

## A PA és fém közötti ragasztási szilárdság függése a polimer előzetes plazmakezelésétől

*Tárgyszavak: ragasztás; poliamid; alumínium; acél; felületkezelés; plazmakezelés; argon; oxigén; ragasztási szilárdság.*

### Poliamidok ragasztása

A poliamidoknak számos előnyös tulajdonsága van, ezek közé tartozik pl. a nagy szilárdság, a merevség, a hőállóság, a szívósság, a megfelelő sikló tulajdonságok, a jó vegyszerállóság, a könnyű feldolgozhatóság. Ezek az előnyös tulajdonságok a részlegesen kristályos szerkezetre és a hidrogénhidas intermolekuláris kölcsönhatásokra vezethetők vissza, amelyek az amidcsoportok között alakulnak ki. A poliamidok a gépgyártásban, a járműiparban, az energetikában, a háztartási gépek és a csomagolóanyagok gyártásában szinte nélkülözhetetlenek.

A poliamidokból mint műszaki műanyagokból készített alkatrészeket, elemeket gyakran kell saját anyagukból vagy más anyagból készített alkatrészekkel összeépíteni. A kötés módja lehet mechanikus, lehet termikus (hegesztés), de különösen ha a másik alkatrész egészen más alapanyagból készült, pl. fémből, a kötés létrehozható idegen anyag adhéziója által, azaz lehet ragasztás. *A ragasztott kötések egyre „divatosabbak”, és nagy előnyük, hogy növelik a tervezési szabadságot.*

A poliamidok ragasztásához általában a következő ragasztóféleségeket alkalmazzák:

- *hangysav*, amelyet 5–10% benne oldott poliamiddal sűrítenek (ezzel főképpen PA 6-ot PA 6-tal, PA 66-ot PA 66-tal ragasztanak. Növeli a ragasztási szilárdságot, ha a ragasztandó felületeket előzőleg koncentrált hangyasavval kissé benedvesítik, azaz maratják),
- *ciánakrilát* (pillanatragasztó, amellyel kisméretű PA és más alapanyagú darabokat ragasztanak össze egymással. Acetonos zsírtalanítást, a felület feldurvítását ajánlják ragasztás előtt),

- *poliuretánalapú ragasztó* (nagy felületű PA és más anyagból készült elemek kötésére is alkalmas. A kötés viszonylag rugalmas, a PUR ragasztó nagyobb és egyenetlen fugákat is ki tud tölteni. A felület feldurvítása, acetonos lemosás, esetleg alapozó – primer – használata javítja a kötés erősségét),
- *epoxigyanta-alapú ragasztó* (nagy felületű PA és fémelemek nagy szilárdságú ragasztására is alkalmas. A felület előzetes krómkénsavas maratása vagy alapozó használata javítja a ragasztási szilárdságot).

*Példa a poliamidok ragasztására a Maserati Quattroporte sportkocsi 2004-es modelljének levegőszívó csöve, amelyet poliamid és szindiotaktikus polisztirol (Questra N) keverékének üvegszálal változatából gyártott 3 elemből alakítanak ki. Az elemeket akrilátalapú ragasztóval, a Dow cég LESA (low energy surface adhesive) technológiájának felhasználásával, egy hattengelyű robot ragasztja össze.*

Könnyűszerkezetes alkalmazásokban fontos lehet a poliamid más szerkezeti anyagokhoz, pl. alumíniumhoz vagy acélhoz való ragasztása. Itt szükség lehet arra, hogy a poliamidok tapadását az epoxigyantához és poliuretánragasztóhoz felületkezeléssel, pl. plazmakezeléssel javítsák.

