

Kleben von spritzgegossenen Kunststoffen mit spannungsrisssensitiven Klebstoffen

Adhesive bonding of injection-moulded plastics using stress-cracking-active adhesives

Kurzfassung

Das hier in Teilen vorgestellte Projekt hatte zum Ziel, den Einfluss von variierten Spritzgießparametern auf die umgebungsbedingte Spannungsrisssensitivität (environmental stress cracking resistance, ESCR) zu untersuchen, zu verstehen, und den Einfluss auf die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Beständigkeit von Klebungen zu bewerten. Es zeigte sich, dass in gewissen Grenzen die ESCR durch die Spritzgießparameter beeinflusst werden kann. Für den hier untersuchten Kunststoff reichte die Änderung der ESCR durch die Spritzgießparameter aber nicht aus, um das Bruchbild der Klebungen mit als kritisch betrachteten Klebstoffen zu einem grenzschichtnahen Substratversagen zu ändern, was auf eine umgebungsbedingte Spannungsrisssensitivität hindeuten würde.

1. Einleitung

Die Spannungsrisssensitivität, auch „environmental stress cracking“ (ESC) genannt, ist ein lange bekanntes Phänomen. Diese Form einer physikalischen Alterung von Kunststoffen tritt bei medialer Beanspruchung auf und ist zum Beispiel aus Schadensfällen unter Einwirkung von medizinischen Fluiden bekannt [1]. Die Anfälligkeit des Kunststoffs für ESC ist dabei reversibel: Der Kunststoff wird nur geschädigt, wenn er gleichzeitig in Kontakt mit einem Medium ist und unter Spannungen steht. Dabei können auch Eigenspannungen im Kunststoff die für die ESC notwendigen mechanischen Spannungen darstellen. Beim Spritzgießen haben die Prozessparameter einen Einfluss beispielsweise auf die Eigenspannungen sowie weitere Eigenschaften des Kunststoffs. Es besteht die Möglich-



Holger Deutges, M. Sc.
Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Abteilung Werkstoffverbunde und Grenzschichten, Institut für Füge- und Schweißtechnik
Research Associate, Department of Advanced Composites and Interfaces, Institute of Joining and Welding Technology
Technische Universität Braunschweig
h.deutges@tu-braunschweig.de



Dipl.-Chem. Elisabeth Stammen
Abteilungsleiterin Klebtechnik, Institut für Füge- und Schweißtechnik
Head of Department Adhesive Bonding Technology, Institute of Joining and Welding Technology
Technische Universität Braunschweig
e.stammen@tu-braunschweig.de



Prof. Dr. rer. nat., Sven Hartwig
Juniorprofessur, Abteilung Werkstoffverbunde und Grenzschichten, Institut für Füge- und Schweißtechnik
Junior Professorship, Department of Advanced Composites and Interfaces, Institute of Joining and Welding Technology
Technische Universität Braunschweig
s.hartwig@tu-braunschweig.de



Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. h.c. Klaus Dilger
Leiter des Instituts für Füge- und Schweißtechnik
Head of the Institute of Joining and Welding
Technische Universität Braunschweig
k.dilger@tu-braunschweig.de

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

keit, dass sich die umgebungsbedingte Spannungsrisssensitivität (environmental stress cracking resistance, ESCR) durch eine aktive Steuerung der Prozessparameter positiv beeinflussen lässt. Aus diesem Grund wurde im hier vorgestellten Projekt untersucht, inwieweit die ESC von den Spritzgießparametern abhängt und wie die ESCR speziell mit den Eigenspannungen zusammenhängt. Klebstoffe und Primer können Lösungsmittel oder Weichmacher enthalten, die bei bestimmten Kunststoffen zur ESC führen. Als Folge wird der Kunststoff an der Grenzfläche zum Klebstoff geschädigt. Manche Kunststoff-Klebstoff-Kombinationen sind somit kritisch, auch wenn

Abstract

The project presented here in parts had the objectives of investigating and understanding the influences of varied injection moulding parameters on the environmental stress cracking resistance (ESCR) and assessing the influences on the resulting effects on the resistance of adhesive-bonded joints. It was shown that, within certain limits, the ESCR can be influenced by the injection moulding parameters. However, for the plastic investigated here, the change in the ESCR caused by the injection moulding parameters was not sufficient in order to change the fracture pattern of the adhesive-bonded joints using adhesives (which were considered to be critical) to a substrate failure close to the boundary layer. This would suggest environmental stress cracking.

for example, on the residual stresses as well as on other properties of the plastic. It is possible that the active control of the process parameters may exert positive influences on the environmental stress cracking resistance (ESCR). For this reason, the project presented here investigated to what extent the ESC depends on the injection moulding parameters and how the ESCR is connected with the residual stresses in particular. Adhesives and primers may contain solvents or plasticisers which lead to ESC with certain plastics. As a consequence, the plastic is damaged at the interface to the adhesive. Some plastic/adhesive combinations are thus critical even if a sufficient initial strength of the adhesive-bonded joint is achieved. In order to exclude that a plastic is attacked by an adhesive, it is therefore important

eine ausreichende Anfangsfestigkeit der Klebung erreicht wird. Um auszuschließen, dass ein Kunststoff durch einen Klebstoff angegriffen wird, ist es deshalb wichtig, zu wissen, ob und wie stark die Formulierungsbestandteile einen festgelegten Kunststoff angreifen.

Aus diesem Grund wurde speziell der Einfluss von verschiedenen Klebstoffkomponenten auf die ESC von im industriellen Anwendungsbereich häufig eingesetzten, handelsüblichen amorphen Kunststoffen, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), untersucht. Mit Hilfe von Klebungen – ausgeführt mit typischen, hierfür in der Industrie eingesetzten Klebstoffen – war es dann die Aufgabe, den Einfluss der Prozessführung und eine möglicherweise verbesserte ESCR durch eine Verbesserung der Klebfestigkeit darzustellen.

