

Műanyag felületek módosítása a tapadás javítása érdekében

Tárgyszavak: felületkezelés; lakkozás; ragasztás; polikarbonát; poliamid; tapadásjavítás.

Felületkezelés a fröccsöntés során

Amennyiben a feldolgozott műanyag tárgyat a későbbiekben lakkozni vagy ragasztani kell, a megfelelő adhézió kialakítása problémát jelenthet. Ennek oka elsősorban az, hogy kevés poláris csoport található a műanyagok felületén. Jelenleg többféle módszer is rendelkezésre áll, amivel lakkozás vagy ragasztás előtt előkezelik az apoláris műanyag felületeket a tapadás javítása érdekében. Ezek a következők:

- lángkezelés,
- koronakisülés,
- plazmamódosítás,
- gázfázisú fluorkezelés.

Ezek az eljárások általában bonyolult berendezéseket igényelnek. A plazmakezeléshez pl. vákuumot kell létrehozni, ami nagyobb próbatetek esetében nem is olyan egyszerű feladat. A korona- és lángkezelés további hátránya a rések, hasadékok nehéz kezelhetősége és hogy a kezelések nem bizonyulnak tartósnak. *A jelenleg használt fizikai módszerek alapelve közös: nagy energiatartalmú térben kis molekulájú, poláris (oxigén vagy fluortartalmú) csoportokat kötnek kovalens kötéssel a felülethez. A nagy energiájú teret (pl. plazma, korona, láng) azonban elő kell állítani.*

Tekintettel az említett hátrányokra, igény van új, hatékonyabb, kisebb energiaigényű eljárásokra. Ezzel próbálkozott a **Drezdai Polimerkutató Intézet a Chemnitz-i Egyetemen** közösen, amikor új in-line módszert fejlesztettek ki, ahol a felületkezelést magában a feldolgozóberendezésben hajtják végre. *Az ötlet lényege az, hogy a poláris csoportok bevitelénél használják ki azt a hőenergiát, amelyet a műanyag megömléskor felhasználnak.* Ezzel megtakarítható az utólagos energiabevitel. Ilyenkor a kis molekulájú csoportok bevitele helyett a szerszám felszínére poláris csoportokat tartalmazó polimer molekulákat ültetnek. Ezeknek a hosszú láncú molekuláknak megvan az az előnyük, hogy ha csak egy-egy helyen épülnek is be a műanyag felszínébe, akkor is nagyszámú poláris csoportot visznek be. Az alábbiakban ismertetett

vizsgálatokat polikarbonáton (*Makrolon*, **Bayer MaterialScience**) és poliamidon (*Durethan*, **Lanxess**) végezték el. A poláris csoportok bevitelére a polikarbonát esetében poli(vinil-alkohol)-t (PVAL) és poli(éter-imid)-et (PEI), poliamid esetében pedig poliakrilsavat (PAAc) használtak.

A poláris polimer automatikus felhordása a szerszám felületére

Ahhoz, hogy a fenti ötletet megvalósíthassák, a poláris polimert fel kell hordani a szerszám felületére – méghozzá elsősorban azokon a helyeken, ahol később jó tapadást szeretnének elérni. *A kísérleti berendezésben automatikusan vezérelt dugattyúval kombinált szórófejet használtak, amely a szerszám zárása előtt a poláris módosító anyag oldatát permetezte szét a szerszám felületén. Ezután a permetezőfejet kihúzzák a nyitott szerszámból, és bezárják a szerszámot, majd befröccsöntik a polimerömladékot.*

Az ömladék hőmérséklete 200–300 °C között van, ami elég ahhoz, hogy kémiai reakciók induljanak be a szerszámfelületen levő módosító polimer és a fő polimerömladék között. A hidegebb szerszámfallal érintkező ömladék hamar megdermed. A kémiai reakció sebessége alapvetően a hőmérséklettől függ, és a gyors hűlésre való tekintettel milliszekundumok alatt le kell játszódnia. Ez arra elég, hogy a módosító anyag elegendő molekulája vegyileg hozzákössön a polimerfelülethez. A hűlési idő letelte után a szerszámot megnyitják, és kivesszik a felületkezelt terméket.

