

## Műanyag–fém tapadás javítása felületkezeléssel

A műanyagok és a fémek közötti tapadás növelésére elsősorban környezetszennyező eljárásokat használnak, mint pl. a krómsavas maratást. Egy kísérletsorozatban a tapadás javítása céljából a vákuumos ultraibolya sugárzás hatását tanulmányozták a felület fotokémiai folyamataira. Egy másik módszer szerint poliamid kopolimert tartalmazó lakkal sikerült a műanyag–fém hibrid termékekben megfelelő tapadást elérni, miközben csökkenteni lehetett mind a felhasznált fém, mind a műanyag mennyiségét.

*Tárgyszavak: tapadás; excimersugárzás; ABS; ciklusos olefin kopolimer (COC); PP; műanyag/fém hibridek; tapadásközvetítő; spektroszkópia.*

## Fémbevonat tapadásának javítása előkezeléssel

A műanyagokat több okból is megpróbálják fémekkel bevonni: egyrészt akkor, amikor fémtárgyakat akarnak műanyaggal helyettesíteni, másrészt pedig amikor nyomtatott áramkörü lemezeket készítenek. Az első esetben a műanyagok kis sűrűségét és jó feldolgozhatóságát igyekeznek a fémszerű kinézettel kombinálni, a második esetben a cél a megadott alakú vezető/szigetelő felület kialakítása. Mivel a fémek általában rosszul tapadnak a műanyagokhoz, a műanyagokat a fémréteg felhordása előtt legtöbbször kezelni kell. Például a leggyakrabban használt ABS-nél az előkezelés többnyire *krómsavas maratást* jelent. Annak ellenére, hogy az utóbbi időben sokat javultak a környezetvédelmi technológiák és a visszanyerési/semlegesítési módszerek, a VI-értékű króm alkalmazását az EU nagyon szigorúan szabályozta, esetenként betiltotta. Léteznek egyéb felületkezelési módszerek is, például a plazmakezelés, de ezek nem terjedtek el széles körben.

A nyomtatott áramkörök gyártásakor jelenleg az a legelterjedtebb módszer, hogy rézfóliát laminálnak például poliimid (PI, pl. a **DuPont Kapton** nevű terméke) fóliára. Ennek az a hátránya, hogy az alkalmazott ragasztó hőállósága és villamos jellemzői korlátozzák a létrehozott nyomtatott áramkör használhatóságát. Kívánatos lenne a rézzel történő közvetlen bevonás, de ehhez javítani kellene a műanyag rézhez való tapadását kémiai vagy fizikai előkezeléssel. A fizikai (pontosabban fizikai-kémiai) előkezelés egyik lehetősége az úgynevezett *excimersugárzás alkalmazása a vákuum-ultraibolya (VUV) tartományban*.

## Fotokémiai folyamatok a vákuum-ultraibolya fény (VUV) tartományban

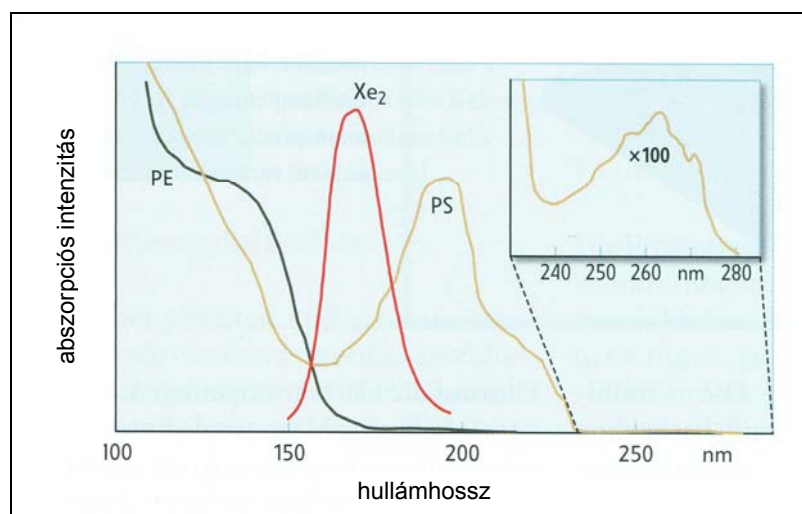
A műanyagokon a látható és az ultraibolya sugárzás által kiváltott fotokémiai reakciókat elég széles körben tanulmányozták, hiszen ezek a kültéri fotokémiai öregedés

