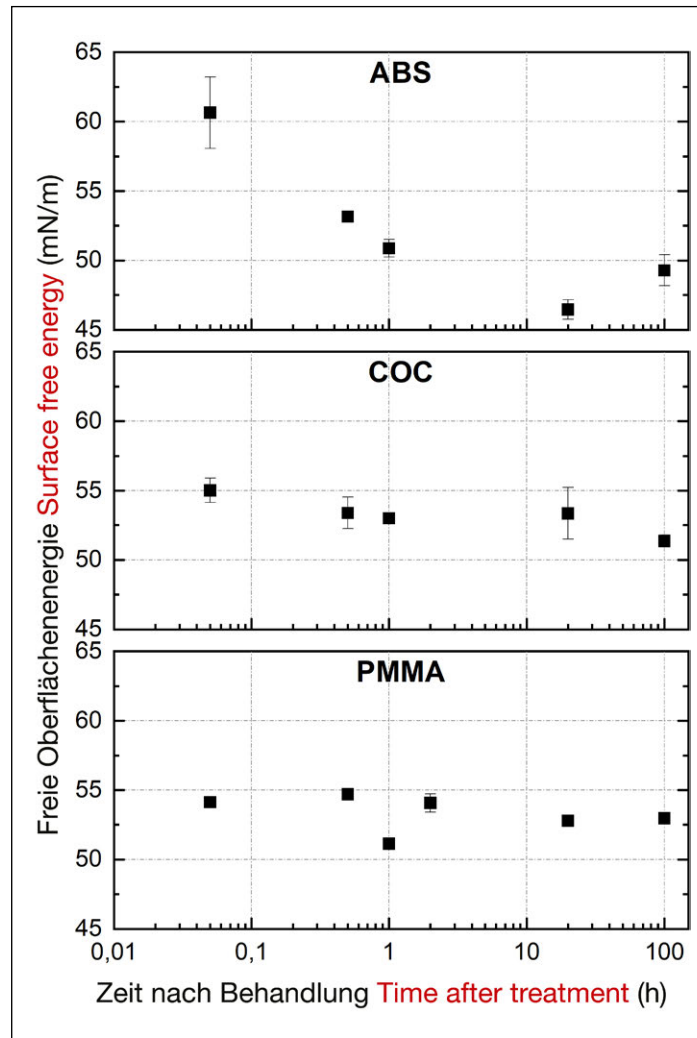


Bild 3: Zeitstabilität der Oberflächenenergie nach VUV-Aktivierung

Fig. 3: Time stability of the surface energy after VUV activation

### 3.3 Adhäsionsprüfungen

Physikalische Wechselwirkungen sind mitbestimmend für die Adhäsion über Fügepartengrenzen hinweg. Daher wurde der Einfluss der VUV-Aktivierung auf die SFE bei variierender Bestrahlung untersucht (Bild 4, schwarz).

Für alle Materialien wurde durch die Aktivierung ein signifikanter Anstieg der SFE erreicht. Während bei COC ein Sättigungseffekt eintritt,

ing speed of 5 mm/min<sup>-1</sup> in a standard climate until the joints fractured.

### 2.5 Joining setup

The joining tests were carried out on a modified, servoelectric horizontal welding installation K2150/059 (Bielomatik GmbH) into which two VUV units in a back-to-back arrangement were integrated (Fig. 2b). With the aid of a pneumatic cylinder, the radiators were vertically inserted be-

tween the joining parts. These were tempered constantly using heated specimen holders. For subsequent tests, PMMA and ABS were preheated to 80°C and COC to 60°C because it begins to soften at an earlier stage. The parts were centrally aligned between the radiator tubes with a vacuum clamping jig. The duration of the pressure application during the joining time was 180 s.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Time stability

The time stability of the VUV-activated surfaces was assessed first of all. For this purpose, test specimens were subjected to a radiation dose of 1.6 J/cm<sup>2</sup> and the SFE was measured over the course of time (Fig. 3). For all the materials, the semi-logarithmic plotting shows a continuous drop in the SFE within the investigated time span of 100 h. The hydrophobic recovery effect according to which any incorporated functional groups are increasingly reorganised towards an energetically more favourable surface configuration over time is considered to be the cause [8]. The effect arises to different degrees depending on the material. In order to guarantee high reproducibility, the surface was therefore activated as directly as possible before any further surface analytics as well as directly in the joining process.