Adhézió a kezelt felületeken

A felületkezelés célja a lakkréteg vagy a ragasztóréteg tapadásának javítása. Ennek ellenőrzésére a ragasztók minősítésében gyakran használt módszert, a nyomó-nyíró vizsgálatot alkalmazták. Ehhez felületkezelt húzópróbatesteket fröccsöntöttek. A próbatestek kiszélesedő végeit lefűrészelték, és a középső szakaszokat összeragasztották egymással. A ragasztóanyagot a használt mátrixpolimernek megfelelően választották ki, és optimalizálták a ragasztás körülményeit is. A ragasztott próbatestekből 10 db 10x8x5 mm méretű nyomó-nyíró vizsgálati próbatesteket vágtak ki. A nyomóbélyeg az egyik ragasztott oldalt terheli, és a mozgást korlátozó kényszerek csak a nyíró igénybevételt teszik lehetővé. Ennek az az előnye a húzó-nyíró vizsgálattal szemben, hogy nem léphet fel hajlító igénybevétel.

Az eredmények azt mutatják, hogy a módszer működik mind polikarbonát, mind poliamid esetében. A poliamidnál a feldolgozási paraméterek bizonyultak lényegesebbnek, a polikarbonátnál pedig a módosító anyag koncentrációja.

Elsőként a kezeletlen poliamidminták ragasztásából adódó próbatestek nyomó-nyíró szilárdságát mérték, amire kb. 30 MPa adódott. Ezt a felületmó-

dosítással kb. 45 MPa-ra sikerült emelni. Az elérhető maximális érték nagysága függött a feldolgozási paramétereiktől: a módosító anyag koncentrációjától, az ömledék-hőmérséklettől, a szerszámhőmérséklettől és a felhordott anyag mennyiségétől. A paraméterek hatását 240 és 320 °C ömledék-hőmérséklet és 50-110 °C szerszámhőmérséklet között vizsgálták: 260, ill. 80 °C-os értéknél kb. 40 MPa maximumot kaptak, az összehasonlító (kezeletlen) minta megfelelő értéke pedig 33 MPa volt. Egy második sorozatban a kezelt minta szilárdsági értékét 45 MPa-ra sikerült növelni. A minták törési felületének mikroszkópos vizsgálata azt mutatta, hogy a felszínen a mátrixból kiszakadt darabok voltak, vagyis kohezív törés lépett fel. Ez azt jelenti, hogy a ragasztott hátfelület nyírószilárdsága meghaladta a mátrixét.

A módszer alkalmazhatóságának egyik feltétele a tartósság. Ennek vizsgálatára ragasztás előtt és után a próbatesteket 30 napig klimatizált környezetben tárolták. A ragasztáshoz melegen keményedő epoxigyantát használtak. A jelzett időtartamban a nyírószilárdság értékében nem következett be szignifikáns változás. A polikarbonát tárolási idejét hat hónapra növelték – változatlan eredménnyel. A 14 napos váltakozó klímájú igénybevétel is azt bizonyította, hogy az aktiválás hatására tartós kémiai kötések épültek ki.

Annak érdekében, hogy az in-line kezelés hatékonyságát más módszerekkel össze lehessen hasonlítani, plazma- és koronakezelést is végeztek. Az eredményeket az 1. táblázat foglalja össze. A koronakezelés esetében kb. 1 óra telt el az aktiválás és a ragasztás között. Ha ennél hosszabb volt a várakozási idő, további csökkenést észleltek.