fő folyamatai. A 200 nm-nél rövidebb hullámhosszú VUV sugarak hatását azonban viszonylag keveset vizsgálták, hiszen ezek a kültéri sugárzásban nem fordulnak elő, a levegőben levő vízgőz, oxigén és egyéb molekulák erős elnyelése miatt. (Ezért is nevezik ezeket a sugarakat *vákuum-ultraibolya sugárzásnak*, mert csak vákuumban állíthatók elő és vizsgálhatók). Ezeknek a sugaraknak a hatása azonban nagyon fontos, mert energiájuk összemérhető a polimerek főláncának és oldalcsoportjainak atomjai között fennálló kötések energiájával. Amint az az *1. ábrán* látható, a csak telített kötések tartalmazó polietilén csak 160 nm alatt nyel el erősen, az aromás (pl. polisztirol) vagy egyéb telítetlen kötések, esetenként nem kötődő elektrópárokat (oxigén, nitrogén) tartalmazó molekulák pedig már a 170–220 nm tartományban is észrevehetően elnyelnek. Ezt figyelembe véve a VUV sugárzás egy nagyon vékony felületi rétegben elnyelődik (kb. 50 nm vastag rétegben a sugárzás legalább 90%-a), ezért a műanyagtömb tulajdonságait (pl. szilárdságát) nem befolyásolja. A xenon (Xe)-excimer sugárzásának legnagyobb része 155 és 185 nm között található (ezek azok a hullámhosszértékek, ahol az emisszió intenzitása a maximális érték 10%-ára csökken). Egy 170 nm hullámhosszú sugárzás energiája 7,3 eV, amely a kémiában szokásos mértékegységekkel számolva 704 kJ/mol, ez sokszorosa pl. a C-C egyes kötés energiájának. Éppen ezért *egy ilyen energiájú sugárzás nem egyszerűen ionizál, inkább nagy mennyiségű gyök képződéséhez vezet több kötés homolitikus felbontásával*. Víz és oxigén jelenlétében oxigénatomok, hidroxilgyökök és hidrogénatomok képződnek. A polimerben 10-50 nm mélységben a keletkező gyökök egymással vagy az intakt polimerszerkezettel (rekombináció vagy hidrogénleszakítás), a felületen pedig egymással vagy a gáztérben képződött atomokkal/gyökökkel reagálhatnak. Ez utóbbit ki lehet használni a felületek tudatos módosítására. A VUV tartományban a nitrogén nem nyel el, ezért fel lehet használni, mint inert közeget. Az oxigén és a víz azonban ebben a hullámhossztartományban erősen elnyel. 20 °C-on a víz gőznyomása 23 mbar, ezen a nyomáson 6,5 nm távolságon belül a sugárzás 99%-a elnyelődik. 100 mbar-os levegőben (amelyben az oxigén parciális nyomása 21 mbar), ugyanezen a szakaszon a sugárzás 45%-a, 1 bar-os szén-dioxid esetében 39%-a nyelődik el. Ha szerves anyagot világítanak meg VUV sugárzással levegő jelenlétében, az oxidálódni fog. Ennek eredményeként nő a felületi energia, és csökken a víz kontaktszöge. Hosszabb kezelési időnél kisebb molekulatöredékek is képződnek, amelyek illékonyaságuk miatt eltávoznak a felszínről, ezért *a módszer felülettisztításra is használható*. A Xe-excimer sugárzóval történő felületkezelés hatása sokban emlékeztet a koronakisüléssel vagy kisnyomású plazmakezelés hatására, azzal az előnnyel, hogy *maszkolással strukturáltan lehet végrehajtani a kezelést*. Ezzel pl. a kijelölt részeket hidrofil/hidrofób felületeket lehet előállítani, aminek többek között a biológiai diagnosztikában van jelentősége. Ugyanezzel a technikával megoldható *strukturált fémbevonás* is: fényel aktivált palládiumrészecskékre kémiai galvanizálással nikkelt vagy rezet lehet kiválasztani. A nem aktivált részeket nem történik fémkiválás.