2. Stand der Technik

2.1 Eigenspannungen

Eigenspannungen sind innere Spannungen im Bauteil, die thermodynamisch gesehen Abweichungen der Atomabstände aus der Gleichgewichtslage darstellen [2]. Sie entstehen bei der Verarbeitung durch drei Ursachen [3]: Abkühlspannungen, Strömungsspannungen sowie Nachdruck- und Expansionsspannungen. Durch die Verarbeitungsparameter beim Spritzgießen können so die Eigenspannungen auf komplexe Weise beeinflusst werden und ein für den Prozess spezifisches Spannungsprofil kann im Bauteil entstehen [4]. Häufig finden sich dabei am Rand Druckeigenspannungen und in der Mitte Zugeigenspannungen. Die Summe der Eigenspannungen ist dabei immer null, da sich sonst das Bauteil verformen würde [4].

2.2 Spannungsrissbildung von Kunststoffen

Kunststoffe sind oft inert gegenüber chemischen Medien. Dies kann sich allerdings ändern, wenn zusätzlich zu dem Medium noch innere oder von außen angelegte Zugspannungen hinzukommen. Unter diesen Bedingungen können dann Risse entstehen, die zum Bauteilversagen führen können. Der Mechanismus, unter dem solche Risse entstehen, ist

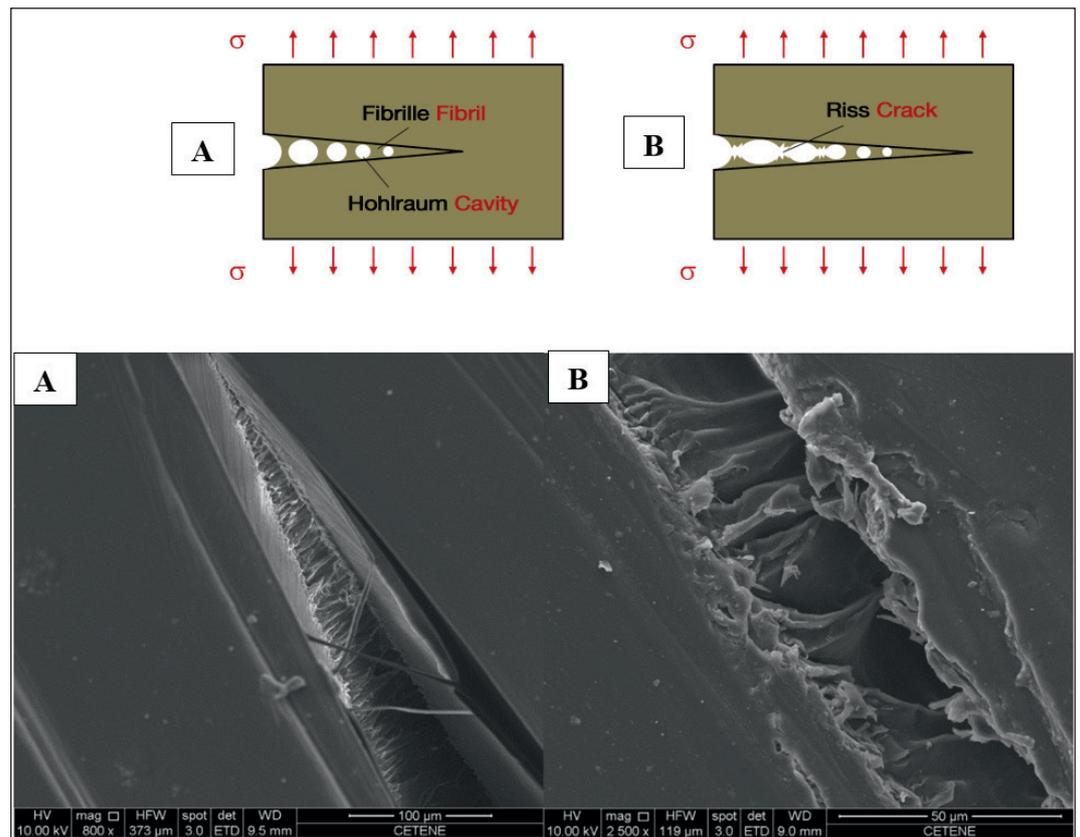


Bild 1: Entstehung eines Spannungsrisses in PC, Craze mit Mikro-fibrillen (A) und ein fortgeschrittener Riss (B) [8, 9]

Fig. 1: Development of a stress crack in PC, craze with micro-fibrils (A) and an advanced crack (B) [8, 9]

die hier untersuchte ESC [5]. Dabei ist dieser Vorgang reversibel. Das heißt, dass die Spannungsrissbildung nur unter gleichzeitigem Einfluss von dem Medium und mechanischen Spannungen stattfindet. Wenn ein Lösungsmittel auch nach Entfernung noch die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffs verschlechtert, nennt sich der Effekt Spannungsrisskorrosion. Speziell amorphe Thermoplasten sind anfällig für diese Spannungsrissbildung, da Medien/Lösungsmittel leicht in die amorphe Matrix eindiffundieren können und dadurch die Materialeigenschaften verändern [6].

Der Mechanismus der umgebungsbedingten Spannungsbildung findet nach [7] und [2] in vier Schritten statt:

1. Durch das Aufbringen von makroskopischen Spannungen entstehen mikroskopisch kleine Spannungskonzentrationen, die zur Bildung von Mikrohöhlräumen im Probekörper führen.
2. Makrohöhlräume bilden sich und wachsen. Sie entstehen bedingt durch die chemische Umgebung

to know whether and how strongly the formulation ingredients attack a stipulated plastic.

For this reason, investigations were conducted especially into the influences of various adhesive components on the ESC of commercially available amorphous plastics frequently utilised in the industrial application field, such as acrylonitrile butadiene styrene (ABS). Adhesive-bonded joints (executed with typical adhesives utilised for this purpose in industry) then served to perform the task of representing the influence of the process control and a possibly improved ESCR due to an improvement in the adhesive bonding strength.

2. State of the art

2.1 Residual stresses

Residual stresses are internal stresses in the component which, seen thermodynamically, represent deviations of the interatomic distances from the equilibrium position [2]. During the processing, they have three causes [3]: cooling stresses, flow stresses as well as post-pressure and expansion stresses. The processing param-

eters during injection moulding can thus be used in order to exert complex influences on the residual stresses, thus leading to a process-specific stress profile in the component [4]. In this respect, compressive residual stresses are frequently found at the edge and tensile residual stresses in the centre. Here, the total of the residual stresses is always zero since the component would otherwise be deformed [4].

