

## Felületnemesítés a fröccsöntés során

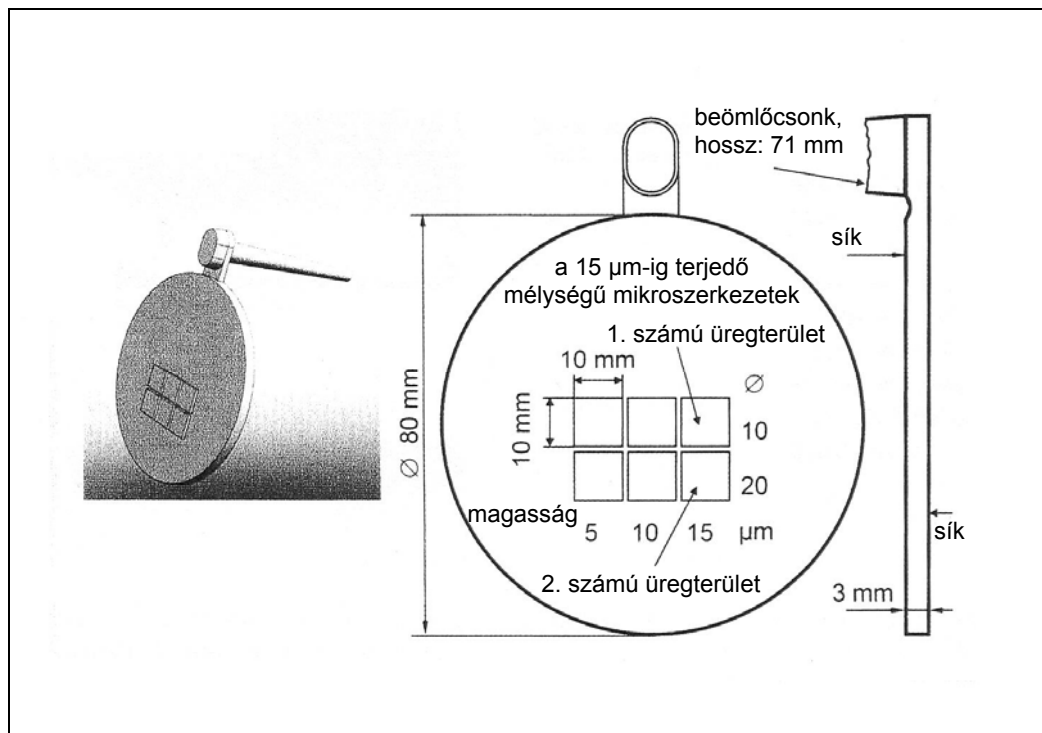
A műanyag termékek felületét lehet utólagos eljárásokkal, pl. lakkozással, maratással, bevonással stb. módosítani, azonban gazdaságosabb már a fröccsöntés során a kívánt felületet létrehozni. Erre mutat be új eljárásokat az alábbi cikk: egyfelől hogyan lehet öntisztuló felületeket előállítani, másfelől vezetőképes átlátszó felületekhez jutni a fröccsöntéssel egyidejűleg.

*Tárgyszavak: fröccsöntés; felületnemesítés; lótosz-effektus; szuperhidrofób felület; szénnanocső; villamosan vezető felület.*

## Műanyag termékek öntisztuló felületekkel

A funkcionizált felületű műanyag tárgyak nagy jövő elé néznek például a bio- és orvostechikában, valamint a csomagolóstechnika területén. Nagyon fontosak a nem nedvesedő és öntisztító felületek, amilyen pl. a természetben a lótoszlevél. A már kialakított műanyag tárgyak felületét lehet utólagosan kezelni pl. maratással, lakkozással, bevonással, plazmakezeléssel, ami azonban nem olcsó dolog. Új megközelítésként olyan technológiát próbáltak meg kialakítani, amely az ún. „lótosz-effektust” közvetlenül a fröccsöntés folyamán alakítja ki, adalékok és idegen anyagok felhasználása nélkül.