### *Excimer sugárforrások*

A sugárforrások jelen esetben csövek, amelyek intenzitása a csőtől való távolság függvényében változik. Ha ezt nem veszik figyelembe, az intenzitáseloszlás leképező-

dik a megvilágított felületen. A kezeléshez olyan pozíciót kell kiválasztani, ahol a sugárzás intenzitása nagyjából egyenletes. A fényforrás és a műanyag közti teret célszerűen megválasztott gázzal vagy gázeleggyel lehet megtölteni, hogy a kívánt felületmódosítást éri el. Ez egyrészt hasznos, mert pl. tetszés szerint létre lehet hozni oxigénatomokat, amelyekkel növelni lehet a felület polaritását, másrészt vigyázni kell vele, mert ha a gázelegy túl erősen abszorbeál, a felületen már túl kicsi is lehet az intenzitás, és a műanyag nem aktiválódik, csak a gázatmoszféra, ami nem elég a hatékony felületmódosításhoz. A gázelegyben és a felületen sokféle, egymással versengő reakció mehet végbe, ABS esetében pl. a kettős kötések is reagálhatnak, vagy hidrogén hasad le a főláncról. Már az egyébként semleges nitrogéngázban jelen levő oxigénnyomok is elegendők ahhoz, hogy a lánchosszúságot csökkentő oxidatív láncreakciókat indítsanak a felület közelében.

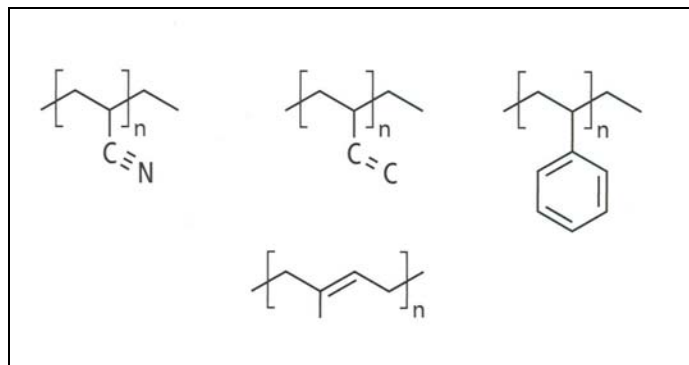


1. ábra A Xe-excimer sugárzó emissziós spektrumának és a polietilén, ill. a polisztriol abszorpciós spektrumának összehasonlítása

### *Nikkel és réz kiválasztása ABS felületére*

Ha az ABS felület aktiválódik a VUV sugárzás hatására, több dolog is történhet: vagy az aromás rész fluoreszcenciája révén relaxál, vagy a kötések felhasadnak. A felső néhány nanométeres rétegben az oxidatív, lánchasadással járó reakciók dominálnak, onnan egészen kb. 50 nm-ig inkább a térhálósodási vagy a telítetlenség képződésével járó hidrogén-absztrakciós reakciók. (A mélyebb rétegekben az oxigén koncentrációja már túl alacsony az oxidatív folyamatokhoz, ott inkább a gyökök egymással és a telített láncsal való reakciói dominálnak). Az, hogy melyik reakció gyakoribb, attól is függ, hogy a különböző szerkezeti részletek milyen gyakorisággal fordulnak elő az ABS-ben (2. ábra). A felületi rétegben tehát némi anyagvesztéssel kell számolni, ami azonban hosszú expozíciós idő esetében lelassul az egyre sűrűbb térháló kialakul-