2.2 Stress cracking of plastics

Plastics are often inert to chemical media. However, this may change if the plastic is exposed not only to the medium but also to tensile stresses which are internal or applied from the outside. Cracks may then arise in these conditions and may lead to the component failure. The mechanism causing such cracks is the ESC investigated here [5]. In this respect, this process is reversible, i.e. the stress cracking only takes place under the simultaneous influences of the medium and mechanical stresses. If a solvent still worsens the mechanical properties of the plastic even af-

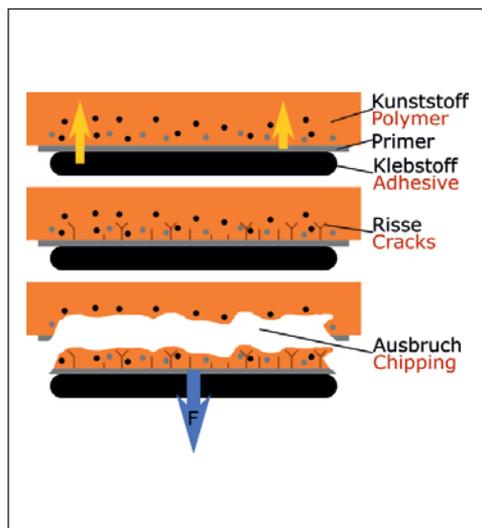


Bild 2: Versagensmechanismus von einem Kunststoff, der mit einem Primer und Klebstoff geklebt wird [13]

Fig. 2: Failure mechanism of a plastic which is adhesive-bonded using a primer and an adhesive [13]

durch Aufspaltung intermolekularer Bindungen. Es bilden sich sogenannte Crazes, die aus Hohlräumen bestehen, die über Fibrillen verbunden sind.

3. Die Crazes wachsen und einzelne Fibrillen zerreißen in Folge des Kontakts mit dem chemischen Medium und der aufgebrachten Spannung.

4. Am Ende entsteht aus dem Craze ein Riss, der zum Sprödbruch führt. In Bild 1 ist dieser Mechanismus am Beispiel von Polycarbonat (PC), einem häufig untersuchten Werkstoff, bildlich dargestellt.

Hopmann et al. verglichen getemperte mit nicht getemperten Proben, um den Einfluss der Eigenspannungen auf die ESCR von PC zu untersuchen. Sie fanden, dass Eigenspannungen positiv für den ESCR sind. Allerdings wurden die Eigenspannungen nicht explizit gemessen [10]. Li hingegen fand ein anderes Bild. Auch er maß die Eigenspannungen nicht, führte aber die ESCR-Messung von mittels Spritzgusses verschieden hergestellten PC-Proben durch. Er maß die ESCR einmal vor dem Tempern und

nach dem Tempern und fand heraus, dass einige Proben schlechter und andere besser wurden. Da er die Eigenspannungen nicht bestimmt hatte, konnte er aber nicht sagen, welches Eigenspannungsprofil zu welcher Veränderung führt [11].

Von Alperstein et al. wurden die Eigenspannungen zwar nicht gemessen, aber simuliert. Sie zeigten, dass mit steigenden Druckeigenspannungen am Rand die ESCR für PC zunimmt [12].

2.3 Herausforderungen beim Kleben von Kunststoffen

Klebstoffe und deren Primer können Substanzen enthalten, die zu Spannungsrisbildung führen. Somit kann die Klebung geschädigt werden und es kann zu einem verfrühten Versagen kommen. Berges fasst den Stand der Literatur zu diesem Thema gut zusammen und weist darauf hin, dass es hier noch nicht viele Untersuchungen gab [2]. Unter anderem beschreibt er, dass speziell der Weichmacher Diisononylphthalat (DINP) einen Einfluss auf die Spannungsris-korrosion hat.

ter it has been removed, this effect is called stress cracking corrosion. Amorphous thermoplastics in particular are susceptible to this stress cracking since media/solvents can easily diffuse into the amorphous matrix and thus alter the material properties [6].

According to [7] and [2], the mechanism of environmental stress cracking takes place in four steps:

1. The application of macroscopic stresses results in microscopically small stress concentrations which lead to the formation of microcavities in the test specimen.
2. Macrocavities form and grow. They are caused by the chemical environment due to the splitting of intermolecular bonds. This results in the formation of so-called crazes which consist of cavities connected via fibrils.
3. The crazes grow and individual fibrils tear apart as a consequence of the contact with the chemical medium and the applied stress.
4. At the end, the craze results in a crack which leads to the brittle fracture.

On Fig. 1, this mechanism is depicted using the example of polycarbonate (PC), a frequently investigated material.

Hopmann et al. compared tempered and non-tempered specimens in order to investigate the influences of the residual stresses on the ESCR of PC. They found that residual stresses are positive for the ESCR. However, the residual stresses were not measured explicitly [10]. In contrast, Li found a different picture. He did not measure the residual stresses either but took the ESCR measurements on PC specimens manufactured using various injection moulding methods. He measured the ESCR once

before the tempering and once after the tempering and found out that a few specimens became worse and others better. However, since he had not determined the residual stresses, he could not say what residual stress profile leads to what alteration [11]. Alperstein et al. did not measure the residual stresses but simulated them. They showed that, with rising compressive residual stresses at the edge, the ESCR increases for PC [12].

2.3 Challenges with regard to the adhesive bonding of plastics

Adhesives and their primers may contain substances which lead to stress cracking. This may damage the adhesive-bonded joint and result in a premature failure. Berges provides a good summary of the status of the literature on this subject and points out that there have not yet been many investigations here [2]. Amongst other statements, he describes that especially the plasticiser called diisononyl phthalate (DINP) has an influence on the stress cracking corrosion.

Furthermore, Berges and Dilger investigated a primer/adhesive combination on a PC/ABS blend and found out that the combination of a primer with an adhesive leads to stress cracks at the interface and thus to the premature failure of the joint. On Fig. 2, this is represented schematically. First of all, substances from the adhesive and the primer diffuse into the plastic. In the combination, these cause stress cracks. If the specimen is then subjected to loads, parts of the plastic surface are torn out. In order to prevent this, Berges used a second primer coat which prevents the diffusion of any substances from the adhesive into the plastic [13].