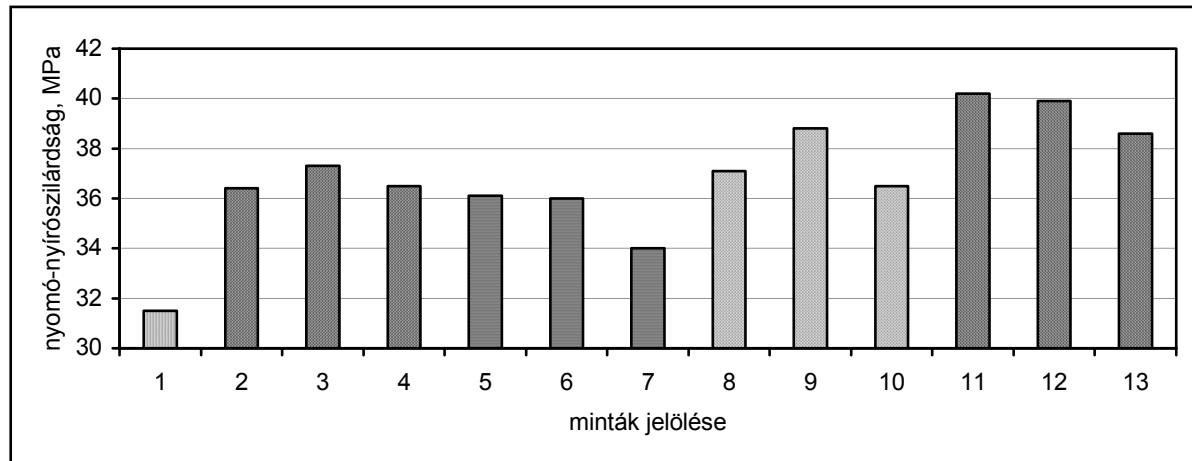
1 táblázat

A különböző módszerekkel felületkezelt, majd ragasztott poliamidminták nyomó-nyíró szilárdságértékei

Előkezelési módszer	Nyomó-nyíró szilárdság, MPa
Nincs	30
Plazma	39,5
Koronakisülés	40
In-line aktiválás	45

A polikarbonáton mindkét aktivátor (PVAI és PEI) más-más hőmérsékletfüggést mutatott (1. ábra). Az ábrán két különböző adalékkoncentráció és a hőmérséklet mellett a felhordáshoz használt légáram nagysága is látható. Azonos légáram mellett 280 °C-os ömledéssel nagyobb nyírószilárdságot kaptak, mint 300 °C-ossal. A légáram megduplázása 0,1%-os koncentrációval 280 °C-on további szilárdságnövekedést eredményezett. A PEI-nél az összehasonlító mintához képest 18%-os, a PVAI-nál 23%-os növekedés mutatkozott. A PEI-től eltérő módon a PVAI esetében a 0,05%-os kezelés további (össze-

sen 28%-os) növekedést eredményezett. PVAI-lal végigvizsgálták a koncentráció hatását 0,001% és 1% között (logaritmikus léptékben). 0,05%-nál mértek maximumot, vagyis a további hígítás már nem hozott javulást. A polikarbonátnál éppúgy, mint a poliamidnál jó tárolhatóságot tapasztaltak: a ragasztott minták féléves tárolása után sem következett be szilárdságcsökkenés. Ebből a szempontból nem volt különbség a PVAI és a PEI kezelőanyagok között.



A minták jellemzői		7	0,05% PEI, 300 °C+17 l/min
1	felületkezelés nélkül, 280 °C	8	0,1% PVAI, 280 °C+17 l/min
2	0,1% PEI, 280 °C+17 l/min	9	0,1% PVAI, 280 °C+36 l/min
3	0,1% PEI, 280 °C+36 l/min	10	0,1 % PVAI, 300 °C+17 l/min
4	0,1% PEI, 300 °C+17 l/min	11	0,05% PVAI, 280 °C+17 l/min
5	0,05% PEI, 280 °C+17 l/min	12	0,05% PVAI, 280 °C+36 l/min
6	0,05% PEI, 280 °C+36 l/min	13	0,05% PVAI, 300 °C+17 l/min

1. ábra. Az ömledék-hőmérséklet és a légáram hatása a poli(vinil-alkohol)-lal (PVAI) és poli(éter-imid)-del (PEI) felületkezelt és cianoakriláttal ragasztott polikarbonátminták nyomó-nyíró szilárdságára