Az eljáráshoz igen precízen megmunkált felületek kellenek, mint amilyeneket az optikai lencsék gyártásánál használnak. A szerszám moduláris felépítésű, és a záróoldal felőli részen van egy cserélhető kontúrmagja. A szerszámhőmérsékletet vi-zes temperálással 30 °C-ra állítják be. A kontúradó felületet – amely 80 mm átmérőjű – nem keményített szerszámacélból alakítják ki és lézeres megmunkálással adják meg a felület jellegét. A szerszám végső felületét finomsiszolással alakítják ki. A felületen gömb alakú bemélyedéseket hoznak létre lézerrel, hat különböző méretben. A gömbök átmérője 10 µm és 20 µm, a gömbök mélysége 5, 10 és 15 µm. A mikroszerkezet a lótoszlevélre emlékeztet. Az adott méretkombinációkkal egy lemez alakú szerszámfelületet és ennek megfelelő műanyagfelületet alakítanak ki (1. ábra). A lézeres megmunkálást egy pikoszekundumos lézerrel végzik, amelynek megkülönböztető jellegzet-sége, hogy nem halmozódik fel ömledék a kialakuló mikroszerkezetek peremén. Ilyen rövid idő alatt a megmunkált anyag felmelegedése elhanyagolható, a bevitt energia gyakorlatilag teljes egészében a fém elpárologtatására fordítódik. A pásztázó elektromikroszkópos felvételek szerint az elsődleges felületi szerkezetre egy 500 nm-s nagyságrendű finomszerkezet rakódik, amely a pikoszekundumos lézeres megmunkálás sajátossága.



1. ábra A lótzuszlevelet imitáló felületű lemez alakú próbatest

### *Apoláris műanyagok, nedvesíthetőség*

Ahhoz, hogy a finom szerkezeti részleteket leképezze, a felhasznált műanyag nagy folyóképességűnek kell lennie. Azt, hogy a szerszámból való kivétel során mi történik, a műanyag alakíthatósága (duktilitása) dönti el. Ha a műanyag rideg, akkor hajlamos beletörni a felszíni üregekbe, és eltömi a finom szerkezeti részleteket. A poliolefinek szakadási nyúlása 50% felett van és szívósak. Ahhoz, hogy a felület víztaszító legyen, a mikroszerkezet mellett megfelelően kis felületi energiára (apoláris műanyagra) van szükség. A poliolefinek minden kívánalomnak megfelelnek. A kísérletekhez a **Sabac Deutschland GmbH** egy kis viszkozitású polipropilénjét (*PP 513MNK40*) és egy polietilént (*PE-LLD 500026M*) választották ki. A feldolgozási kísérleteket egy **Krauss Maffei 160 CX-1000** típusú fröccsgépen végezték, hogy megvizsgálják: miként befolyásolják a feldolgozási paraméterek a felület funkcionalitását. A vizsgált paraméterek a következők voltak: utónyomás, befroccsöntési sebesség, hűtési idő. Ezek közül az első és a harmadik gyakorolt különösen nagy hatást a felület minőségére. A beállított paramétereket az *1. táblázat* foglalja össze.

Az egyik kétállapotú változó a normál és a *Variotherm* szerszámfűtés volt. Mindkét állapotban 50–50 próbatestet froccsöntöttek teljesen automatikus üzemmódban, azaz pontosan egyforma körülmények között, és a felület funkcionalitását kontaktszög-mérésekkel ellenőrizték. (A *Variotherm* eljárás lényege, hogy mágneses örvényáramokkal a szerszám felületét szelektíven melegítik fel adott program szerint). Hagyományos folyamatvezetés mellett mindkét anyag mindkét mikroszerkezete a

szupehidrofóbnál kisebb kontaktszögeket mutatott (<150°). Az összes többi paraméter változtatása 12°-nál kisebb kontaktszög-változást eredményezett, a *Variotherm* módszer alkalmazásával azonban átlagosan 33°-kal sikerült megnövelni a kontaktszöget. *Az összes Variotherm módszerrel előállított próbatest szuperhidrofóbnak bizonyult, a mért kontaktszögek 155 és 168° között változtak.*

1. táblázat

A feldolgozási paraméterek hatását vizsgáló kísérleti terv paraméterei

Beállított paraméter	Beállított érték		
	–	o	+
Utónyomás, bar	550	700	850
Befröccsöntési sebesség, cm <sup>3</sup> /s	30	50	70
Hűtési idő, s	10	30	50
Indukció	ki		be
Anyag	PP		PE