## **Poliamidokhoz eddig alkalmazott néhány tapadásjavító módszer**

Viszonylag kevés közlemény foglalkozik szisztematikusan a poliamidfelületek tapadásának javításával. *A poliamid felületi feszültségére az irodalomban található adatok sem egyformák, 49 és 46 mN/m között változnak. Az eddigi vizsgálatok szerint a PA 66, PA 11 és PA 12 felületi feszültsége jelentősen növelhető (kb. 45 mN/m-ről 55-65 mN/m-re) koronakisüléssel nitrogén-, oxigén- vagy ammóniaatmoszférában. A felületi összetétel változását ESCA módszerrel követték, és a plazma összetételétől függően az oxigén- és nitrogéntartalom növekedését figyelték meg a szén- és a hidrogéntartalom rovására. Az így kezelt poliamidfelületet epoxiragasztóval ragasztva terheléskor a poliamidfázisban következik be kohezív törés a határfelülethez közeli rétegben.*

A csomagolóanyag-gyártásban alkalmazott poliamid/oxidált polietilén hátrétegekben hidrogénhidak alakulnak ki a poliamid amidcsoportjai és az oxidált polietilénen létrejövő karboxil- és más oxigéntartalmú csoportok között, de az adhézió nem túl erős, mert a polietilén felületén kevés a funkciós csoport. A koronakezelés hatására a poliamid felülete elektronmikroszkópos felvételek szerint kevésbé változik, jelentős durvulás nem lép fel.

Korábbi vizsgálatok szerint a poliamidfelületek cianoakrilát ragasztókkal jól ragaszthatók, de a kötés nedvességállósága éppen csak kielégítő. Poliuretánragasztókkal jó, epoxiragasztókkal gyengébb kötéseket kaptak.

## Plazmakezelés hatásának vizsgálata a ragasztott poliamid/fém kötések erősségére

A vizsgálatokhoz 1 mm vastag AlMg4,5Mn0,4 típusú alumíniumlemezről átlapoló próbatesteket, lefejtő szilárdság méréséhez pedig 12 mm vastag S 235 típusú acéllemezeket használtak. A poliamidból (PA 66, márkaneve Ultramid A3K) fröccsöntéssel 84x25x4 mm-s lemezeket készítettek. A felület tisztán tartása érdekében nem alkalmaztak formaleválasztót. A PA lemezek fröccsöntés után szárazak, de fokozatosan légnedvességet vesznek fel, és az optimális szívósság és méretállandóság 1,5–3 % (m/m) víztartalomnál alakul ki. A folyamat felgyorsítása érdekében a fröccsöntött lemezeket 8 órán át 80 °C-os desztillált vizes fürdőben kondicionálták (átlagos vízfelvétel kb. 2,9%). A mechanikai tulajdonságok kondicionálás hatására bekövetkező változását az 1. táblázat, a ragasztási kísérletekben felhasznált ragasztókat a 2. táblázat mutatja.

1. táblázat

Egy poliamid 66 próbatest mechanikai jellemzőinek változása kondicionálás (8 órás, 80 °C-os desztillált vizes fürdő) hatására

Tulajdonság	Egység	Ultramid A3K	
		kondicionált	nem kondicionált
Húzómodulus ( $v = 1$ mm/min)	MPa	1294 ± 49	1403 ± 57
Feszültség a nyúláshatárnál (húzószilárdság) ( $v=50$ mm/min)	MPa	65,2 ± 2,8	73,9 ± 2,3
Nyúlás a húzószilárdságnál	%	29,04 ± 1,65	12,43 ± 7,47
Szakítószilárdság ( $v=50$ mm/min)	MPa	14,5 ± 3,5	29,3 ± 14,7
Szakadási nyúlás	%	107,64 ± 14,1	111,87 ± 19,27
Maximális alkalmazási hőmérséklet	°C	>200	
Hőtágulási együttható	1/K	7-10x10 <sup>-5</sup>	
Sűrűség	g/cm <sup>3</sup>	1,13	
Szín		tejfehér	
Nedvességtartalom	%	2,87	0