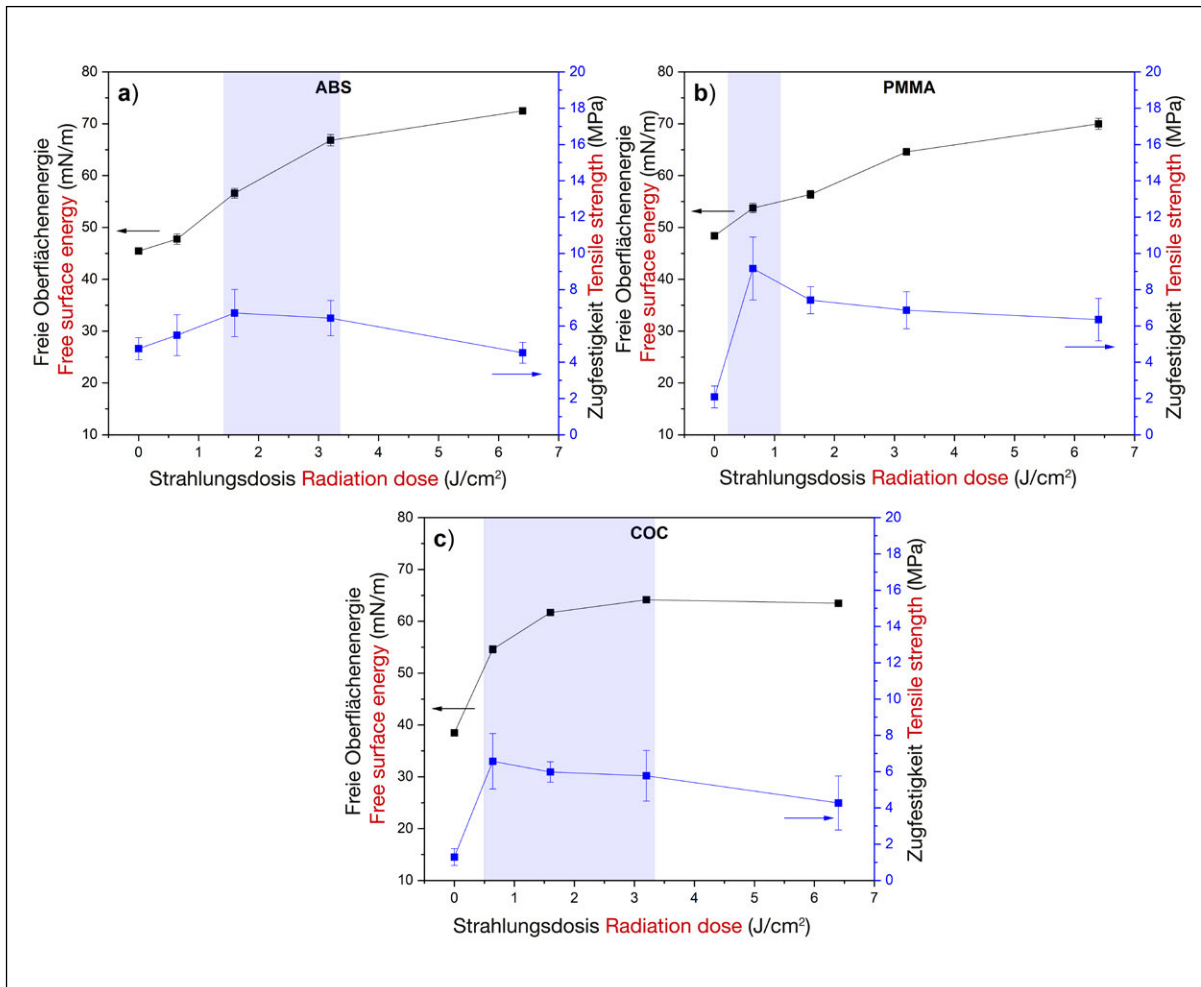
### 3.2 Chemical modification

The element compositions of the VUV-treated surfaces were quantified on the basis of XPS measurements (Table 1). With all the materials, the oxygen concentration rises at the same time as the carbon concentration decreases. This suggests the ultrafine cleaning of organic constituents as well as the installation of polar functional groups. The rises turn out to be greatest in the case of COC and ABS which exhibit low oxygen concentrations in the untreated condition. In contrast, the percentage rise in the oxygen content with PMMA is considerably smaller and reaches saturation as from 3.20 J/cm<sup>2</sup>. The XPS measurements coincide with the results shown on Fig. 4 in relation to the

Tabelle 1: XPS-Analyse der aktivierten Probenoberflächen (Angaben für ABS; COC und PMMA jeweils in Teilchenzahlanteil in %) / Table 1: XPS analysis of the activated specimen surfaces (all data for ABS, COC and PMMA in particle number proportion in %)

		Strahlungsdosis (J/cm <sup>2</sup> ) Radiation dose (J/cm <sup>2</sup> )				
		0,00	0,64	1,60	3,20	6,40
ABS	Kohlenstoff Carbon	94,7 ± 0,6			75,8 ± 0,3	
	Sauerstoff Oxygen	1,1 ± 0,3			20,8 ± 1,3	
COC	Kohlenstoff Carbon	98,5 ± 0,5		87,4 ± 0,2	84,4 ± 0,2	
	Sauerstoff Oxygen	1,5 ± 0,6		12,1 ± 0,3	15,9 ± 0,1	
PMMA	Kohlenstoff Carbon	73,2 ± 0,1	72,7 ± 0,3	71,7 ± 0,3	70,4 ± 0,3	70,6 ± 0,1
	Sauerstoff Oxygen	26,8 ± 0,1	27,3 ± 0,3	28,4 ± 0,3	29,6 ± 0,3	29,4 ± 0,1





**Bild 4:** SFE und Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Strahlungsdosis. Die Maximal- bzw. Plateaubereiche der jeweiligen Zugfestigkeiten sind blau hinterlegt.

**Fig. 4:** SFE and tensile strength depending on the radiation dose. The maximum and plateau ranges of the respective tensile strengths have a blue background.

