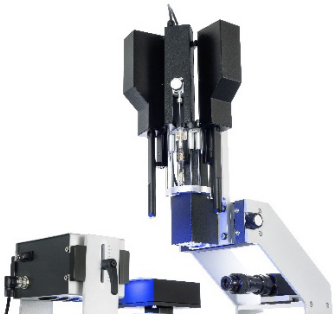
Applikationsbericht

Applikationsbericht:	AR303
Branche:	Klebeverbindungen, Verbundwerkstoffe, Wasserstoffinfrastruktur
Autoren:	Maximilian K. Heym[1], Alexander Schiebahn[1], Uwe Reisgen[1], Isa-Marie Derichs[1]
Datum:	09/2026
Methoden:	
keywords:	Polypropylen-GFK, Haftung, Plasmaaktivierung, Kontaktwinkel, Rückzugskontaktwinkel, Stood-up Drop, Zugscherfestigkeit



DSA30 mit Stood-up Drop Dosiereinheit

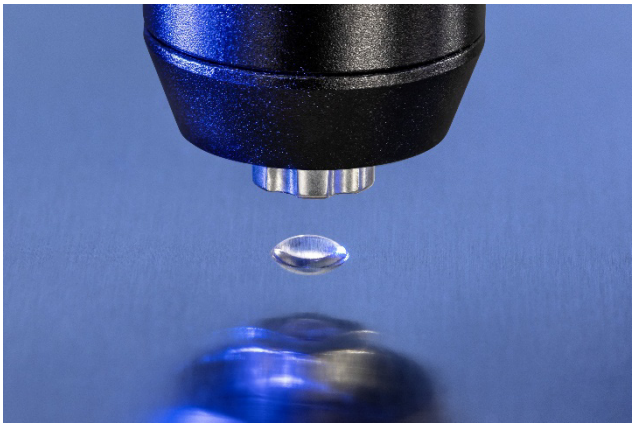
Dieser Applikationsbericht basiert auf einer Veröffentlichung des Instituts für Schweißtechnik und Fügetechnik (ISF) der RWTH Aachen. [1] Wir danken unseren Partnern für die Weitergabe der Erkenntnisse und Ergebnisse.

Rückzugskontaktwinkel mit dem Stood-up Drop® zur Vorhersage des Haftverhaltens

Warum entnetzungsbasierte Kontaktwinkelmessungen bei der Vorhersage von Haftungseigenschaften besser abschneiden als Benetzung beschreibende Kennzahlen

Glasfaserverstärkte Polymere auf Polypropylenbasis (PP-GFRP) werden zunehmend in kosten- und gewichtskritischen Konstruktionen eingesetzt, darunter auch in der Wasserstoffinfrastruktur. Die Klebeverbindung solcher Materialien erfordert eine Oberflächenaktivierung, um eine reproduzierbare Haftfestigkeit zu gewährleisten. In der industriellen Praxis werden häufig Kontaktwinkelmessungen eingesetzt, um aktivierte Oberflächen vor dem Verkleben zu qualifizieren.

Dieser Bericht fasst ein fachbegutachtete wissenschaftliche Studie zusammen. Diese zeigt, dass der mit dem Stood-up Drop® (SUD) gemessene Rückzugskontaktwinkel für das untersuchte System eine höhere Empfindlichkeit gegenüber haftungsrelevanten Oberflächeneigenschaften aufweist als der herkömmliche fortschreitende oder Fortschreitabschluss-Kontaktwinkel. Die Daten stammen aus Zugscherfestigkeitsprüfungen und Oberflächenanalysen von plasmaaktiviertem PP-GFRP, wie von Heym et al. [1] veröffentlicht.