A poliamid/alumínium kötések kialakításához használt ragasztók jellemzői

Jellemző	Kétkomponensű epoxigyanták		Egykomponensű epoxigyanták	Kétkomponensű poliuretánragasztó
Gyártó	Ciba Specialty Chemicals	Permabond	Permabond	Tivoli
Kereskedelmi név	Araldite 2011	Permabond E32	ESP 109	Tivopur 1667
Rövidítés	EP1	EP2	EP3	PU
Gyanta (A komponens) jele	Araldite 2011A	A gyanta	ESP109	Tivopur 1667
Térhálósító (B komponens) jele	2011B	B térhálósító	–	Tivopur 1600/07
A/B komponens keverési aránya	110:80 (tömegrész)	1:1 (térfogatrész)	–	100:30 (tömegrész)
Feldolgozási idő (fázékidő)	30 °C-on 85 min	szobahőmérsékleten 120 min	–	szobahőmérsékleten 14 min
Feldolgozás módja	kézi	kézi	kézi	kézi
Térhálósítás körülményei	80 °C, 30 min	60 °C, 45 min	120 °C, 90 min	23 °C-on 48 h, + 100 °C-on 3 h

A fémfelületeket mechanikus tisztításnak és alkoholos ultrahangos tisztításnak vetették alá a hengerlésnél használt olaj és egyéb szennyezések eltávolítása érdekében, majd a 0,6 MPa nyomású levegő segítségével korunddal szórták őket, és ismét alkohollal tisztították, hogy a szemcsemaradékokat eltávolítsák. A PA-felületeket izopropanollal vagy etanollal zsírtalanították, majd kisnyomású, MHz frekvenciájú plazmakezelésnek vetették alá 200 W teljesítménnyel oxigén- és 100 W teljesítménnyel argonatmoszférában. A kezelési időt szisztematikusan változtatták.

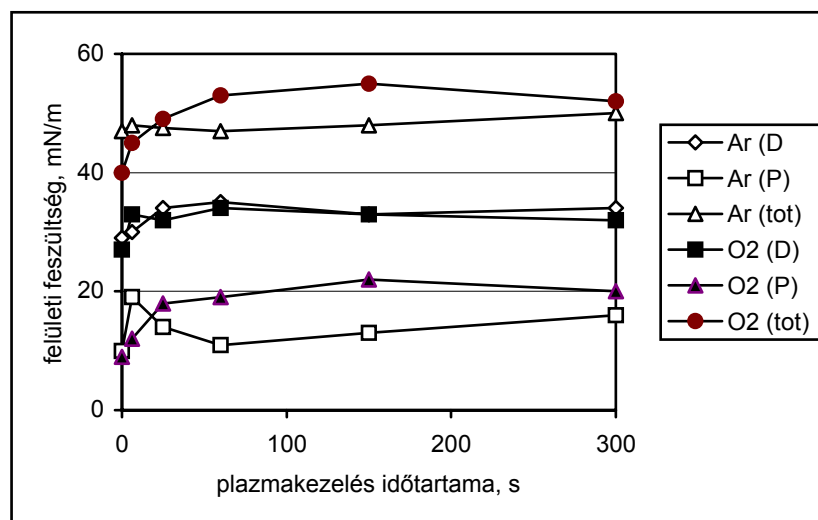
A kétkomponensű ragasztókat a poliamiddal való ragasztás előtt kézzel keverték össze és hordták fel az Al-felületre, az egykomponensű ragasztót egy adagolópisztoly segítségével vitték fel. Az egyenletes rétegvastagságot a ragasztási fugába helyezett 0,08 mm vastag drótokkal biztosították, és a ragasztóréteg végső szilárdságát légcirkulációs szárítószekrényben adott hőkezeléssel érték el. Az acéllemezzel készített lefejtési próbatestek esetében a poliamid szabad felületét érdesítették, hogy a lefejtés során meg ne csússzon a szakítógépen. A tapadási szilárdság meghatározásához egyszeresen átlapo-

ló próbatesteket használtak (DIN EN 1465 szabvány szerint), de a nagyobb szilárdságú epoxiragasztók esetében a jobb differenciálási lehetőséget biztosító lefejtési próbát alkalmazták (DIN V54461 szabvány szerint).