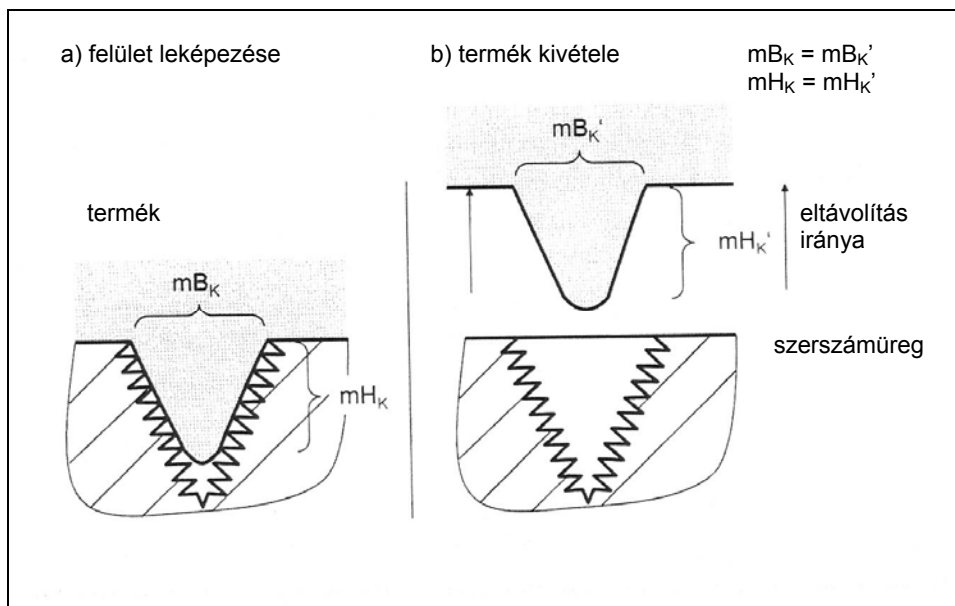
o = alapérték, – = alacsony érték, + = magas érték. Az indukció és az anyag csak két szinten változik.

### *A felületi morfológia vizsgálata*

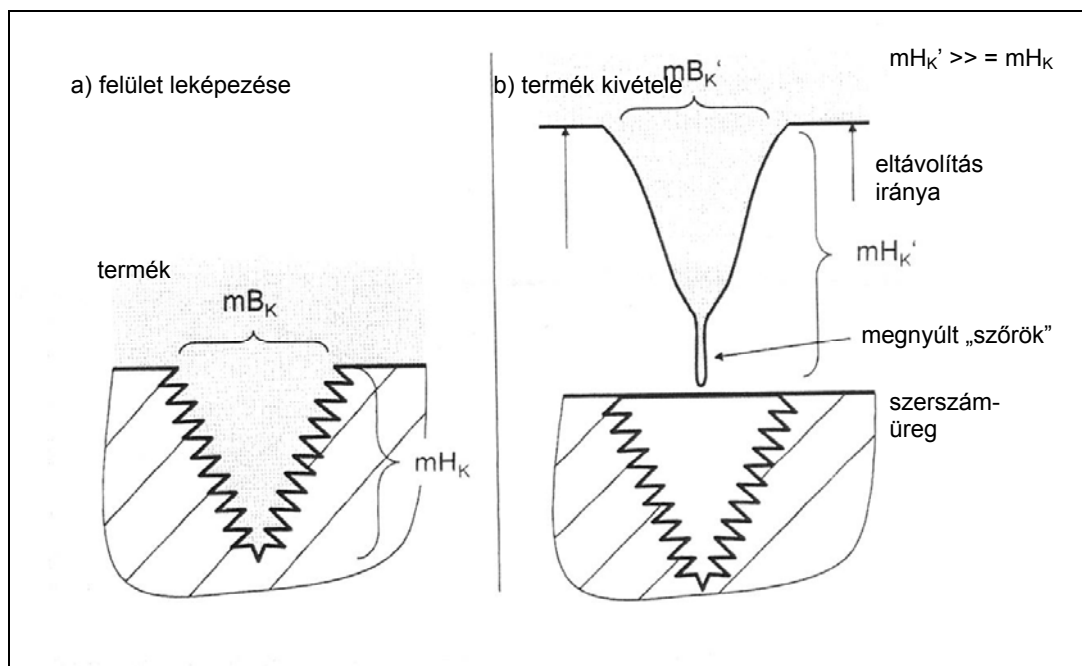
A felületek pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata azt mutatta, hogy a hagyományos feldolgozási mód mellett a darabok eltávolításakor maradnak „beszakadt” felületi részletek, nem teljes a leválás – majdnem függetlenül a többi paramétertől. A *Variotherm* módszer alkalmazása esetén ezzel szemben szinte anyagtól és egyéb feldolgozási paraméterektől függetlenül sikerült szuperhidrofób felületeket előállítani. Ez megerősíti azt a gyanút, hogy nem a szerszámkitöltés, hanem sokkal inkább *a darabeltávolítás a kritikus lépés a hidrofób felület kialakítása szempontjából.*