3. Materials and methods

3.1 Utilised materials and pretreatment

The materials were selected by the industrial representatives on the project-accompanying committee and focused on relevant material combinations from industrial practice. The ABS plastic called „Novodur HH-106“ (INEOS Styrolution Europe GmbH) was used for the results presented here.

Tabelle 1: Parametervariation beim Spritzgießen

Table 1: Parameter variation during injection moulding

Kurzzeichen Code	Massetemperatur* Mass temperature* [°C]	Werkzeugtemperatur Tool temperature [°C]	Einspritzdruck Injection pressure [bar]	Nachdruck Post-pressure [bar]
A	230	30	1100	880
B	230	80	500	400
C	255	55	800	640
D	280	30	500	400
E	280	80	1100	880

*Die Temperatur bezieht sich immer auf die Temperatur in der letzten Heizzone vor der Düse.

*The temperature always relates to the temperature in the last heating zone before the nozzle.

Weiterhin untersuchten Berges und Dilger eine Primer-Klebstoff-Kombination auf einem PC/ABS-Blend und fanden heraus, dass ein Primer in Kombination mit einem Klebstoff zu Spannungsrissen in der Grenzfläche führen und somit ein vorzeitiges Versagen der Verbindung stattfinden kann. In Bild 2 ist dies schematisch dargestellt. Als erstes diffundieren Stoffe aus dem Klebstoff und dem Primer in den Kunststoff. Diese verursachen in der Kombination Spannungsrisse. Wird die Probe dann belastet, kommt es dazu, dass Teile der Kunststoffoberfläche herausgerissen werden. Um dies zu verhindern, nutzte Berges eine zweite Primer-Schicht, die verhindert, dass Stoffe aus dem Klebstoff in den Kunststoff diffundieren [13].

3. Material und Methoden

3.1 Eingesetzte Materialien und Vorbehandlung

Die Auswahl der Materialien erfolgte durch die Industrievertreter des projektbegleitenden Ausschusses und fokussierte auf relevante Materialkombinationen aus der industriellen Praxis. Für die hier vorgestellten Ergebnisse wurde der ABS-Kunststoff „Novodur HH-106“ (INEOS Styrolution Europe GmbH) genutzt.

Als Klebstoff, der von den Industrievertretern als kritisch bezüglich der Spannungsrissbildung eingestuft wurde, wurde der Klebstoff „Körapop 240“ (Kömmerling Chemische Fabrik GmbH) verwendet. Dieser enthält das ESC-aktive Medium DINP. Dieses DINP wurde als Medium für die ESCR-Versuche eingesetzt.

Zur Vorbehandlung der Proben wurde einerseits der Primer „Togocoll DN 225 N1“ (EFTEC AG) verwendet. Andererseits wurden die Proben mit einer Atmosphärendruck-Plasmaanlage (Plasmatreat GmbH) mit einem Abstand von 5 mm zwischen Plasmaadüse und Probe und einer Fahrgeschwindigkeit von 50 mm/s vorbehandelt.

3.2 Spritzgießen

Das Spritzgießen erfolgte mittels einer victory 330/120 spex (Engel GmbH). Für diese Anlage wurden zwei Werkzeuge verwendet, um ei-

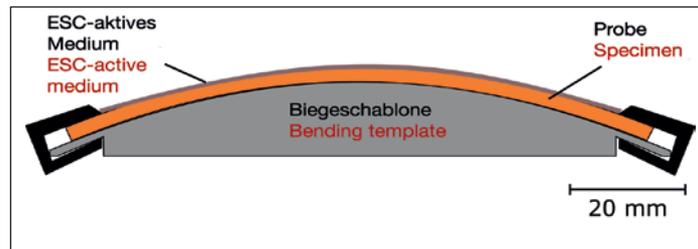


Bild 3: Schematische Abbildung der Biegeschablone mit Probe, die mit ESC-aktivem Medium bestrichen wurde

Fig. 3: Schematic illustration of the bending template with a specimen which was coated with an ESC-active medium

nerseits Zugproben nach DIN EN ISO 527-2 Probekörpertyp 1A herzustellen und andererseits quaderförmige Zugscherprobekörper mit den Maßen $170 \times 25 \times 4 \text{ mm}^3$.

Es wurden die Masstemperatur, die Werkzeugtemperatur, der Einspritzdruck und der Nachdruck variiert (Tabelle 1).

3.3 Eigenspannungen

Die Eigenspannung wurden mit der Layer-Removal-Methode nach Treuting und Read bestimmt [14]. Bei dieser Methode wird die Krümmung der Probe nach Abfräsen von verschiedenen dicken Schichten der Probe gemessen. Aus der Krümmung in Abhängigkeit von der Frästiefe können dann mit Hilfe von Formel 1 die Eigenspannungen berechnet werden.

3.4 Messung der ESCR

Für die ESCR-Messungen wurde die Methode von Hagen et al. verwendet

The adhesive called „Körapop 240“ (Kömmerling Chemische Fabrik GmbH) was used as the adhesive because the industrial representatives classed it as critical with regard to the stress cracking. This contains the ESC-active medium called DINP. This DINP was utilised as the medium for the ESCR tests.

On the one hand, the primer called „Togocoll DN 225 N1“ (EFTEC AG) was used for the pretreatment of the specimens. On the other hand, the specimens were pretreated with an atmospheric-pressure plasma installation (Plasmatreat GmbH) with a distance of 5 mm between the plasma nozzle and the specimen at a travel speed of 50 mm/s.

3.2 Injection moulding

The injection moulding was carried out using a victory 330/120 spex (Engel GmbH). Two tools were utilised for this installation in order to manufacture not only tensile test speci-

mens according to DIN EN ISO 527-2 (Test Specimen Type 1A) but also cuboid tensile shear test specimens with the dimensions $170 \times 25 \times 4 \text{ mm}^3$.

The mass temperature, the tool temperature, the injection pressure and the post-pressure were varied (Table 1).