Hintergrund

Benetzung und Entnetzung

Benetzung beschreibt das Ausbreiten einer Flüssigkeit auf einer festen Oberfläche und wird üblicherweise durch den *Fortschreitabschluss-Kontaktwinkel* charakterisiert, d. h. den Winkel, der nach Abschluss der Benetzung gemessen wird. Dieser wird oft auch als *statischer Kontaktwinkel* (contact angle, CA) bezeichnet, ein Begriff, der die „Vorgeschichte“ eines Tropfens nicht berücksichtigt

und daher etwas ungenau ist. Daher wird in dieser Studie bei der Messung der Benetzung durchgehend der Begriff *Fortschreitabschlusswinkel* verwendet. Dieser Wert wird häufig genutzt, um wesentliche Veränderungen der freien Oberflächenenergie und/oder der Struktur nach der Aktivierung zu erkennen sowie die Benetzbarkeit zu bewerten.

Der Rückzugs-CA hingegen beschreibt die Entnetzung, d. h. das Zurückziehen der Flüssigkeit. Entnetzungsmessungen stellten bis zur Einführung des KRÜSS Stood-up Drop eine experimentelle Herausforderung dar und wurden daher seltener zur Analyse von Oberflächeneigenschaften herangezogen. Wie im KRÜSS Applikationsbericht AR301 [2] gezeigt wird, sind Benetzung und Entnetzung keine symmetrischen Prozesse, und aus der Entnetzung abgeleitete Parameter reagieren oft empfindlicher auf Grenzflächeneffekte, die für die Adhäsion relevant sind.

Fortschreit-Benetzung vs. Rückzugs-Entnetzung bei der Haftungsprüfung

In Adhäsionsprozessen reicht die Gleichgewichtsbenetzung allein nicht aus, um das Grenzflächenverhalten während des Klebstoffauftrags, des Squeeze-Flow und der Aushärtung zu beschreiben. Fortschreit-Haftparameter spiegeln hauptsächlich die thermodynamische Tendenz einer Flüssigkeit zur Ausbreitung wider, während entnetzungssensitive Parameter den Widerstand der Grenzfläche gegen den Flüssigkeitsrückzug untersuchen. Die Stood-up Drop Technik induziert eine schnelle Ausbreitung, gefolgt von einem kontrollierten Rückzug einer dünnen Flüssigkeitslamelle zu einem definierten Tropfen, was eine reproduzierbare Messung von Rückzugs-Haftparametern ohne komplexe dynamische Messabläufe ermöglicht. [3] Dieses Konzept bildet die methodische Grundlage für die Korrelation von Rückzugs-CA mit dem mechanischen Haftverhalten im vorliegenden Bericht.

Experimenteller Teil

Alle experimentellen Vorbereitungen und Prüfverfahren wurden von Heym et al. am Institut für Schweißtechnik und Fügetechnik (ISF) der RWTH Aachen durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung aller Methoden und Bedingungen findet sich in der Originalveröffentlichung. [1]

Materialien und Oberflächenaktivierung

Einlagige GFK-Bänder auf Polypropylenbasis (PP-GF, Glasfaseranteil 70 Gew.-%) wurden mittels piezoelektrischer Direktentladungs-Plasmabehandlung mit variierender Intensität oberflächenaktiviert, gesteuert durch die Vorbehandlungsgeschwindigkeit. Es wurden unbehandelte, plasmabehandelte und anschließend mit Wasser gewaschene Oberflächen untersucht. Nach der Vorbehandlung wurden die GFK-Proben in einer Überlappungsverbindung unter Verwendung eines Zweikomponenten-Epoxidklebstoffs verklebt.

Kontaktwinkelmessungen

Die Fortschreitabschlusswinkel wurden mit einem herkömmlichen Verfahren mit liegenden Tropfen gemäß DIN EN 828 gemessen. Zur Bewertung des Kontaktwinkels wurde das erste Videobild nach der Tropfendosierung herangezogen, bei dem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Diese Werte dienten in der Veröffentlichung [1] zur Beschreibung der Benetzung und zur Berechnung der freien Oberflächenenergie mittels des Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-Modells (OWRK) [4], [5], [6].

Die Rückzugs-CAs wurden mit einem KRÜSS DSA30 Drop Shape Analyzer gemessen, der mit einer Stood-up Drop Dosiereinheit ausgestattet war.