A hagyományos szerszámtemperálás alatt az anyag befolyik ugyan a felületi mélyedésekbe, de a nagy hőmérsékletkülönbség miatt erősen össze is húzódik. Mivel ennek során megnő az ömledék viszkozitása, a mélyedés finomabb egyenetlenségeibe már nem tud behatolni (2/a. ábra). Eközben az ömledékfront megáll és megszilárdul, tehát egy nem teljesen kitöltött felület marad hátra. Ezért a felület leképezése során és az eltávolítás után a jellemző méretek azonosak (2/b. ábra). A *Variotherm* eljárás alkalmazásával készült funkcionális felületek szerkezete a mikroszkópos felvételek szerint egészen más. Olyan felület figyelhető meg, amely még csak nem is emlékeztet a szerszám felületére. A külsőleg aktivált indukciós fűtés lehetővé teszi, hogy a szerszámfal hőmérséklete elérje vagy akár meg is haladja a műanyag olvadáspontját, így a műanyag nem szilárdul meg korán a fal közelében, és nemcsak a mélyedés általában, hanem annak finomszerkezete is leképeződik (3/a. ábra). Mivel a finomszerkezet sok hátrametszést tartalmaz, a megszilárduló ömledék mintegy lehorgonyozódik a szerszámfelületbe, és nagy erő szükséges a termék eltávolításához. A darabkivétel során a duktilis műanyag megnyúlik, a kivétel utáni szerkezet jellemző méretei nagyobbak, mint amit a szerszámfelület leké-

peződése alapján várnánk (3/b. ábra). A felület „szőrös” lesz, és ilyen módon valóban emlékeztet a lóuszlevél felületére és utánozza annak vízlepergető, szuperhidrofób tulajdonságait. A „titok” a mikro- és nanoszerkezet egymásra épülése.



2. ábra A felület leképezése öntés és a termékeltávolítás során hagyományos folyamatvezetés esetén. Az ömledék korai megszilárdulása miatt az üregek kitöltődnek, de a finomszerkezet nem



3. ábra A felület leképezése öntés és a termékeltávolítás során *Variotherm* folyamatvezetés esetén. A megnövelt szerszámfelületi hőmérséklet miatt az ömledék kitölti a finomszerkezetet is, aminek hatására a műanyag eltávolításkor megnyúlik

## Átlátszó, vezető műanyagfelületek

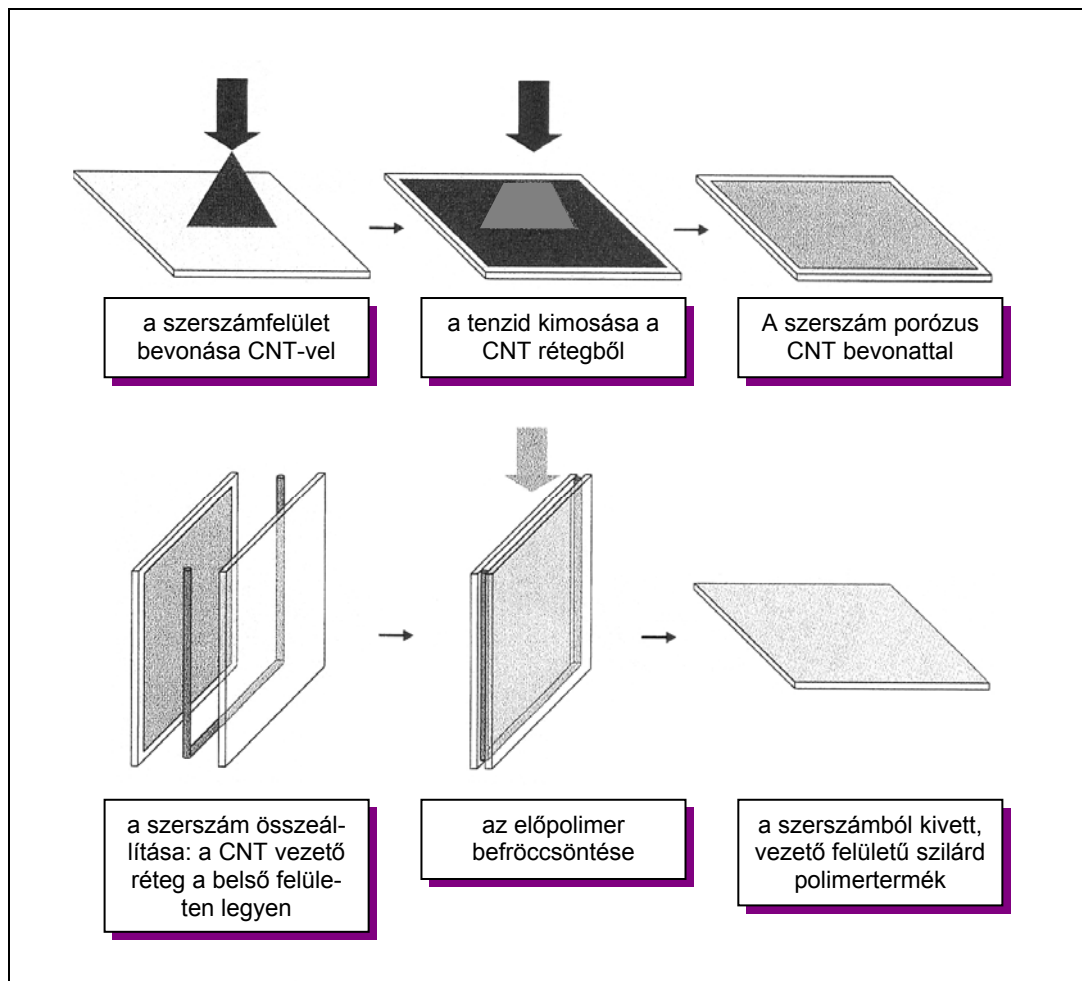
A műanyagok óriási többsége szigetelő, de sok területen növekvő piaca van a vezető műanyagoknak. Néhány ilyen terület:

- antisztatikus felületek, sztatikus töltések levezetése,
- elektromágnesesen árnyékoló házak,
- elektrosztatikus lakkozás,
- nyomtatott elektronika,
- elektródák képernyőkhöz és világításhoz,
- fényelektromos elektródok.

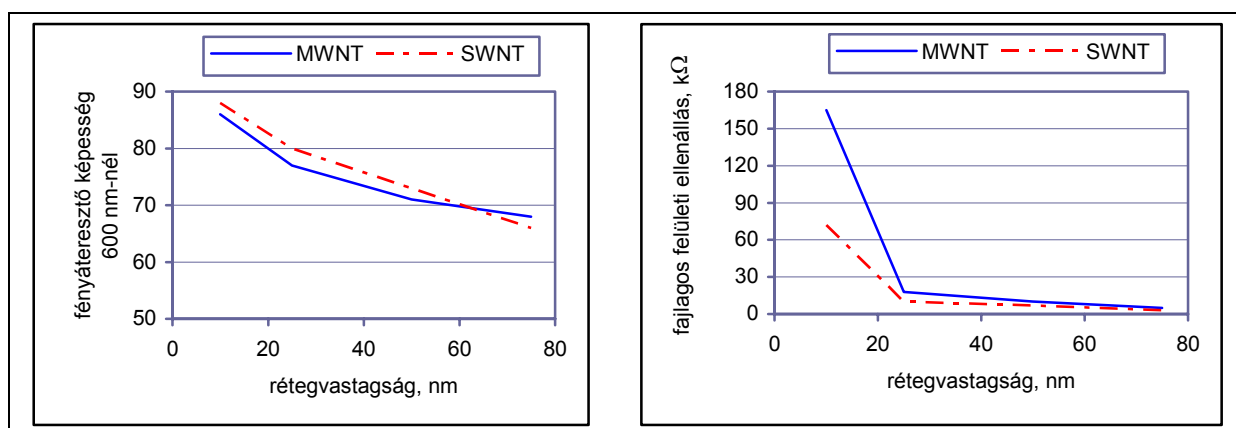
Míg az antisztatikus és sztatikus disszipatív (a töltéseket levezető) anyagoknál elegendő a  $10^{-9}$  S fajlagos felületi vezetőképesség, addig a nyomtatott elektronika és elektródanyagok esetében ennél lényegesen nagyobb értékre ( $10^{-4}$ – $10^{-1}$  S) van szükség. A műanyagok vezetővé tételére több módszer is ismert. Az egyik vezető adalékok (korm, szénszál, fémporok) bekeverése a műanyagömlékbe. Tekintettel arra, hogy elég nagy mennyiségben kell alkalmazni ezeket az adalékokat, a mechanikai, vegyszerállósági stb. tulajdonságok módosulása várható – sokszor nem az előnyükre. Az átlátszó polimerek fényáteresztő képessége nagyon gyorsan csökken az idegen anyagok hozzáadására. További lehetőség a vezető bevonatok felhordása, de ezek közül igazán csak azok hasznosak, amelyek alacsony hőmérsékleten felhordhatók, mert a tapadási problémák vagy a drága megoldások hátrányosak. Az anyagukban vezető polimerek drágaságuk és stabilitási problémáik miatt csak különleges esetekben alkalmazhatók. Erre kínál megoldást az anyagtudománnyal és sugárzással foglalkozó drezdai **Fraunhofer Intézet** által kidolgozott új technológia.