3.3 Residual stresses

The residual stresses were determined using the layer removal method according to Treuting and Read [14]. In the case of this method, the curvature of the specimen is measured after layers with various thicknesses have been milled off the specimen. From the curvature depending on the milling depth, Formula 1 can then be applied in order to calculate the residual stresses.

3.4 Measurement of the ESCR

The method of Hagen et al. was used for the ESCR measurements [15]. In this respect, the specimens were firstly cleaned with isopropanol, then clamped on to a bending template (Fig. 3) with a radius of 250 mm and coated with DINP. The specimens were observed with a camera which recorded one image per minute in the time lapse mode. For the evaluation, the times until the fracture of the individual specimens were evaluated as the measure of the ESCR.

$$\sigma_x(z_1) = -\frac{E}{6(1-\nu)} \left[(z_0 + z_1)^2 \frac{d\varphi_x(z_1)}{dz_1} + 4(z_0 + z_1)\varphi_x(z_1) - 2 \int_{z_1}^{z_0} \varphi_x(z) dz \right] \quad \text{Gl. Eq. 1}$$

σ_x : Eigenspannung in Fräsrichtung residual stress in the milling direction

E : E-Modul des Kunststoffs modulus of elasticity of the plastic

ν : Querkontraktionszahl des Kunststoffs Poisson's ratio of the plastic

z_0 : halbe Probentiefe half the specimen depth

z_1 : Abstand zur Mitte der Probe distance to the centre of the specimen

φ_x : Krümmung der Probe curvature of the specimen

Der E-Modul und die Querkontraktionszahl vom ABS wurden dabei aus Zugversuchen zu $E = 2062 \pm 41 \text{ MPa}$ und $\nu = 0,330 \pm 0,012$ bestimmt und eingesetzt.

In this respect, the modulus of elasticity and Poisson's ratio of the ABS were determined as $E = 2062 \pm 41 \text{ MPa}$ and $\nu = 0,330 \pm 0,012$ from tensile tests and were utilised.

[15]. Dabei werden die Proben erst mit Isopropanol gereinigt, dann auf eine Biegeschablone (Bild 3) mit einem Radius von 250 mm gespannt und mit DINP bestrichen. Die Proben wurden mit einer Kamera beobachtet, die im Zeitraffermodus ein Bild pro Minute aufnahm. Zur Auswertung wurde dann die Zeit bis zum Bruch der einzelnen Proben als Maß für die ESCR ausgewertet.

3.5 Zugscherprüfung

Zur Messung der Zugscherfestigkeit wurden Zugscherproben in Anlehnung an DIN EN ISO 1465 überlappend geklebt. Die Klebschichtdicke wurde auf 1,5 mm eingestellt und die Überlappfläche betrug $12,5 \times 25 \text{ mm}^2$. Der Klebstoff wurde sechs Wochen bei Normalbedingungen ausgehärtet. Die Prüfung geschah an der Maschine 5966 von Instron Deutschland GmbH mit einer Kraftmessdose von 10 kN. Die Messung wurde mit einer Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Es wurden mindestens fünf Proben pro Serie gemessen. Als

Zugscherfestigkeit wurde die maximale Spannung während der Messung verwendet.

Weiterhin wurden die Fügeteile vor bzw. nach der Klebung nach BMW-Standard „PR 308.2“ für 20 Zyklen gealtert.

4. Ergebnisse

4.1 Eigenspannungen und ESCR

In Bild 4 sind die gemessenen Eigenspannungen am Rand der Probe für das verwendete ABS dargestellt. Bei der Messung zeigte sich, dass die Massetemperatur keinen signifikanten Einfluss auf die Eigenspannungen hat und ist deshalb nicht dargestellt. Der Einspritzdruck und der Nachdruck wurden gleichzeitig geändert, weshalb hier nur der Einspritzdruck als Parameter dargestellt ist. Die Eigenspannungen sind am Rand, wie in der Theorie beschrieben, immer negativ. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Einspritzdruck/Nachdruck und mit zunehmender Werkzeugtemperatur der Betrag der Eigenspannungen zunimmt.

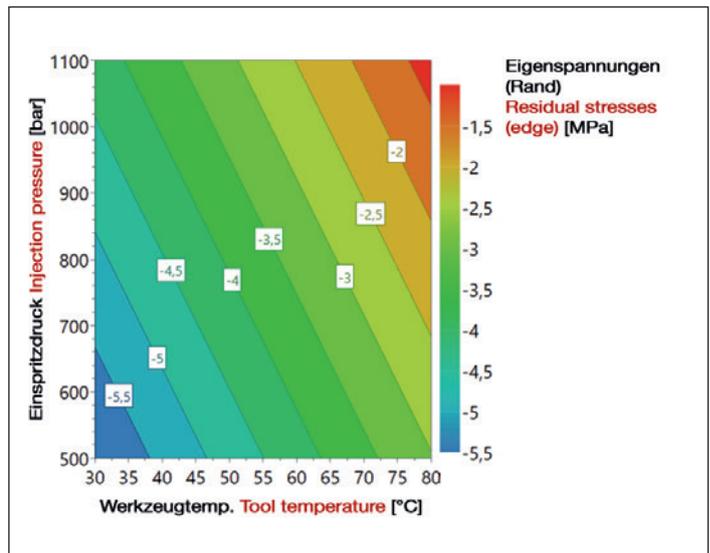


Bild 4: Eigenspannungen am Rand in Abhängigkeit von dem Einspritzdruck und der Werkzeugtemperatur ($R^2 = 0,39$; $Q^2 = 0,31$; $Val = -0,2$; $Rep = 0,55$)

Fig. 4: Residual stresses at the edge depending on the injection pressure and the tool temperature ($R^2 = 0.39$; $Q^2 = 0.31$; $Val = -0.2$; $Rep = 0.55$)

3.5 Tensile shear test

In order to measure the tensile shear strength, tensile shear test specimens with reference to DIN EN ISO 1465 were adhesive-bonded in lap joints.

The adhesive bonding layer thickness was set to 1.5 mm and the overlapping area was $12.5 \times 25 \text{ mm}^2$. The adhesive was cured for six weeks in normal conditions.