resultiert für ABS und PMMA eine stetige Zunahme der SFE im betrachteten Parameterfeld. Die Erhöhung des polaren Anteils verläuft für alle Materialien im Wesentlichen parallel zum SFE-Verlauf (nicht dargestellt).

Gleichzeitig ist bekannt, dass es infolge von physikalischer Oberflächenvorbehandlung zu Schädigungseffekten an Oberflächen kommen kann, wodurch zwar eine chemisch modifizierte, allerdings nicht mehr am Bulk-Material haftende Grenzschicht entsteht. Es bilden sich sogenannte „Low Molecular Weight Oxidized Materials“ (LMWOM), welche bei höheren Konzentrationen adhäsionsmindernd wirken können [9–12].

Um die aktivierten Oberflächen dahingehend zu prüfen, wurden Zugprüfungen mittels „Adhesion Analyzer“ durchgeführt. Bild 4 stellt die dosisabhängige SFE (schwarz) der Zugfestigkeit gegenüber (blau). Es zeigt sich, dass der Verlauf der SFE besonders für höhere Strahlungsdosen

sen von etwa 1 bis 2 J/cm<sup>2</sup> nicht weiter mit der Zugfestigkeit korreliert: Bei PMMA und ABS ist zu beobachten, dass trotz eines Anstiegs der SFE die maximale Zugfestigkeit bei deutlich niedrigeren Strahlungsdosen erreicht wird. Abgeschwächt gilt dies auch für COC: Zwar läuft die SFE zu hohen Strahlungsdosen hin in eine Sättigung. Allerdings fällt die Zugfestigkeit bei einer Strahlungsdosis von 6,4 J/cm<sup>2</sup> signifikant ab, was auf eine oberflächennahe Schädigung hindeutet. Exemplarisch durchgeführte Abwaschversuche mit den polaren Lösemitteln Ethanol und Wasser in Anlehnung an Arikian et al. [9] bestätigen diese These zusätzlich (hier nicht gezeigt). Die Versuche legen nahe, dass zu hohe Strahlungsdosen aufgrund der Entstehung von LMWOMs adhäsionsmindernd wirken können.