lása miatt. A felületi kémia átalakulását jól lehet követni *XPS C1s (szén-fotoelektron) spektroszkópiával*, annak is a nagy felbontású feldolgozásával. Az C1s sáv kötési energiája attól függ, hogy a szénatomhoz milyen és hány egyéb atom kapcsolódik – elsősorban az elektronegatív oxigénatomok jelenléte mutatható ki jól. Kimutatták, hogy a különböző összetételű atmoszférákban (levegő, szén-dioxid) más és más funkció csoportok lépnek előtérbe. A >291 eV ún. shake-up szignálokkal jellemezhető telítetlen kötések száma csökken a kezelés hatására, az oxidált szénatomoké viszont nő. A kialakuló csoportok koncentrációja és így a tapadás is függ nemcsak a gáz összetételétől, hanem nyomásától is. Hosszabb idejű kezelések esetén elektronmikroszkóppal is kimutatható módon nő az ABS felület érdessége. A krómsavas kezeléshez hasonlóan itt is elsősorban az elasztomerrészek „porlanak ki” a felszínről. Tekintettel azonban arra, hogy a tapadásnövekedést elsősorban kémiai kölcsönhatások okozzák, a felületdurvító hatás másodlagos.



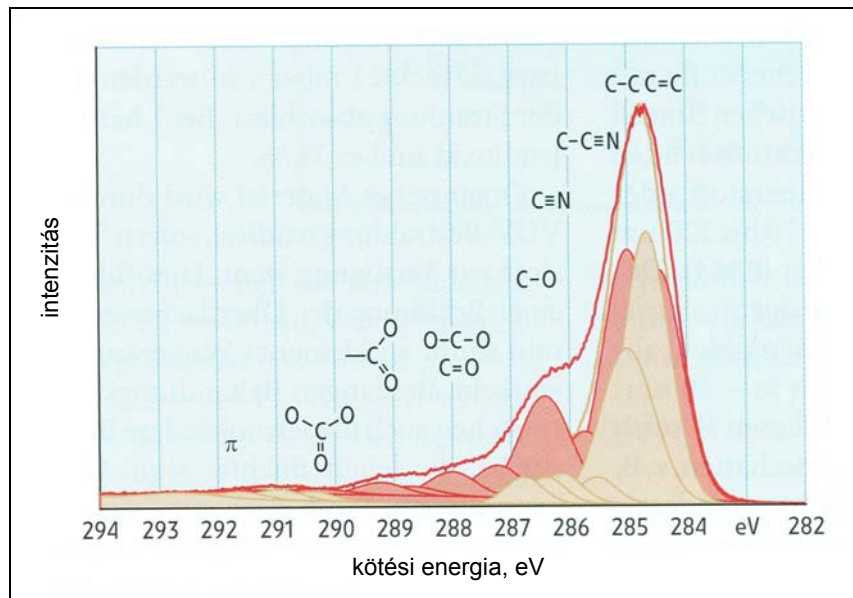
2. ábra Az ABS-ben előforduló szerkezeti részletek: bal oldalt az akrilnitril, jobb oldalt a sztirolegység képlete látható (hidrogének nélkül), középen pedig az 1,2 ill. 1,4 mechanizmus szerint polimerizálódó polibutadiénegységek

A fényforrás intenzitáseloszlását felhasználták arra, hogy mérjék a tapadási erő függését a sugárzás intenzitásától. A lámpától távol a lefejtési szilárdság a Ni/Cu réteg esetében 4–5 N/cm, a fényforráshoz közel viszont az érték meghaladhatja az erőmérő 10 N-os határát is. A törésfelület analízise megmutatta, hogy a tönkremenetel kohezív és nem adhezív jellegű, vagyis a törésfelület az ABS fázisban van, nem a határfelületen. A nagyobb lefejtési szilárdságnál mélyebben van a tönkremeneteli határréteg az ABS fázisban, ami valószínűleg összefüggésben van a felület durvulásával is.

#### *Ni/Cu bevonat ABS/PC blend felületen*

Tiszta ABS mellett szívesen használnak polikarbonát (PC)-ABS keverékeket is elektronikai berendezések házáinak fröccsöntéséhez. A felület összetétele itt kiinduláskor is bonyolultabb, mint az ABS esetében, hiszen már eleve jelen vannak oxigénhez is kapcsolódó szénatomok, de a C1s sáv XPS spektrumának finomszerkezete itt is jól

mutatja a VUV kezelés hatására bekövetkező változásokat (3. ábra). A fényforrástól való távolság hatása ebben az esetben is kimutatható. A PC/ABS kompaund felületének durvulása kisebb, mint az ABS-é, és a lefejtési szilárdság is kisebb (tipikusan 4,5 N/cm a lámpához közel, 1,8 N/cm attól távolabb).