A felület topográfiáját pásztázó elektronmikroszkóppal, a törési felületek összetételét EDX-spektroszkópiával (energiadiszperzív mikroszondával) vizsgálták. A felületek polaritását és felületi energiáját 3-féle próbafolyadékkal (víz, 1,5-pentándiol és dijód-metán) mért kontaktszögből számolták, ami lehetővé teszi a poláris (P) és diszperzív (D) felületi energiakomponensek elkülönítését.

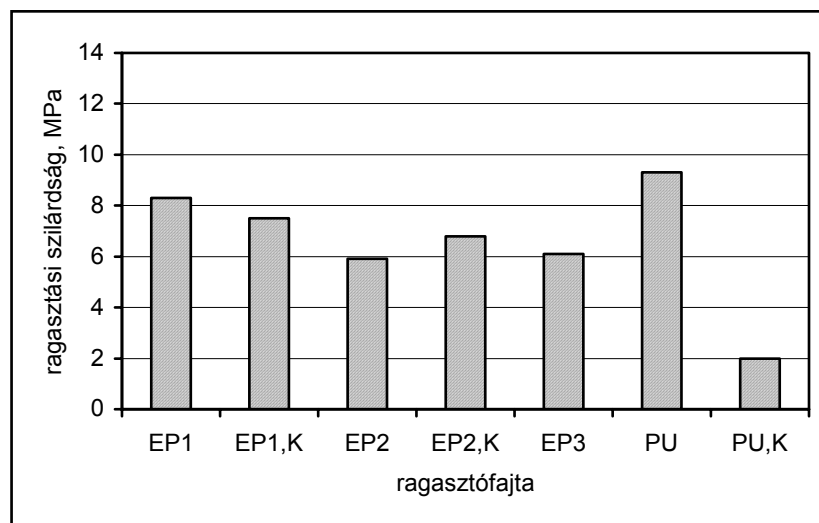
## A felületi jellemzők változása a kezelés hatására

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint a felületkezelés és a zsírtalanítás nem változtatja meg lényegesen a műanyagfelület topográfiáját, legfeljebb 10 000-szeres nagyításon látható, hogy a karcolások valamelyest leegmbölyödnek. *A felületkezelés idejének hatása is csak az oxigénplazma esetében érzékelhető, ahol hosszabb időknél valamivel erősebb marató hatás mutatható ki. A plazmakezelés hatására a műanyag legfelső, instabil rétege elillan. Az EDX analízis sem mutatott ki lényeges eltolódást a felületi kémiai összetételében, ami azonban nem csoda, hiszen az elektronsugár behatolási mélysége mintegy 10  $\mu\text{m}$ , a kémiai összetétel pedig csak a felső néhány nm vastagságban következik be. A felületváltozásra legérzékenyebb eljárás, a felületi feszültség meghatározása (1. ábra) már jobban mutatja a változásokat. A felületi feszültség, különösen az oxigénplazma hatására jelentős mértékben nő.*