### 3.4 Fügeversuche mit VUV-Aktivierung

Die Erkenntnisse zu den Auswirkungen variierender Strahlungsdosen

rise in the SFE. On the molecular level, the reason is seen as the modification of the surfaces with functional groups containing oxygen such as hydroxy, carbonyl or keto groups [3].

### 3.3 Adhesion tests

Physical interactions are another determining factor for the adhesion beyond joining part boundaries. Therefore, investigations were conducted into the influence of the VUV activation on the SFE with varying radiation exposure (Fig. 4, black).

For all the materials, significant rises in the SFE were achieved by the activation. While a saturation effect arises in the case of COC, the activation results in constant increases in the SFE for ABS and PMMA in the considered parameter field. For all the materials, the rises in the polar proportion essentially run parallel to the SFE course (not portrayed).

At the same time, it is well-known that physical surface pretreatment may lead to damage effects on sur-

faces. This results in a chemically modified boundary layer which, however, no longer adheres to the bulk material. So-called “low molecular weight oxidised materials” (LMWOMs) are formed and may exert adhesion-reducing effects at higher concentrations [9–12].

In order to test the activated surfaces in this respect, tensile tests were carried out using an “Adhesion Analyzer”. Fig. 4 compares the dose-dependent SFE (black) with the tensile strength (blue). It is shown that the course of the SFE no longer correlates with the tensile strength particularly for higher radiation doses from approx. 1 J/cm<sup>2</sup> to 2 J/cm<sup>2</sup>: In the case of PMMA and ABS, it can be observed that, in spite of a rise in the SFE, the maximum tensile strength is achieved with considerably lower radiation doses. To a diminished extent, this applies to COC too: Although the SFE runs into saturation towards high radiation doses, the tensile strength falls significantly with a radiation dose of 6.4 J/cm<sup>2</sup>, thus suggesting

auf die untersuchten Oberflächeneigenschaften wurden mit den Faktoren Füge­temperatur und -druck in einen statistischen Versuchsplan (DOE) überführt. Als Zielgröße wurde die Zug­scherfestigkeit definiert. Untersucht wurde die Auswirkung einer Faktorvariation auf die Zielgröße, wobei die übrigen Faktoren konstant blieben (Bild 5). Diagrammteil d) vergleicht die materialspezifischen maximalen Einflüsse der Faktoren auf die Festigkeit. Unabhängig von der Strahlungsdosis konnten bei Raumtemperatur keine Verbindungen realisiert werden (Bild 5a). Mit steigender Bauteiltemperatur nimmt der Einfluss auf die Zug­scherfestigkeit für alle drei Materialien stetig zu, insbesondere je mehr sich die Bauteiltemperatur dem Glas­übergangsbereich des jeweiligen Bulk-Materials nähert. Damit konnte indirekt nachgewiesen werden, dass eine VUV-Aktivierung zur Bildung einer oberflächlichen Schicht

führt, die einen reduzierten Glas­übergang aufweist. Es wurde untersucht, ob Verbindungen unterhalb des Erweichungsbereichs ohne VUV-Aktivierung rein als Folge von Diffusionsprozessen möglich sind. Bei ABS und PMMA war dies nicht möglich. Im Falle von COC konnten bei 60°C jedoch zumindest schwache Verbindungen mit einem Festigkeitseinfluss von etwa 0,5 MPa erreicht werden. Eine zusätzliche Aktivierung bedingte für COC jedoch signifikant höhere Festigkeiten (Bild 5b). Die Abbildung 5b verdeutlicht, dass es für alle Materialien eine minimal notwendige VUV-Aktivierung gibt, ab der Verbindungen bei geringer Bauteiltemperatur überhaupt (ABS und PMMA) bzw. mit adäquater Festigkeit (COC) realisiert werden können. Generell fällt auf, dass für alle Materialien im Versuchsraum kein Festigkeitsabfall mit steigender Bestrahlungsdosis erfolgte, was

damage close to the surface. In addition, this thesis is confirmed by washing-off tests which were carried out as examples with the polar solvents ethanol and water with reference to Arian et al. [9] (not shown here). The tests indicate that excessive radiation doses may exert adhesion-reducing effects because LMWOMs arise.