Vorbereitung der Klebeverbindungen und mechanische Charakterisierung

Die Klebeverbindungen wurden aus einem uniaxialen PP-GFK-Laminat (CELSTRAN® CFR-TP PP GF70-13, Celanese) und einem Zweikomponenten-Epoxidklebstoff (3M Deutschland) hergestellt. Das PP-GF-Band wurde in horizontaler Faserrichtung zugeschnitten, vorbehandelt und in eine Spannvorrichtung eingelegt. Anschließend wurde der Klebstoff aufgetragen und das Gegenstück mit einer Überlappung von 12,5 mm aufgelegt und mit einem Gewicht von 1 kg fixiert. Nach einer Aushärtungszeit von 2 Stunden bei 100 °C wurde das Verbundverhalten mittels Überlappungsscherprüfung gemäß DIN EN 1465 quantifiziert.

Die Überlappungsscherfestigkeit und die Brucharten (Klebstoffbruch, Mischbruch, Untergrundbruch) dienten als Referenzdatensatz für die Korrelation der Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung mit dem mechanischen Verhalten.

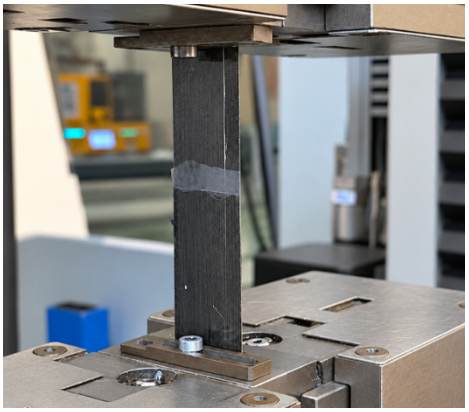


Abb.1: Beispiel einer Zugschermessung

Ergebnisse

Einfluss der Aktivierungsintensität auf das Benetzungs- und Entnetzungsverhalten

Die piezoelektrische Direktentladungs-Plasma-aktivierung wurde durch Variation der Behandlungsgeschwindigkeit gesteuert, wobei niedrigere Geschwindigkeiten einer höheren Aktivierungsintensität entsprachen. Bei ungewaschenen Oberflächen zeigten sowohl die Messungen des Fortschreitabschluss- als auch des Rückzugs-CA einen konsistenten Trend: Eine abnehmende Behandlungsgeschwindigkeit führte zu niedrigeren Kontaktwinkeln, was einer erhöhten Oberflächenaktivierung entsprach. Dieser Trend deutet auf eine verbesserte Benetzbarkeit und eine erhöhte Beständigkeit gegen Flüssigkeitsrückzug bei stärker aktivierten Oberflächen hin. Abb. 2 zeigt die Kontaktwinkelwerte als Funktion der Plasmabehandlungsgeschwindigkeit für die ungewaschene Oberfläche im Vergleich zwischen Fortschreitabschluss- und Rückzugs-CA (SUD).

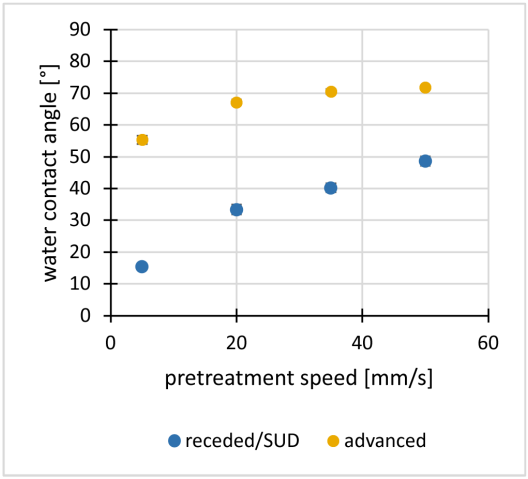


Abb. 2 : Wasser-CA als Funktion der Vorbehandlungsgeschwindigkeit für die ungewaschenen Oberflächen.

Im untersuchten Bereich der Plasmaintensitäten erstrecken sich die Rückzugs-CA-Werte über einen größeren absoluten Bereich (15,5° bis 48,6°) als die der Fortschreitabschlusswinkel (55,3° bis 71,8°). Dieser größere dynamische Bereich ermöglicht eine feinere Unterscheidung zwischen Aktivierungszuständen, insbesondere in Bereichen, in denen geringe Unterschiede in der Oberflächenchemie oder -struktur vorliegen.