3. ábra Az ABS/PC kompaund felületének XPS spektrumában mérhető C1s sáv finomszerkezete szén-dioxidban végzett VUV kezelés előtt (világos) és után (sötét)

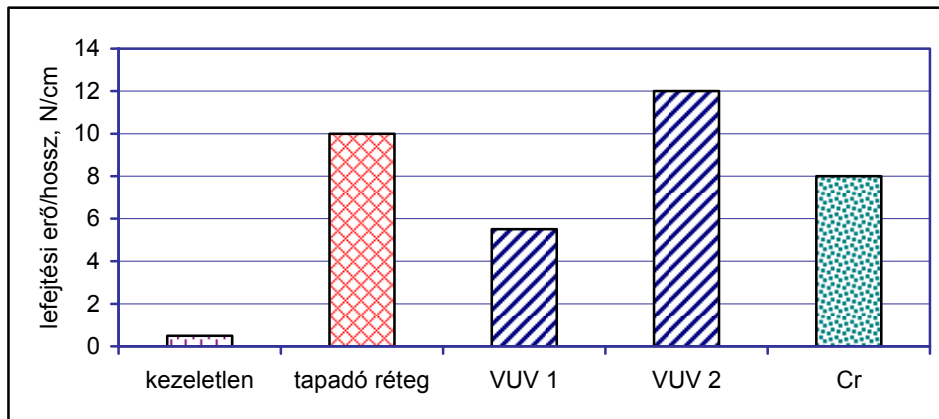
### *Rézbevonat poliimiden*

A poliimid (PI) hőálló anyag, amelyet szívesen használnak rugalmas nyomtatott áramköri elemek gyártásához, és mivel nagy az érdeklődés a ragasztómentes technológiák iránt, sokféle lehetőséget kipróbáltak jól tapadó rézbevonatok előállítására (4. ábra). Kipróbáltak különböző kémiai előkezeléseket (primerek vagy kötőrétegek), plazmakezelést és a VUV előkezelést. A PI fóliát ammóniatartalmú atmoszférában besugározták, majd vagy katódporlasztással, vagy kémiai galvanizálással vittek fel rézréteget, az utóbbit elektrolitikusan megvastagították. A katódporlasztásnál 5,5 N/cm, a másik esetben 12 N/cm lefejtési szilárdságot értek el. Meg kell azonban jegyezni, hogy a nedves rétegezést azonnal, a porlasztást pedig csak a kezelés után 2 nappal végezték el, úgyhogy nem biztos, hogy a két eredmény közvetlenül összevethető.

### *Pd réteg COC polimeren*

A poliolefinnek általában nem jól tapadnak más anyagokhoz, ezért több anyag összeépítése esetén módosítani kell a poliolefinnek felületét, akár kémiai funkciók cso-

portok bevitelével, akár a felület durvításával, akár mindkettő kombinálásával. Egy szenzorban olyan polimerre volt szükség, amely egyrészt elektroforetikus elválasztja egymástól az analizálandó oldatokat, másrészt kicsi a saját fluoreszcenciája. A *ciklusos olefin kopolimer (COC)* kielégíti ezeket a követelményeket, de nehéz felvinni rá az elektródot. Ha a COC fóliát Xe-excimer lámpával világítják meg, majd elektródmentes módszerrel nikkelt visznek fel rá, a későbbiekben 500 nm vastag palládiumréteget lehet rá felhordani elektrolitikus módszerrel. Az így előállított elektród átmege a ragasztószalagos tapadásvizsgálaton. A fémréteg a ragasztószalaggal eltávolítható viszont azokról a helyekről, ahol a fólia nem volt megvilágítva. Az előkezelt felületre felvitt elektród sok további igénybevétel is kibír. A szenzor készítése folyamán gélréteget visznek fel rá, amelyet fagyasztva szárítanak. Ez azzal jár, hogy cseppfolyós nitrogénben  $-196\text{ °C}$ -ra hűtik a rendszert, és ez a fémek és műanyagok közti nagy hőtágulási együttható különbség miatt nagy termikus feszültséget jelent. A tapadás jóságát jelzi, hogy a rétegezt szerkezet túléli ezt a beavatkozást.