### *Egy új eljárás*

A módszer két lépésből áll, amelyet a 4. ábra szemléltet. Az első fázisban felhordanak egy erősen porózus vezetőképes hálózatot a szerszám belső felszínére, majd a második lépésben juttatják be a szerszámba a műanyagömléket vagy az előpolimert és kikeményítik azt. Az első fázis első lépése egy stabil vizes szénnanocső szuszpenzió előállítása egy megfelelő felületaktív anyag (tenzid) felhasználásával. Felhasználhatók egy- és többfalú szénnanocsővek is, amelyekkel más-más tulajdonságokat lehet elérni. Használhatnak szerves alapú szuszpenziót is, ilyenkor nincs szükség tenzidekre. A diszperzióból mártással, szórással, nyomtatással vékony rétegeket lehet képezni a szerszám falán. Ha kimossák a tenzidet, egy erősen porózus CNT hálózat marad vissza, amelynek vastagsága az alkalmazott módszertől függően 10–100 nm között jól beállítható. A második fázisban következik a fröccsöntés, amelynek során a polimer behatol a felületi hálózatba. A megkeményedő vagy polimerizálódó tárgy felülete ilyen módon minden további kezelés nélkül vezető lesz.



4. ábra Szénnanocső (CNT) hálózat kialakítása egy műanyag felszínén



SWNT = egyfalú nanocső, MWNT = többfalú nanocső.

5. ábra: A fényáteresztő képesség és a fajlagos felületi ellenállás a felületi réteg vastagsága függvényében CNT-vel bevont PMMA lemezekben

Egy PPMA [poli(metil-metakrilát)] felületre felvitt vezető réteg előállítását mutatja a 4. ábra, a kialakuló vezetőképességet pedig az 5. ábra. A forma ebben az esetben egy üveglemez, a polimertárgyat pedig tömbpolimerizációval állítják elő. Ehhez monomer, iniciátor és némi melegítés szükséges. Az átlátszóságot a látható tartományban spektrofotometriával, a vezetőképességet pedig négyelektródos módszerrel lehet mérni. 90%-os áteresztőképesség mellett kb.  $10^{-4}$  S fajlagos felületi vezetőképességet lehet elérni. Természetesen *ahogyan nő a rétegvastagság, úgy csökken a fényáteresztés, de nő a vezetőképesség*. A szénnanocsövek beágyazottságát legegyszerűbben ragsztószalagos vizsgálattal lehet ellenőrizni. Az üveg esetében már egyetlen „lehúzás” teljesen eltávolítja a porózus vezető réteget, a műanyag kiöntése után viszont még tíz egymás utáni ciklus is gyakorlatilag változatlanul hagyja a felületi vezetőképességet. A széncsövek beágyazottságát az is bizonyítja, hogy az elektronmikroszkóppal megállapított felületi érdességet nem a szénnanocsövek mérete, hanem a szerszámként alkalmazott üveg felületi simasága határozza meg. Az eljárással előállíthatók antisztatikus polimer „üveg”-lemezek, de vezető elektróddal ellátott fóliák, pl. elektrolumineszcens fóliák is. A módszer megbízható, olcsó, műszakilag egyszerű és létező feldolgozó berendezésekhez is adaptálható. Tekintettel arra, hogy itt csak néhány nanométeres felületi réteget tesznek vezetővé, kevesebb adalékra van szükség, mint a hagyományos módszerek esetében és ezért drágább adalékok (pl. SWCNT) is használhatók.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Michaeli, W.; Klaiber, F.; Schöngart, M.: Umformen und Funktionalisieren in einem Schritt = Kunststoffe, 100. k. 10. sz. 2010. p. 217–222.

Althues, H.; Kasel, S.; Liebich, J.: Transparent und leitfähig = Kunststoffe, 100. k. 12. sz. p. 131–133.