Modifikation der Oberflächenstruktur und Bildung von Oxidationsprodukten mit niedrigem Molekulargewicht

Die in der fachbegutachteten Studie [1] beschriebene mikroskopische Analyse ergab, dass eine intensive Plasmaaktivierung zu einer ausgeprägten Umstrukturierung der Oberfläche führt. Bei niedrigen Behandlungsgeschwindigkeiten führte die Plasmaeinwirkung zur Bildung heterogener Oberflächenbereiche, die als oxidiertes Material mit niedrigem Molekulargewicht (LMWOM) identifiziert wurden und durch Kettenspaltung und Oxidationsreaktionen an der Polymeroberfläche entstanden sind.

Oberflächenanalyse nach dem Waschen

Nach dem Waschen der plasmabehandelten Oberflächen mit entionisiertem Wasser zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Werten für Fortschreitabschluss-CA und Rückzugs-CA. Die Fortschreitabschluss-CA-Werte waren bei allen ungewaschenen Oberflächen angestiegen (siehe Abb. 2), was auf die den Rückgang der Bildung von LMWOMs mit zunehmender Geschwindigkeit (und abnehmender Intensität) hindeutete. Nach dem Waschen variierten die Fortschreitabschluss-CA-Werte jedoch nicht mehr mit der Intensität der Plasmaaktivierung: Oberflächen, die bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten behandelt worden waren, wiesen trotz unterschiedlicher Aktivierungsverläufe ähnliche Fortschreitabschluss-CA-Werte auf. Im Gegensatz dazu korrelierten die Messwerte für den Rückzugs-CA auch nach dem Waschen weiterhin mit der Aktivierungsintensität. Niedrigere Geschwindigkeiten bei der Plasmabehandlung führten weiterhin zu niedrigeren Werten für den Rückzugs-CA, was zeigt, dass das Entnetzungsverhalten weiterhin empfindlich auf den

zugrunde liegenden Grad der Oberflächenaktivierung reagierte. Abb. 3 zeigt die CA-Daten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung nach dem Waschen.

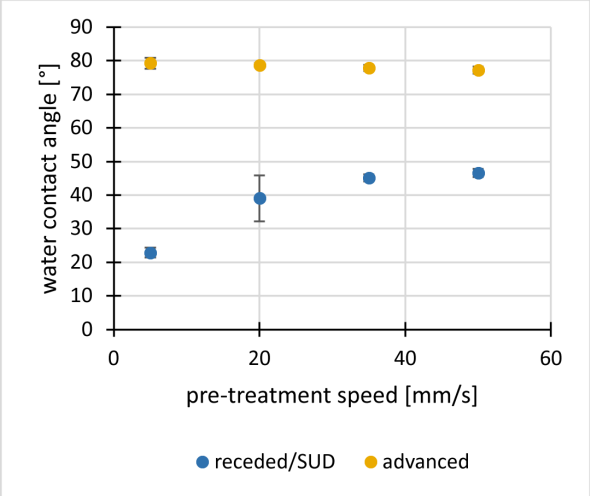


Abb.3 : Wasser-CA-Werte in Abhängigkeit von der Vorbehandlungsgeschwindigkeit für die gewaschene Oberfläche.

Dies unterstreicht, dass der Rückzugs-CA aktivierungsbezogene Oberflächeneigenschaften erfasst, die bei Messungen der Fortschreit-Benetzung nach Entfernung der leicht löslichen Oberflächenschicht überdeckt werden.

Diese stark oxidierten Oberflächenschichten weisen eine hohe Benetzbarkeit auf und sind wasserlöslich. Ihre Entfernung während des Waschvorgangs erklärt den beobachteten Anstieg der Fortschreitabschluss-CAs und den Verlust der Korrelation zwischen Fortschreitabschluss-CA und der Intensität der Plasmaaktivierung. Lediglich die Messungen der Rückzugs-CAs blieben empfindlich gegenüber der plasmainduzierten strukturellen Veränderung der darunterliegenden Polymeroberfläche und spiegelten daher auch nach der Entfernung von LMWOM weiterhin Aktivierungsunterschiede wider.