### 3.4 Joining tests with VUV activation

The findings with regard to the effects of varying radiation doses on the investigated surface properties were incorporated into a statistical test plan (DOE) with the factors joining temperature and pressure. The tensile shear strength was defined as the target variable. The effect of factor variation on the target variable was investigated while the other factors remained constant (Fig. 5). Diagram Part d) compares the material-specific maximum influences of the factors on the strength.

Irrespective of the radiation dose, it was not possible to produce any joints at the room temperature (Fig. 5a). As the component temperature rises, the influence on the tensile shear strength increases constantly for all three materials, particularly the closer the component temperature comes to the glass transition range of the bulk material in question. Thus, it could be proven indirectly that VUV activation leads to the formation of a surface layer which exhibits a reduced glass transition.

It was investigated whether joints are possible below the softening range without VUV activation purely as a consequence of diffusion processes. This was not possible with ABS or PMMA. However, at least weak joints with a strength influence of approx. 0.5 MPa could be achieved at 60°C in the case of COC but additional activation caused significantly higher strengths for COC.

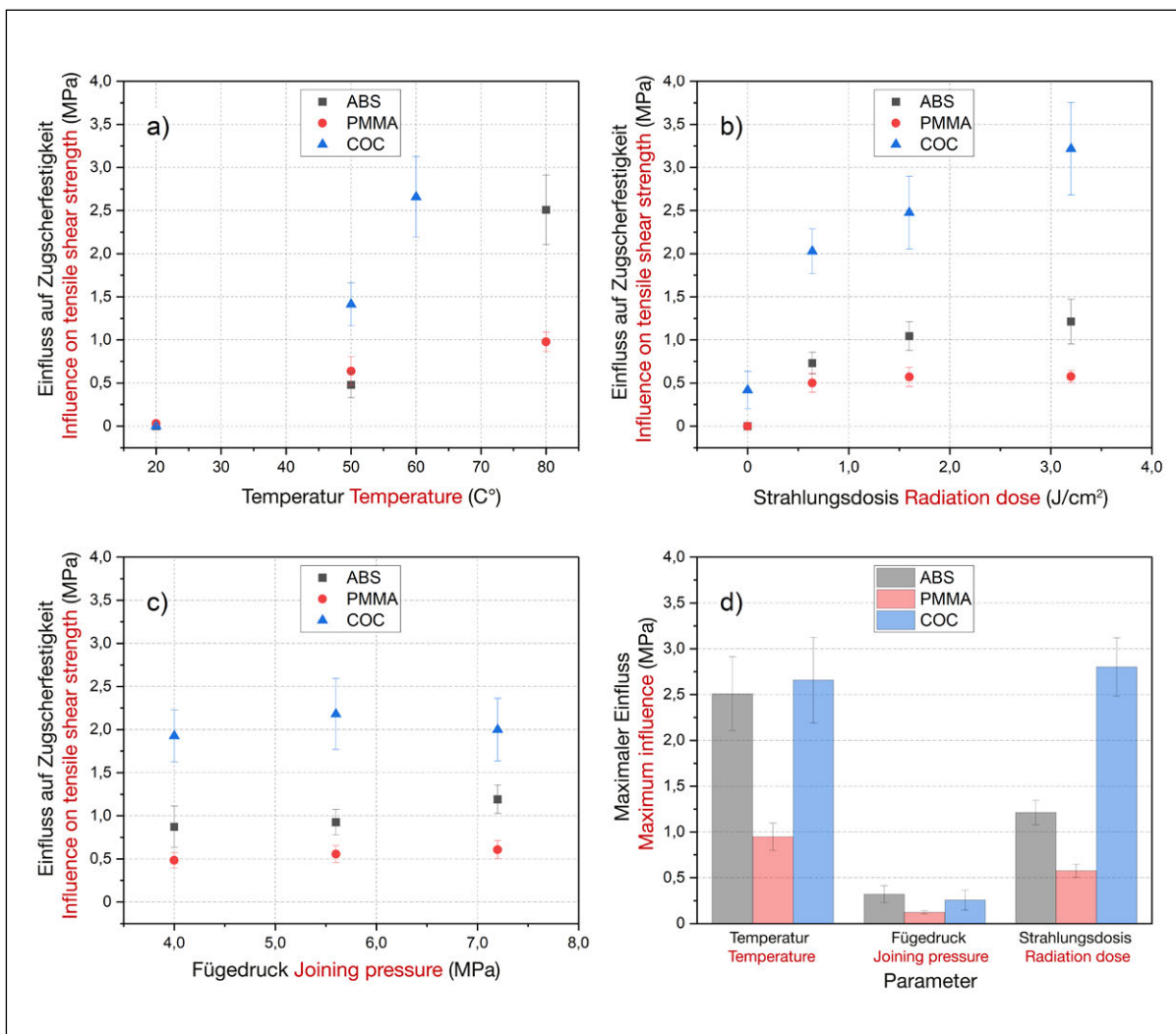


Bild 5: Einfluss der Faktoren Temperatur (a), Strahlungsdosis (b) und Füge­druck (c) auf die Zug­scherfestigkeit. Diagramm (d) vergleicht den maximalen Einfluss der Faktoren.

Fig. 5: Influences of the factors temperature (a), radiation dose (b) and joining pressure (c) on the tensile shear strength. Diagram (d) compares the maximum influences of the factors.