4. ábra Réz-poli(éter-imid) (PEI) rétegezt szerkezetek lefejtési szilárdsága az alkalmazott technológia függvényében

VUV1 = vákuum ultraibolya besugárzás  $\text{NH}_3$  atmoszférában, majd Cu katódporlasztás,  
 VUV2 = vákuum ultraibolya besugárzás  $\text{NH}_3$  atmoszférában, majd elektródmentes galvanizálás, majd elektrolitikus rétegeztés,  
 Cr = krómozás.

#### *Réz- és nikkelfonó polietilénen*

Vannak olyan felületkezelési módszerek, ahol egy tapadásközvetítő réteget visznek fel a műnyagra, amely mind a polimerhez, mind a fémhez jól tapad. Ilyen molekuláris tapadásközvetítő pl. a polietilénimin, amely kémiailag hozzáköt az olyan felületekhez, amelyek karboxilcsoportokat tartalmaznak. Polietilénporból porózus testek készíthetők, amelyeket pl. hangszigetelőként vagy rostirónok hegyében lehet felhasználni. Ha a por felületét excimer sugárzóval világítják meg, oxidálódik, rátapad a mo-

lekuláris polietilénimin réteg, amire kémiai galvanizálással nikkelt vagy rezet lehet kiválasztani. Az ilyen porból készült szinterezett testek vezetőképesek.

## Tapadás javítása műanyag–fém hibridekben

A gépkocsik tömegcsökkentésének egyik eszköze a műanyag–fém hibridek gyártása és fejlesztése. A fő cél a fém helyettesítése és a mechanikai jellemzők optimalizálása. Gyakran használnak tűzihorganyzott DX56D acélt 30% üvegszálat tartalmazó poli-amid 6-tal (PA6/GF30) kombinálva. Ennek a megoldásnak az a hátránya, hogy a két komponens között nincs tapadás, a mechanikai erőátvitel csak lehorgonyzással, átfroccsöntéssel (áttörésekkel) érhető el.

Az **Evonik Degussa GmbH Vestamelt X1333** néven olyan kopoliamidot állított elő, amely mind a fémekhez, mind a poliamidhoz jól tapad. Ez a lehetőség olyan mértékben javítja a hibridszerkezetek mechanikai jellemzőit, hogy tovább lehet csökkenteni a felhasznált anyag mennyiségét – vagyis a termék tömegét.

A hibridtermékek előállításához olyan módszerre van szükség, amely reprodukálható és pontos méreteket biztosít. A beszállítói lánc összetettsége miatt pontosan meg kell határozni a technológia lépéseit, a félkész termékekkel szembeni követelményeket. *Különbféle szakmai ismereteket kell összehangolni – a műanyag- és lakkgyártás, a fémgyártás, a nemesítés és a feldolgozás területéről.*

### *Tapadásközvetítő lakk jellemzői*

A szerkezeti anyagként használt tapadásközvetítő egy kriogén őrléssel előállított kopoliamid, amelyet a fémfelületek és műanyagok közti tapadás létrehozására optimalizáltak. A 80 µm-nél kisebb szemcséjű port elektrosztatikus szórással, de lakk formájában is fel lehet hordani a fémfelületekre – legyen szó akár fémszalagokról, akár előformázott fém alkatrészokról. A kopoliamid olyan térhálósítót tartalmaz, amely a beégetés hőmérsékletén aktivizálódik.