Molekuláris tapadásközvetítő rétegek

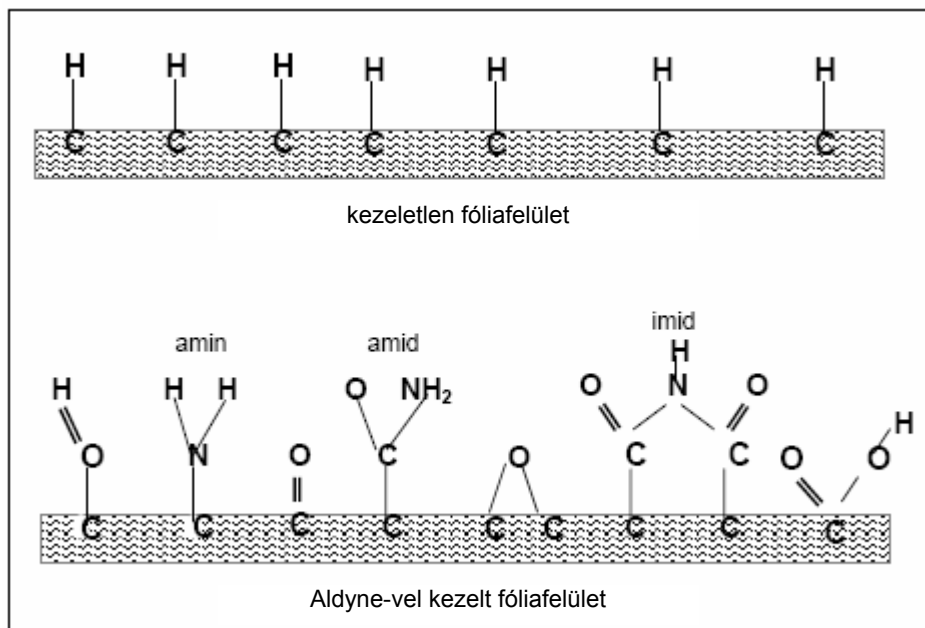
Különbféle folyékony tapadásközvetítőket már régóta alkalmaznak igen sokféle műanyagnál (PP, PE, PET, PVC, PA stb.), amelyek tapadásnövekedést eredményeznek nyomdafestékek, ragasztóanyagok felhordásakor és különböző rétegelt szerkezetek között. Egy másik gyakran használt módszer a koronakezelés, amely azonban sok alkalmazáshoz nem elegendő, és hatása időben csökken.

Más eljárásokban először hengerekkel nedves előkezelő anyagot hordanak fel a fóliák felületére, majd ezeket megszáritják ill. térhálósítják. A felhordott anyagmennyiség tipikusan 1 g/m^2 , a rétegvastagság $1 \mu\text{m}$ körüli. Az eljárás

rás árát a felhordott anyag ára mellett (amely négyzetméterenként néhány eurocent) a felhordás módjától is függ. A nedves felhordáshoz használt berendezés komoly befektetést igényelhet, mert különösen a gyorsan mozgó fóliák esetében nagyméretű szárítóegységet kell használni. A szerves oldószerek környezetbarát eltávolítása ugyancsak jelentős költségeket jelent.

Gázfázisú tapadásközvetítők

A **Softal** és az **Air Liquide** cég által közösen kifejlesztett *Aldyne eljárás* egyáltalán nem alkalmaz oldószert a tapadásközvetítő felhordásához. Ehelyett egyetlen lépésben, gázfázisból visz fel néhány molekulányi vastagságú tapadásjavító réteget a műanyag felületére. Ennek vastagsága mindössze 0,3–0,4 nm, és megválasztható módon elsősorban pl. amido-, imido- vagy aminocsoportokból áll, amelyek kovalens kötással rögzülnek a felülethez (2. ábra). A reakció során az apoláris –C-H csoportok egy része reaktív csoportokra cserélődik ki.