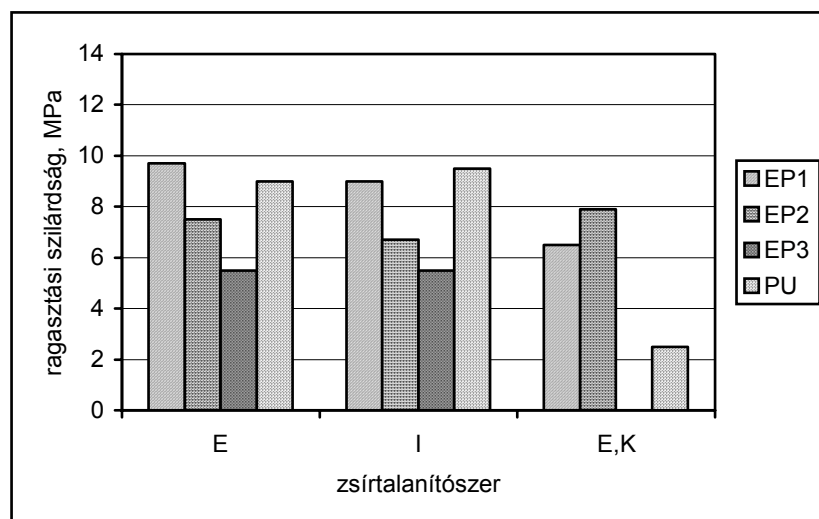


1. ábra A felületi feszültség egészének (tot), valamint poláris (P) és diszperzív (D) részének változása a kezelési idő függvényében argon- és oxigénplazma hatására

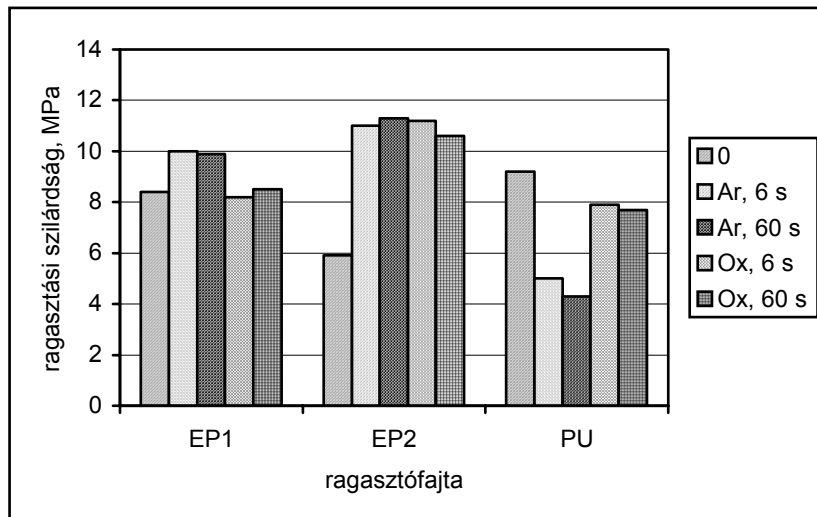
A szakítási vizsgálatok eredményeit a 2–5. ábra foglalja össze. A felületkezelés nélküli PA minták ragasztási szilárdsága erősen függ a ragasztó típusától és a nedvességtartalomtól (2. ábra). A PUR ragasztóval pl. negyedére csökken a kötési szilárdság a kondicionálás után ragasztott próbatesteken. Epoxiragasztókkal és nem kondicionált mintákon többnyire anyagában bekövetkező (kohezív) törés lép fel a műanyagban az átlapoló Al-felületek között. Az EP2 és EP3 ragasztóval bizonyos mértékű felületelválásos (adhezív) törést is észleltek. A kondicionált mintákon viszont az EP1 és EP2 is adhezív törést mutat. PUR ragasztóval minden esetben kohezív jellegű volt a törés, amely azonban nem a poliamidban, hanem a ragasztórétegben alakult ki.