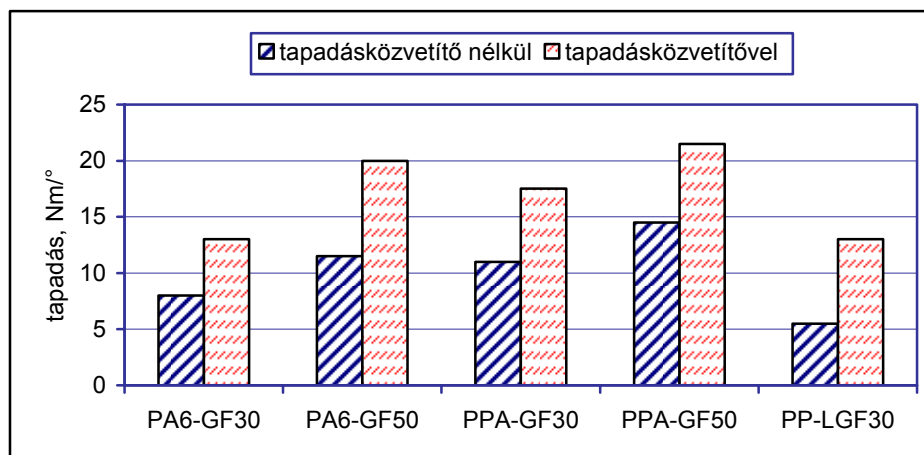
A huzalbevonó lakk a polimer tapadásközvetítőt oldott formájában tartalmazza, és szalag formájú fémekre (alumíniumra, acélra) lehet felhordani 200 µm-nél kisebb rétegvastagságban. Mivel a lakk szigeteli a felszínt, ezért az autóiparban megszokott korrózióvédő katódos merítő lakkozás nem jön számításba – ezt a funkciót is a tapadásközvetítő lakk veszi át. Nagyon fontos, hogy a lakkréteg alá ne jusson be sem víz, sem más korrozív közeg. A bevonatnak sérülés nélkül ki kell bírnia a szokásos utóformázási eljárásokat (préselést, kivágást). A lakkréteget oldás nélkül is fel lehet vinni fémszalagokra hengerléssel, majd a felhordott réteget egy 230 °C-os fémhőmérsékletet biztosító kemencén viszik át, hogy az még a froccsöntés előtt előtérhálósodjon. Az előtérhálósodás megakadályozza, hogy a poliamidömladék „lemossa” a tapadásközvetítő réteget a fém felületéről. Az így kapott funkcionális bevonat a tárolás során nem változik, és nem reagál a környezeti tényezőkkel, vagyis a tárolás hőmérséklete és a nedvességtartalom nem befolyásolja az eltarthatóságot.

A bevonás után préseléssel és kivágással alakítják ki a később a fröccsszerszámba behelyezendő betéteket, amelyeknél a nagy méretpontosság alapvető követelmény, hiszen enélkül megsérülnének a szerszámok. Egyes esetekben a lakkrétegnek mélyhúzási és vágási folyamatokat is ki kell bírnia.

A szerkezeti egységeket gyártó cégek végzik a betétes fröccsöntést, aminek eredményeként már merevítő bordákkal ellátott, kellően merev alkatrészek jönnek létre. Ezeket 190 °C-on 30 percig hőkezelik, és ennek során további térhálósodás megy végbe. Az így elkészült hibrid alkatrész már integrálható a modulgyártási vagy a gépkocsi-összeszerelési folyamatba.

#### *A tapadásközvetítő hatása az anyagmegtakarításra*

A számítások szerint a tapadásközvetítő alkalmazásával akár 20% anyag is megtakarítható, amely a műanyag és a fém között oszlik meg. Nemcsak az alkalmazott fémlemez vastagsága csökkenthető, hanem a műanyag merevítők konstrukciója és tömege is, anélkül, hogy a hajlító és torziós merevség csökkenne a hagyományos megoldáshoz képest. Ennek elérésében nagyon fontos szerepet játszik a merevítők konstrukciója és elhelyezése, és nagyon fontos az erőbevezetés helyének és módjának jó megválasztása. A fejlesztésben szorosan együtt kell működniük az autótervezőknek és a feldolgozástechnikai szakembereknek. A funkcionális integráció lehetősége javítja a modulok gyártásának gazdaságosságát.