Korrelation der Benetzungsparameter mit der Überlappungsscherfestigkeit

Abb. 4 fasst die nach der Plasmaaktivierung bei verschiedenen Behandlungsgeschwindigkeiten erzielten Überlappungsscherfestigkeiten zusammen. Oberhalb eines Bereichs von 10 MPa bis 12 MPa tritt ein Übergang zum Substratversagen auf, was eine weitere Differenzierung der Verbindungsfestigkeit zwischen stark aktivierten Proben einschränkt.

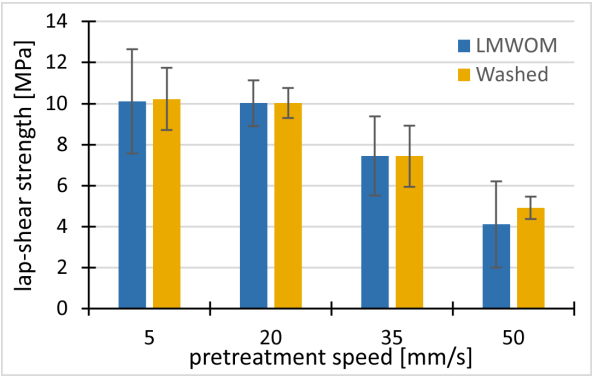


Abb. 4 : Überlappungsscherfestigkeit in Abhängigkeit von der Vorbehandlungsgeschwindigkeit für gewaschene und ungewaschene Oberflächen.

Die Abbildungen 5 und 6 stellen die Ergebnisse der mechanischen Überlappungsscherprüfung den entsprechenden Kontaktwinkelmessungen gegenüber und zeigen dabei deutliche Unterschiede zwischen Fortschreitabschluss- und Rückzugs- CA hinsichtlich ihrer Fähigkeit, haftungsrelevante Oberflächenzustände widerzuspiegeln. Bei mit LMWOM beschichteten Oberflächen zeigen Fortschreitabschluss-CA nur minimale inkrementelle Änderungen zwischen verschiedenen Aktivierungsstufen bis hin zum Übergang zum Substratversagen im Überlappungsscherversuch. Im Gegensatz dazu weisen Rückzugs-Kontaktwinkel größere Änderungen auf, was eine verbesserte Empfindlichkeit gegenüber Unterschieden in der Aktivierung bietet. Während die gewaschenen Oberflächen praktisch keine Unterschiede bei den Fortschreitbabschluss-CA zeigen, ermöglicht der Rückzugs-CA dennoch eine zuverlässige Unterscheidung zwischen niedrigen und hohen Aktivierungszuständen.

Jenseits des Übergangs zum Versagen des Substrats lässt sich eine weitere Zunahme der Aktivierungszustände zwar noch durch Kontaktwinkelmessungen nachweisen, es kann jedoch keine weitere Korrelation mit der Klebefestigkeit hergestellt werden.

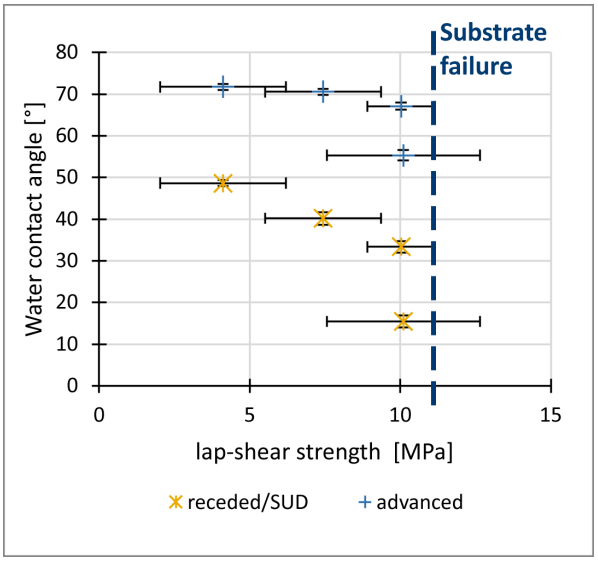


Abb.5 : Korrelation zwischen Wasser-CA-Messungen und Scherfestigkeit für die LMWOM-Oberflächen.