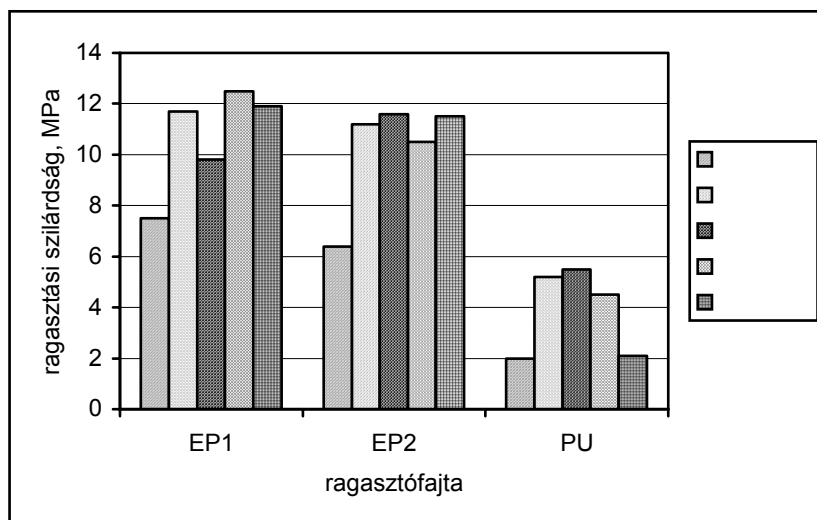
2. ábra Szállított állapotban, kezelés nélkül ragasztott próbatesteken mért ragasztási szilárdság (K = kondicionálás után)



3. ábra Csak zsírtalanítás után ragasztott próbatesteken mért ragasztási szilárdság (E = etanol, I = izopropanol, K = kondicionálás után)



4. ábra Plazmakezelés nélkül (0) és 6 vagy 60 másodpercig argon- (Ar), ill. oxigénplazmával (Ox) kezelt, majd ragasztott kondicionálatlan próbatesteken mért ragasztási szilárdság

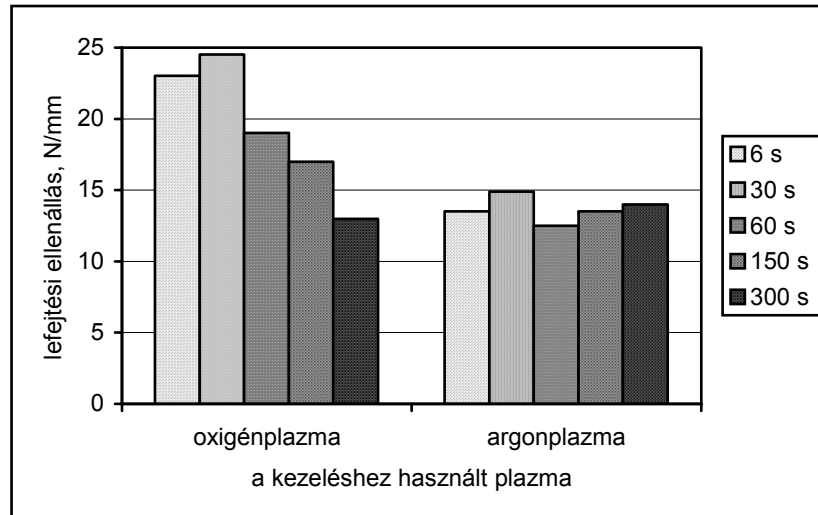


5. ábra Plazmakezelés nélkül (0) és 6 vagy 60 másodpercig argon- (Ar), ill. oxigénplazmával (Ox) kezelt, majd ragasztott kondicionált próbatesteken mért ragasztási szilárdság

Az alkoholos felülettisztítás csak kismértékű javulást vagy néhány esetben romlást is okozott az adhézióban (3. ábra).

A plazmakezelés hatása erősen függ az alkalmazott ragasztótól és a kondicionálástól (4. és 5. ábra). Az epoxigyantákkal és kondicionálatlan PA próbatestekkel a plazmakezelés általában kisebb-nagyobb javulást eredmé-

nyez, a két plazmafajta között nincs túl nagy különbség, sőt az oxigénplazmás kezelés bizonyos variációkban rosszabb hatású, mint az argon. A poliuretán-ragasztóval a kondicionálatlan mintákon kimondottan romlik a tapadás. A kondicionált mintákon egyöntetűbb a kép: itt a plazmakezelt minták szinte mindig jobbak a kezeletleneknél, de a PUR itt is másképp viselkedik, mint az EP ragasztók.