The testing was carried out on the 5966 machine from Instron Deutschland GmbH using a load cell of 10 kN. The measurement was taken at a tensile speed of 1 mm/min. At least five specimens per series were measured. The maximum stress during the measurement was used as the tensile shear strength.

Furthermore, the joining parts were aged for 20 cycles according to the BMW standard „PR 308.2“ before and after the adhesive bonding.

4. Results

4.1 Residual stresses and ESCR

The residual stresses measured at the edge of the specimen for the utilised ABS are represented on Fig. 4. During the measurement, it was shown that the mass temperature does not have any significant influence on the residual stresses and is therefore not represented. The injection pressure and the post-pressure were changed at the same time. For this reason, solely the injection pressure is represented as a parameter here. The residual stresses are always negative at the edge, as described in the theory. It is shown that the amount of the residual stresses

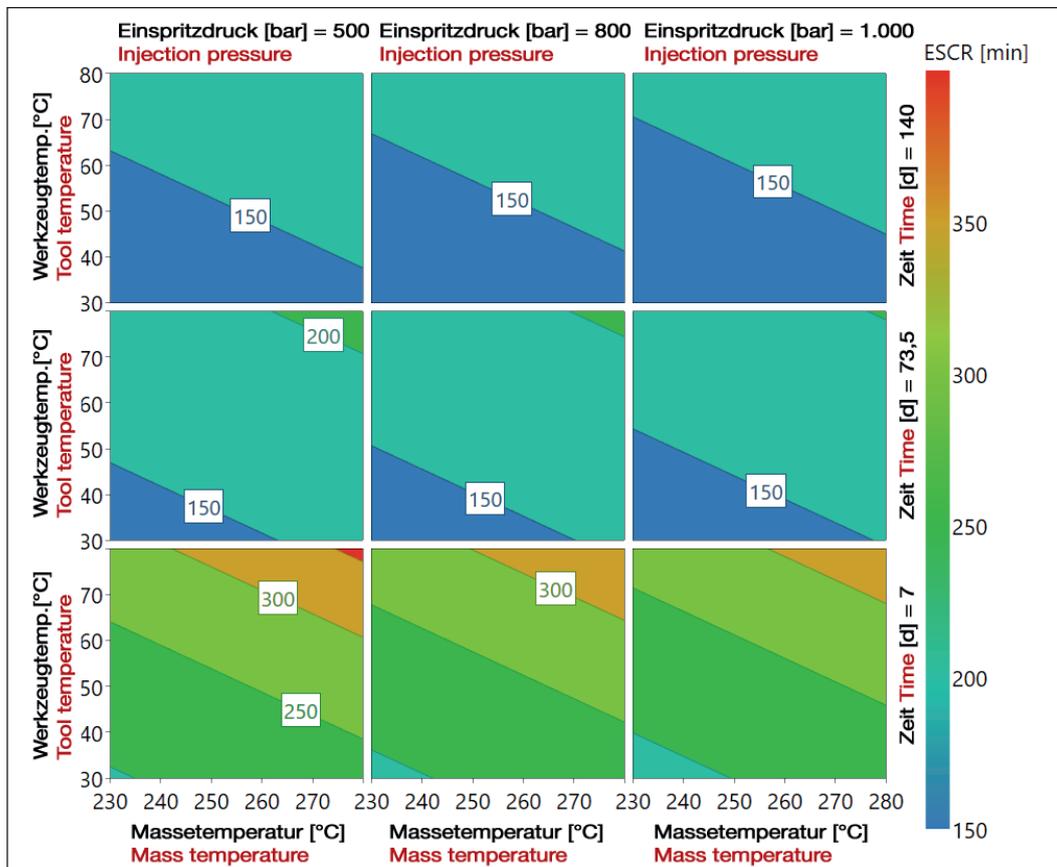


Bild 5: Abhängigkeit der ESCR von den Spritzgießparametern und der Zeit zwischen Spritzgießen und Messung ($R^2 = 0,74$; $Q^2 = 0,73$; $Val = -0,16$; $Rep = 0,75$)

Fig. 5: Dependence of the ESCR on the injection moulding parameters and the time between the injection moulding and the measurement ($R^2 = 0.74$; $Q^2 = 0.73$; $Val = -0.16$; $Rep = 0.75$)

Bild 5 zeigt die Abhängigkeit der ESCR von den Spritzgießparametern. Hier wurde auch die Zeit nach dem Spritzgießen mit in Betracht gezogen, da sich in den Versuchen herausstellte, dass diese einen großen Einfluss auf die ESCR hat. Es ist zu erkennen, dass die ESCR mit der Zeit abnimmt und mit Einspritzdruck/ Nachdruck, Werkzeugtemperatur und Massetemperatur zunimmt. Weiterhin wurde die ESCR mit den gemessenen Eigenspannungen korreliert (Bild 6). Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Betrag der Eigenspannungen am Rand die ESCR abnimmt. Dies ist kontraintuitiv, da die Druckeigenspannungen am Rand theoretisch durch die Zugeigenspannungen, die in die Proben bei der ESCR-Messung eingebracht werden, ausgeglichen werden müssten. Auch wenn dies der Fall sein könnte, zeigt sich hier ein entgegengesetzter Trend, der darauf schließen lässt, dass hohe Eigenspannungen schlecht für die ESCR sind. Da die Streuungen von der ESCR und den Eigenspannungen allerdings sehr groß sind, kann dieser Trend durch kein Modell gut angepasst werden. Es stellt sich somit die Frage, ob die Eigenspannungen überhaupt einen Einfluss auf die ESCR haben.