2. ábra
A kezeletlen poliolefinfólia felülete (felül) és az *Aldyne* kezelésnek alávetett polimerfólia felülete

A gázfázisú folyamat sok tekintetben tisztább a korábbi, oldószeres eljárásoknál. Nem halmozódhatnak fel szennyezők és maradványok, nincs szükség tisztítási ciklusokra, amelyek állásidőt okoznak. Nincs szárítás, nem kell az oldószerek eltávolításáról és összegyűjtéséről gondoskodni. Az oldószerek hiányában azok nem is hatolhatnak be a fólia belsejébe, ami a korábbi technológiáknál problémát jelenthetett. A kezeléshez használt gázok nem veszélyesek. A felhordott anyagmennyiség igen csekély, és mivel kovalens kötésekkel kötődik, nem is tud elvándorolni vagy lekopni. A rendkívül csekély anyagmennyiség azért is fontos, mert nem zavarja a polimer későbbi újrahasznosítását.

A tapadás mindkét irányban jó

A felvitt tapadásközvetítő réteg nem csak a fólia irányában köt erősen (a kovalens kötődés miatt), hanem a poláris csoportok révén a később felhorandó további rétegekhez is (pl. nyomdafesték, fémbevonat vagy diffúziógátló polimerréteg). Mivel a kezelő gáz összetétele ppm pontossággal beállítható, a tapadásközvetítő réteget előre megtervezve hozzá lehet igazítani az adott alkalmazáshoz. Az amid-, imid- vagy amincsoportok pl. kitűnő tapadást biztosítanak vizes, oldószeres vagy akár UV-fénnyel térhálósított nyomdafestékekhez, ragasztókhöz vagy lakkokhoz. Megfelelő kialakítás esetén a fólia, a tapadásközvetítő és a felületnemesítő réteg folyamatos kovalens kötéssel kapcsolódik egymáshoz, tehát „elválaszthatatlan” kompozitot képeznek.

A feldolgozással integrálva

Az *Aldyne* eljárás könnyen integrálható a feldolgozás folyamatába – nem nehezebben, mint egy koronakisüléssel. Minden nehézség nélkül vezeték be pl. egy 2 m széles, 300 m/min gyártási sebességű soron. A feldolgozónak szinte csak be- és kikapcsolnia kell a készüléket – természetesen, ha előzőleg beállította a megfelelő gázösszetételt. A gépsebességhez való hozzáigazítás már automatikusan történik. Az *Aldyne* az értékteremtési folyamat bármelyik fázisában szinte „láthatatlanul” beépíthető a gyártásba. A felületkezelés elvégezhető közvetlenül a fóliaextrúzió során – ezt lehetővé teszi a kezelés megbízhatósága, kis karbantartási igénye és nagy rugalmassága.

Az *Aldyne* eljárás nem csak könnyű beépíthetőségével eredményez megtakarítást, hanem a felhasznált nyersanyagok olcsóságával is. Emiatt a beruházás hamar megtérül, és már néhány hónapi működés után sokkal olcsóbb, mintha klasszikus oldószeres módszert használnának. *Az Aldyne eljárás nyersanyagköltsége akár ötöde is lehet a nedves eljárásénak.*

A **Softal** és az **Air Liquide cég**, amely az egész világon képviselteti magát, jelentős segítséget nyújt az eljárás bevezetéséhez. Megvizsgálják a helyi körülményeket, igényeket, kidolgozzák és értékelik az alternatívákat, ipari vagy félüzemi kísérleteket végeznek a kiválasztott eljárás alkalmasságának bizonyítására, majd felszerelik az optimalizált eljárást, és a termelés során is folyamatos szolgáltatásokat nyújtanak az esetlegesen felmerülő problémák megoldására.

Dr. Bánhegyi György

www.polygon-consulting.ini.hu

Brunotte, R.; Kolz, H.; Nagel, J.: Inline-Oberflächenmodifizierung im Spritzgiessprozess. = Kunststoffe, 95. k. 1. sz. 2005. p. 67–70.

Palm, P.; Cocolios P.: Haftvermittelnde Schichten auf molekularer Ebene. = Kunststoffe, 95. k. 3. sz. 2005. p. 76–78.