im Widerspruch zu den Ergebnissen der Adhäsionsprüfungen zu stehen scheint. Es ist jedoch zu beachten, dass die Adhäsionsprüfungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wohingegen die Fügeversuche bei höheren Temperaturen stattfanden. Umlagerungseffekte, die Kettenverkürzungen oder -schädigungen entgegenwirken könnten, treten im Gegensatz zu den Fügeversuchen während der Adhäsionsprüfungen daher nur sehr begrenzt oder möglicherweise gar nicht auf. Analog zu Klebstoffen könnten geringe Mengen an LMWOM in den Bulk des Fügepartners integriert werden, wodurch diese dann nicht adhäsionsmindernd wirken.

Hinsichtlich der Druckabhängigkeit (Bild 5c) zeigt sich, dass ein hoher Fügedruck notwendig ist, um homogene, flächige Verbindungen ohne induzierte Fließprozesse zu realisieren. Eine Erhöhung über die Schwelle von 4 MPa hinaus führte im Parameterfeld allerdings nicht zu signifikant höheren Festigkeiten, da ein flächiges Angleichen der Mikrorauheiten und die damit verbundene Annäherung der Fügeflächen mit ausreichendem Materialkontakt bereits stattgefunden hat.

Anhand der DOE-gestützten Versuche wurden für die folgenden Parameter die maximalen Festigkeiten erreicht:

- Für ABS führte der Parametersatz 80°C Bauteiltemperatur, 4,0 MPa Fügedruck und 3,2 J/cm<sup>2</sup> Bestrahlungsdosis zur höchsten Festigkeit von 2,75 MPa.
- Für COC wurde eine maximale Zugscherfestigkeit von 4,3 MPa bei 60°C, einem Druck von 4,0 MPa und einer Dosis von 3,2 J/cm<sup>2</sup> erreicht.
- Die höchste Festigkeit betrug für PMMA 1,14 MPa bei 80°C, 7,2 MPa und 3,2 J/cm<sup>2</sup>.

#### 4. Fazit

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen eine vielversprechende alternative Füge-technik auf, die auf der Anwendung von VUV-Strahlung basiert. Mit dieser Technologie lassen sich Oberflächen polymerer Fügepartner so modifizieren, dass Verbindungen ohne Klebstoffe oder mechanische Verbindungselemente bei Temperaturen deutlich unterhalb des Erweichungsbereichs des Bulk-Materials hergestellt werden können.