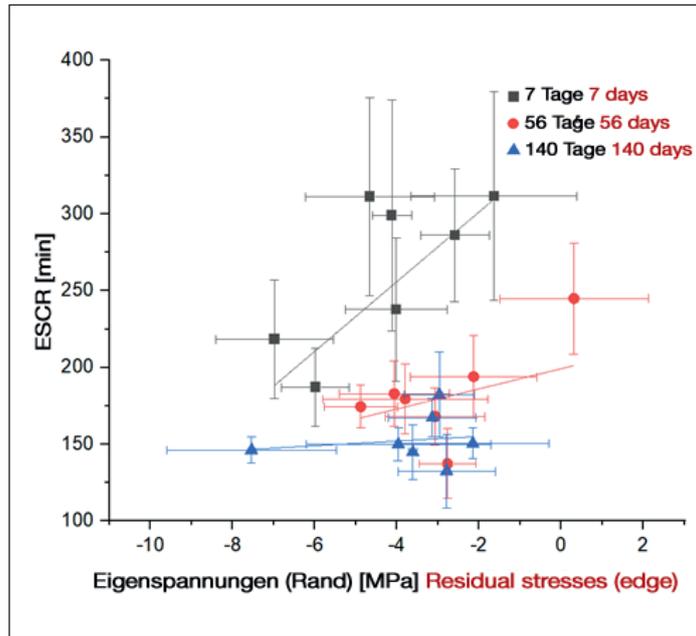


Bild 6: Einfluss der Eigenspannungen am Rand auf die ESCR

Fig. 6: Influences of the residual stresses at the edge on the ESCR

genutzten ABS und dem verwendeten Klebstoff von der Industrie als kritisch angesehen wurde, konnte dies in diesem Projekt somit nicht nachgewiesen werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Konzentration der ESC-aktiven Substanzen in dem Klebstoff-System einen großen Einfluss auf diese Problematik hat und hier weiterer Forschungsbedarf besteht.

increases at an increasing injection pressure / post-pressure and at an increasing tool temperature.

Fig. 5 shows the dependence of the ESCR on the injection moulding parameters. Here, consideration was also given to the time after the injection moulding since, in the tests, it turned out that this has a great influence on the ESCR. It can be recognised that the ESCR decreases with

the time and increases with the injection pressure / post-pressure, the tool temperature and the mass temperature.

Furthermore, the ESCR was correlated with the measured residual stresses (Fig. 6). It is shown that the ESCR decreases with an increasing amount of the residual stresses at the edge. This is counterintuitive since the compressive residual stresses at the edge would theoretically have to be compensated for by the tensile residual stresses which are input into the specimens during the ESCR measurement. Even if this might be the case, an opposite trend is shown here and permits the conclusion that high residual stresses are bad for the ESCR. However, since the variations in the ESCR and the residual stresses are very great, this trend is not easy to adjust using any model. Thus, the question to be asked is whether the residual stresses have any influence whatsoever on the ESCR.

4.2 Zugscherfestigkeit

Um den Einfluss der ESCR auf die Verbundeigenschaften zu untersuchen, wurden Füge-teile mit hoher und niedriger ESCR mit verschiedenen Vorbehandlungen gefügt und die Zugscherfestigkeit nach verschiedenen Alterungen bestimmt (Bild 7). Es zeigt sich, dass die Alterung zwar die Festigkeit leicht verschlechtert, das Bruchbild jedoch nach wie vor kohäsiv ist. Auch die ESCR hat keinen Einfluss auf die Festigkeit. Dies bedeutet, dass obwohl das Klebstoffsystem ESC-aktive Substanzen enthält und somit die Füge-teile schädigen kann, die innere Festigkeit des Klebstoffs unter der des angegriffenen Füge-teils liegt. Auch ein vom Klebstoffhersteller zusätzlich beigestelltes höhermodulig-formuliertes Klebstoffsystem zeigte nicht den erwarteten Effekt. Auch wenn die Kombination aus dem hier

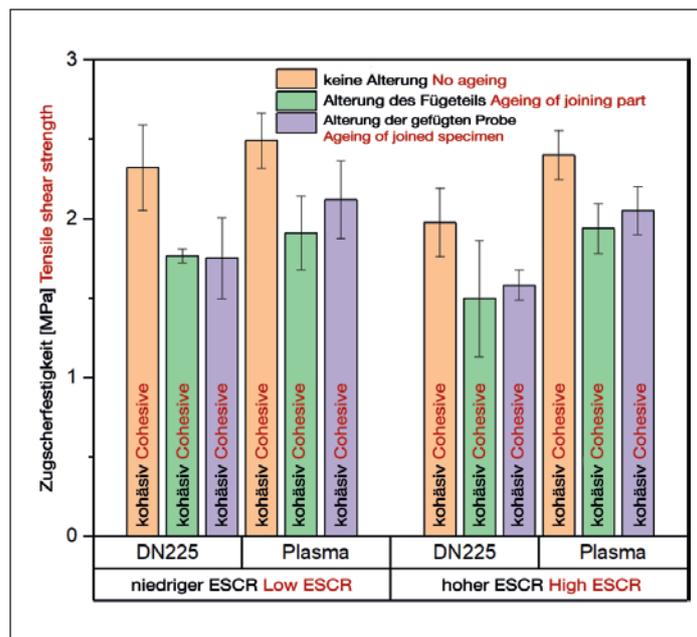


Bild 7: Zugscherfestigkeit für ABS mit niedriger und hoher ESCR mit verschiedenen Vorbehandlungen ohne Alterung und nach Alterung der Füge-teile und der Zugscherproben

Fig. 7: Tensile shear strengths for ABS with low and high ESCRs and various pretreatments without any ageing and after ageing of the joining parts and the tensile shear test specimens

4.2 Tensile shear strength
 In order to investigate the influence of the ESCR on the bonding properties, joining parts with high and low ESCRs were joined with various pretreatments and the tensile shear strengths were determined after various ageing operations (Fig. 7). It is shown that the ageing leads to a slight deterioration in the strength but the fracture pattern continues to be cohesive. The ESCR does not have any influence on the strength either. This means that, although the adhesive system contains ESC-active substances and may thus damage the joining parts, the internal strength of the adhesive is below that of the attacked joining part. An adhesive system which was formulated with a higher modulus and was additionally provided by the adhesive manufacturer did not show the expected effect either. Even if the combination consisting of the ABS used here and the utilised adhesive was viewed as critical by industry, it was thus not possible to prove this in this project. Therefore, it may be concluded that the concentration of the ESC-active substances in the adhesive system has a great influence on this set of problems and there is a need for further research here.

5. Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Projektergebnisse zeigen, dass sowohl die Eigenspannungen als auch die ESCR von den Spritzgießparametern abhängen. Bei den Eigenspannungen ist dies eine lange und gut untersuchte Erkenntnis, aber bei der ESCR gab es bislang nur wenige ausführliche Studien zu diesem Thema. Des Weiteren wurden die Eigenspannungen mit der ESCR korreliert, wobei sich zeigte, dass die Eigenspannungen nicht so eindeutig wie häufig angenommen mit der ESCR zusammenhängen. Eine industrierelevante Klebstoff-Kunststoff-Kombination mit vermuteten Problemen bei der ESC wurde hinsichtlich relevanter Einflüsse untersucht. Da die Festigkeit des Klebstoffs unter der relevanten, durch Weichmacher beeinflussten Oberfläche lag, konnte durch den klassischerweise eingesetzten Zugversuch kein signifikanter Einfluss festgestellt werden. Dies weist darauf hin, dass auch eine Konzentrationsabhängigkeit der ESC-aktiven Substanzen im Klebstoff im Wechsel-

spiel mit dem Kunststoff besteht. In zukünftigen Forschungsarbeiten ist dieser Einfluss weiter zu untersuchen.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 20.030 N / DVS-Nr. 08.3050 der Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e. V. des DVS, Aachener Str. 172, 40223 Düsseldorf, wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (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

5. Summary

The project results presented here show that not only the residual stresses but also the ESCR depend on the injection moulding parameters. In the case of the residual stresses, this is a finding which has resulted from long and good investigations but, as far as the ESCR is concerned, there have been only a few in-depth studies on this subject until now. Furthermore, the residual stresses were correlated with the ESCR. In this respect, it was shown that the residual stresses are not connected with the ESCR as clearly as frequently assumed.

An industrially relevant adhesive/plastic combination with presumed problems relating to the ESC was investigated with regard to any relevant influences. Since the strength of the adhesives was below that of the relevant surface influenced by plasticisers, it was not possible to establish any significant influence with the classically utilised tensile shear test. This indicates that the concentration dependence of the ESC-act-

tive substances in the adhesive is also in interaction with the plastic. In future research work, it will be necessary to investigate this influence even further.

Acknowledgement

The IGF Project 20.030 N / DVS No. 08.3050 of the research association „Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e. V. des DVS, Aachener Straße 172, 40223 Düsseldorf“ was, on the basis of a resolution of the German Bundestag, promoted by the Federal Ministry of Economic Affairs and Climate Action via AiF within the framework of the programme for the promotion of joint industrial research.

Supported by:



on the basis of a decision
by the German Bundestag

Literatur References

- [1] Schaumann, M.: Medizinische Fluide und Spannungsrisbildung. Dissertation TU München. Shaker Verlag 2011. ISBN 978-3-8440-0189-1.
- [2] Berges, U.: Rissbildung beim Kleben von Polycarbonat. Shaker Verlag, 2016.
- [3] Kunz, J., Michaeli, W., Herrlich, N., Land, W.: Kunststoffpraxis: Konstruktion, Kissing: WEKA Media GmbH & Co. KG, 2002.
- [4] Eyerer, P.: Polymer Engineering: Technologien und Praxis. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008, https://doi.org/10.1007/978-3-540-72419-3_1
- [5] Fischer, F.: Spannungsrißbildung und Spannungsrißkorrosion bei Kunststoffen, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Bd. 1, Nr. 2, S. 74–83, 1970, <https://doi.org/10.1002/mawe.19700010204>
- [6] Wee, J. W., Zhao, Y. J., Choi, B. H.: Environmental stress cracking behavior of high crystalline polypropylene in different surface active agents using modified notched constant load test, in Recent Advances in Structural Integrity Analysis-Proceedings of the International Congress (APCF/SIF-2014):(APCF/SIF 2014), 2015, p. 52.
- [7] DIN EN ISO 22088, Kunststoffe – Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisbildung (ESC), Teil 1–Teil 6, Beuth Verlag, Berlin.
- [8] Deblieck, R. A. C., van Beek, D. J. M., Remerie, K., Ward, I. M.: Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network”, Polymer, Bd. 52, Nr. 14, pp. 2979/90, Juni 2011, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.055>
- [9] de O. Silva, P. P. J. C., Araújo, P. L. B., da Silveira, L. B. B., Araújo, E. S.: Environmental stress cracking in gamma-irradiated polycarbonate – A diffusion approach, Radiation Physics and Chemistry, Bd. 130, pp. 123/32, Jan. 2017, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.08.006>
- [10] Hopmann, C., Borchmann, N., Koch, S., Alperstein, D.: Influencing the environmental stress cracking resistance of amorphous thermoplastic parts by the example of polycarbonate and water, Polymer Engineering & Science, Vol. 59, Issue S1, pp. E361/66, 2019.
- [11] Li, X.: Environmental stress cracking resistance of a new copolymer of bisphenol-A, Polymer Degradation and Stability, Vol. 90, Issue 1, pp. 44/52, Okt. 2005, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.039>.
- [12] Alperstein, D., Knani, D., Borchmann, N., Spekowius, M., Hopmann, C.: Prediction of environmental stress cracking in polycarbonate by molecular modeling, Polymers for Advanced Technologies, Vol. 25, Issue 12, pp. 1433/8, 2014, <https://doi.org/10.1002/pat.3384>
- [13] Berges U., Dilger, K.: Eine elegante Lösung bei Spannungsrisen, adhäSION Kleben und Dichten, Bd. 58, Nr. 9, S. 38/42, Sep. 2014, <https://doi.org/10.1365/s35145-014-0657-9>
- [14] Treuting, R. G., Read, W. T.: A Mechanical Determination of Biaxial Residual Stress in Sheet Materials, Journal of Applied Physics, Bd. 22, Nr. 2, S. 130/4, 1951, <https://doi.org/10.1063/1.1699913>
- [15] Hagen, T., Stammen, E., Dilger, K.: Entwicklung einer verbesserten Bewertungsmethode zur Bestimmung der umgebungsbedingten Spannungsrisbeständigkeit von thermoplastischen Polymerwerkstoffen gegenüber Klebstoffkomponenten. DVS Media. Vol. 369. ISBN 978-3-96144-139-6, im Druck, 2022.