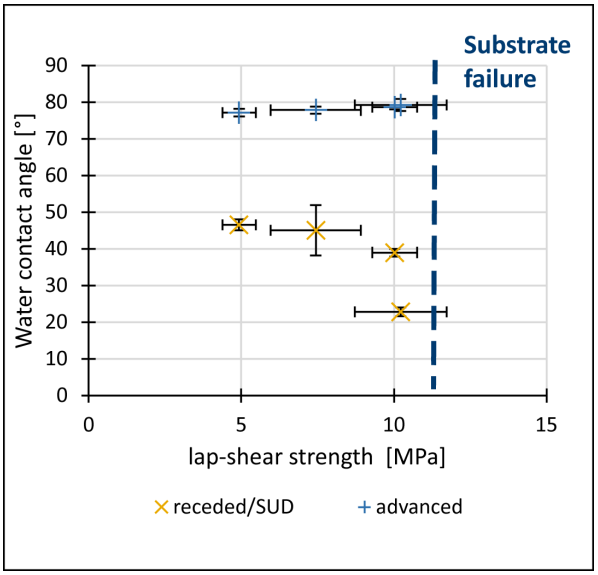


Abb. 6 : Korrelation zwischen Wasser-CA-Messungen und Scherfestigkeit für die gewaschenen Oberflächen.

Insgesamt unterstreicht diese verfeinerte Korrelation, dass der Rückzugs-CA (SUD) eine deutlich bessere Methode zur Überwachung der Oberflächenaktivierung und damit zur Vorhersage des Haftverhaltens darstellt als die bisher häufig verwendeten Fortschreit-Kontaktwinkel.

Zusammenfassung

Die vorgestellten Ergebnisse basieren auf einer der ersten fachbegutachteten wissenschaftlichen Studien, in welcher der Fortschreitabschluss-Kontaktwinkel, der Rückzugs-Kontaktwinkel (Stood-up Drop®) und die mechanische Haftfestigkeit bei plasmaaktivierten Verbundwerkstoffen direkt verglichen wurden. Fortschreitabschluss-Kontaktwinkel beschreiben die Benetzung, zeigen jedoch bei aktivierten PP-GF-Oberflächen nur eine begrenzte bis gar keine Korrelation mit der Überlappungsscherfestigkeit. Rückzugs- Kontaktwinkel, gemessen mit dem KRÜSS Stood-up Drop, korrelieren systematisch mit der Scherfestigkeit und dem Bruchverhalten. Somit ist der Rückzugs-Kontaktwinkel eine relevante Kennzahl für die Qualifizierung von Polymeroberflächen vor dem Kleben.

Literatur

[1] Maximilian K. Heym, Alexander Schiebahn, Uwe Reisgen: Pre-treatment of thermoplastic GFRP tapes for adhesive bonding of tape-wound pipes for water electrolyzers, The J. Adhes., 2026, 1545-5823. DOI: 10.1080/00218464.2026.2622475

[2] Moving Beyond Cross Hatch: The Stood-Up Drop® Technique as a New Route to Assess Coating Adhesion. KRÜSS Application Report AR301.

[3] D. Diaz, A. Bhargava, F. Walz, A. Sharifi, S. Summaly, R. Berger, M. Kappl, H.-J. Butt, D. Lohse, T. Willers, V. Sanjay, D. Vollmer: Stood-up Drop to Determine Receding Contact Angles. In: Soft Matter, 2025. https://doi.org/10.1039/d5sm00985e.

[4] D. Owens; R. Wendt, Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. In: J. Appl. Polym. Sci 13 1969, P. 1741-1747.

[5] W. Rabel, Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. In: Farbe und Lack 77,10 1971, P. 997-1005.

[6] D. H. Kaelble, Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. In: J. Adhesion 2 1970, P. 66-81.

Viele weitere interessante Applikationsberichte finden Sie auf unserer Website unter https://www.kruss-scientific.com/de-DE/know-how/applikationsberichte