Im Gegensatz zu bisherigen Ansätzen, in denen Vorbehandlung und

Fig. 5b illustrates that, for all the materials, there is minimally necessary VUV activation as from which it is at all possible to achieve joints at a low component temperature (ABS and PMMA) or with adequate strength (COC). In general, it is conspicuous that, for all the materials in the test room, the strength did not fall as the radiation dose rose. This seems to contradict the results of the adhesion tests. However, it must be borne in mind that the adhesion tests were carried out at the room temperature whereas the joining tests took place at higher temperatures. In contrast with the joining tests, rearrangement effects which might counteract chain shortening or damage phenomena therefore arise to a very limited extent only or possibly not at all during the adhesion tests. In analogy to adhesives, small quantities of LMWOMs might be integrated into the bulk of the joining member and thus do not exert any adhesion-reducing effects.

With regard to the pressure dependence (Fig. 5c), it is shown that a high joining pressure is necessary in order to produce homogeneous, large-area joints without any induced flow processes. However, an increase beyond the threshold of 4 MPa did

not lead to any significantly higher strengths in the parameter field since the large-area matching of the microroughnesses and the associated convergence of the joining faces with sufficient material contact have already taken place.

On the basis of the DOE-assisted tests, the maximum strengths were achieved for the following parameters:

- For ABS, the parameter set consisting of 80°C component temperature, 4.0 MPa joining pressure and 3.2 J/cm<sup>2</sup> radiation dose led to the highest strength of 2.75 MPa.
- For COC, a maximum tensile shear strength of 4.3 MPa was achieved with 60°C, a pressure of 4.0 MPa and a dose of 3.2 J/cm<sup>2</sup>.
- For PMMA, the highest strength was 1.14 MPa with 80°C, 7.2 MPa and 3.2 J/cm<sup>2</sup>.

#### 4. Conclusion

The presented results highlight a very promising alternative joining technology which is based on the application of VUV radiation. With this technology, it is possible to modify surfaces of polymeric joining members in such a way that joints can be manufactured at temperatures well below the softening range of the

#### Literatur References

- [1] Charbonnier, M.; Romand, M.; Esrom, H.; Seeböck, R.: Functionalization of Polymer Surfaces Using Excimer VUV Systems and Silent Discharges. Application to Electroless Metallization, *The Journal of Adhesion*, Vol. 75, No. 4, pp. 381/404, 2001, doi: 10.1080/00218460108029612.
- [2] Schäfer, A.; Wiesmann, H.: 172 nm Excimer Radiation as a Technology Accelerator for Bio-Electronic Applications, *SSP*, Vol. 255, pp. 366/72, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.255.366.
- [3] Shinohara, H.; Kasahara, T.; Shoji, S.; Mizuno, J.: Studies on low-temperature direct bonding of VUV/O<sub>3</sub>-, VUV- and O<sub>2</sub> plasma-pre-treated poly-methylmethacrylate, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 21, No. 8, pp. 85028/37, 2011, doi: 10.1088/0960-1317/21/8/085028.
- [4] Truckenmüller, R.; Henzi, P.; Herrmann, D.; Saile, V.; Schomburg, W. K.: Bonding of polymer microstructures by UV irradiation and subsequent welding at low temperatures, *Microsystem Technologies*, Vol. 10, No. 5, pp. 372/4, 2004, doi: 10.1007/BF02637106.
- [5] Shinohara, H.; Ishizuka, M.; Mizuno, J.; Shoji, S.: Low temperature direct bonding of PMMA for polymer microchips. In: *APCOT 2006 – Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology*, Singapore, 25-28 June 2006.
- [6] Tsao, C.-W.; DeVoe, D. L.: Bonding of thermoplastic polymer microfluidics, *Microfluid Nanofluid*, Vol. 6, No. 1, pp. 1/16, 2009, doi: 10.1007/s10404-008-0361-x.
- [7] Owens, D. K.; Wendt, R. C.: Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 13, No. 8, pp. 1741/7, 1969, doi: 10.1002/app.1969.070130815.
- [8] Jokinen, V.; Suvanto, P.; Franssila, S.: Oxygen and nitrogen plasma hydrophilization and hydrophobic recovery of polymers, *Biomicrofluidics*, No. 6, 2012.
- [9] Arikan, E.; Holtmannspötter, J.; Zimmer, F.; Hofmann, T.; Gudladt, H.-J.: The role of chemical surface modification for structural adhesive bonding on polymers - Washability of chemical functionalization without reducing adhesion, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 95, p. 102409, 2019, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2019.102409.
- [10] Davidson, M. R.; Mitchell, S. A.; Bradley, R. H.: Surface studies of low molecular weight photolysis products from UV-ozone oxidised polystyrene, *Surface Science*, Vol. 581, 2-3, pp. 169/77, 2005, doi: 10.1016/j.susc.2005.02.049.
- [11] Strobel, M.; Lyons, C. S.: The role of low-molecular-weight oxidized materials in the adhesion properties of corona-treated polypropylene film, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 17, No. 1, pp. 15/23, 2003.
- [12] Heilig, M.; Kraus, E.; Hochrein, T.; Bastian, M.: Charakterisierung und Qualitätssicherung von Oberflächenvorbehandlungen auf Kunststoffbauteilen, *Chemie Ingenieur Technik*, 2022, doi: 10.1002/cite.202200073.