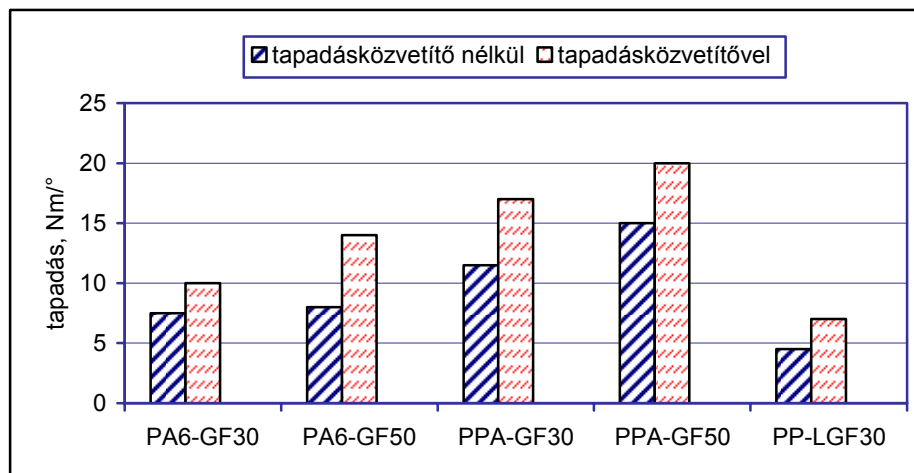


5. ábra A tapadásközvetítő hatása a hibrid próbatesteken mérhető tapadásra fröccsszáraz állapotban

Egy konkrét megvalósítási példában, ahol a tapadásközvetítőt számos kombinációban próbálták ki (PA6-GF30, PA-6-GF50, PPA-GF30, PPA-GF50 és PP-LGF 30 mátrixszal), megállapították, hogy a poliamidok esetében megszokott nedvességfelvétel nem befolyásolja lényegesen a tapadásközvetítő tapadásjavító hatását (5. és 6. áb-



ra). A PA6 mátrix standard műszaki műanyagnak számít, a PPA a hőálló poliamidok közé tartozik, a hosszú üvegszállal erősített PP pedig gazdaságos megoldást kínál az autóiparban. A tapadás jóságát egy speciális, az **Erlangeni Egyetem** által kidolgozott hibrid próbatesten mérték. A fröccsszáraz állapothoz képes csökken ugyan a kondicionált próbatesteken mérhető tapadás, de nem lényegesen, és a tapadásközvetítő pozitív hatása is megmaradt, noha az arány esetenként csökkent. Azt is megvizsgálták, hogy *szükség van-e az oldószeres zsírtalanításra a tapadásközvetítő réteg felhordása előtt*, és arra a következtetésre jutottak, hogy a kisebb zsírszennyezések, pl. a fémlemezen levő ujjnyomoknak nincs kimutatható hatása a hibrid próbatestek tulajdonságaira, beleértve a tapadást is. Ez fontos, mert ezzel egy drága és környezetvédelmi szempontból kockázatos technológiai lépéstől lehet eltekinteni.



6. ábra A tapadásközvetítő hatása a hibrid próbatesteken mérhető tapadásra 23 °C-on 50% relatív nedvességtartalom mellett

Összeállította: Dr. Bánhegyi György  
www.polygon-consulting.ini.hu

Holländer, A: Damit Metall besser haftet = Kunststoffe, 100. k. 1. sz. 2010. p. 46–50.

Risthaus, M.: Eine dauerhafte Verbindung = Kunststoffe, 100. k. 3. sz. 2010. p. 85–88.

## Röviden...

### Fröccsöntött átlátszó kozmetikai tégelyek polipropilénből

A **Manoplastics** (Nagy-Britannia) a *Millad NX8000* gócképzővel (gyártó: *Milliken Chemical*, Gent, Belgium) adalékolt polipropilénből átlátszó kozmetikai tégelyeket fröccsönt. A vizsgálatok igazolták, hogy az új anyag 1,2 mm vastagságig a polikarbonáthoz vagy más átlátszó műanyagokhoz hasonlóan ereszt át a fényt. Az

[www.quattroplast.hu](http://www.quattroplast.hu)

átlátszó PP színezhető is, amelyhez a Milliken a *ClearTint* színezékeit ajánlja. Mivel a *Millad NX8000* a polimer kristályszerkezetét módosítja, a termék mechanikai tulajdonságai is javulnak.

O. S.

Kunststoffe, 100. k. 7. sz. 2010. p. 78.  
www.millikenchemical.com