Fügeprozess zeitlich und räumlich getrennt ablaufen [3–5, 9], wurde erstmals eine Demonstratoranlage entwickelt, die das klebstofffreie Verbinden von Kunststoffen mithilfe von VUV-Strahlung in einem einstufigen Prozessablauf ermöglicht. Die vorgestellte Methode demonstriert somit die Integration der VUV-Technologie in praxisnahe Fügeprozesse und schafft die Grundlage für die Weiterentwicklung des Verfahrens.

Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Ein besonderer Dank gebührt dem Projektausschuss und insbesondere den Unternehmen Ushio Deutschland GmbH, Gerresheimer Regensburg GmbH und BSH Hausgeräte GmbH für ihre wertvollen fachlichen Beiträge und die großzügigen Materialspenden.

**Danksagung**

Das Vorhaben 20195 N der FSKZ e. V. wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) im Rahmen des Programmes zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom

Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

bulk material without any adhesives or mechanical joining elements. In contrast with previous approaches in which the pretreatment and the joining process take place at separate times and in separate spaces [3-5, 9], a demonstrator installation which permits the adhesive-free joining of plastics with the aid of VUV radiation in a one-stage process sequence was developed for the first time. The presented method thus demonstrates the integration of the VUV technology into joining processes close to practice and creates the basis for the refinement of the procedure.

Federation of Industrial Research Associations (AiF) as part of the program for the promotion of joint industrial research and development (IGF) on the basis of a resolution of the German Bundestag. Special thanks are due to the project committee and in particular to the companies Ushio Deutschland GmbH, Gerresheimer Regensburg GmbH and BSH Hausgeräte GmbH for their valuable technical contributions and generous donations of materials.

Supported by:



Federal Ministry for Economic Affairs and Climate Action

on the basis of a decision by the German Bundestag

**Acknowledgement**

The project 20195 N of the FSKZ e. V. was funded by the German Federal Ministry of Economics and Climate Protection (BMWK) via the German



English Edition



**ENGLISH EDITION VOLUME 3  
DVS TECHNICAL CODES ON PLASTICS JOINING TECHNOLOGIE**

This book contains more than 130 significant DVS codes that deal with the joining of plastics in the field of piping, containers and apparatus construction as well as series fabrication.

From the content:

- welding, adhesive bonding and mechanical joining processes
- testing and design calculation of joints and constructions
- practical application of joining processes
- training and examination of qualified personnel

**DVS TECHNICAL CODES ON PLASTICS JOINING TECHNOLOGIES**

8th Edition 2023 | Order-no.: 180021  
Also available as an E-Book and USB Stick.

Price: 138.00 Euro