6. ábra Különböző időtartamú plazmakezelés után EP1 ragasztóval ragasztott próbatestenek mért lefejtési ellenállások (plazmakezelés nélküli kezeletlen próbatesten 2,5 N/mm, etanollal zsírtalanított próbatesten 12 N/mm értéket mértek)

A lefejtési vizsgálatok érzékenyebben mutatják a kezelési idő hatását. A kezeletlen és kondicionálatlan minták EP1 és EP2 ragasztókkal adhezív elválást mutatnak lefejtéskor, a PUR ragasztóval viszont elég nagy (16 N/mm) lefejtési ellenállást mértek, kohezív töréssel a ragasztórétegben. Az alkoholos zsírtalanítás az EP ragasztókkal jelentős javulást, a PUR ragasztóval viszont romlást okoz. Az EP1 ragasztónál az oxigénplazmás kezelésnek pozitív hatása van, de csak egy bizonyos kezelési időig. Utána csökken a lefejtési szilárdság és nő az értékek szórása. Itt az argonplazmás kezelés minimális javulást okoz a zsírtalanított mintához képest (6. ábra). Az EP2 ragasztó mindkét gázplazmás kezelés hatására javult az eredeti állapothoz (3 N/mm lefejtési ellenállás) képest, és még a zsírtalanított mintához (10 N/mm) képest is. Oxigénplazmával a 6 s-ig kezelt próbatesten 13 N/mm, a 30, 60, 150, ill. 300 s-ig kezelt próbatesteken 15 N/mm közötti értékeket mértek. Az argonplazmás kezelés hatásidejének befolyása nem egyértelmű: 6 s után 14, 30 s után 17,5, 60 s után 12, 150 s után 16, 300 s után 20 N/mm-es lefejtési ellenállást eredményezett. A PUR-ral ragasztott mintáknál az argonplazmás kezelés alig okoz

változást a kezeletlen mintákhoz képest, de valamelyes javulást jelent a zsírtalanított mintákhoz képest. Az oxigénplazmás kezelés csak a leghosszabb kezelési idővel javította a tapadást a kezeletlen állapothoz képest, de valamennyi plazmával kezelt próbatesten nagyobb lefejtési ellenállást mértek, mint a csak zsírtalanított mintán.

*Az adatokból látható, hogy mint minden adhéziós problémánál, a ragasztandó felület állapotától (zsírmentesítésétől, kezelésétől, kondicionálástól) és az alkalmazott ragasztó típusától is erősen függ a kialakuló adhézió, és nehéz könnyen általánosítható összefüggést találni.*

**Dr. Bánhegyi György**

Kern GmbH: Tipps zum Kunststoff-Verkleben. = [www.kern-gmbh.de/kunststoff/herstellung/halbzeuge/klebehinweise.htm](http://www.kern-gmbh.de/kunststoff/herstellung/halbzeuge/klebehinweise.htm), 2004. ápr. 29.

Mapleston, P.: Adhesive provides the tie that binds. = Modern Plastics International, 34. k. 4. sz. 2004. p. 50.

Anagreh, N.; Dorn L. stb.: Niederdruckplasmavorbehandlung von Polyamidoberflächen. = Kautschuk Gummi Kunststoffe, 56. k. 12. sz. 2003. p. 661–670.

## Röviden...

### **Bonyolult szerszámelemek kétoldali megmunkálása kiöntő-beágyazó eljárással**

A **Witte** cég (Bleckede, Németország) öntő-beágyazó eljárásával könnyen és biztonságosan be lehet fogni és meg lehet munkálni a bonyolult alakú szerszámelemek mindkét oldalát. A megmunkálandó anyagot befogják a gépbe, és szabad felületén elvégzik a szükséges műveleteket. Ezután – még befogott állapotában – alacsony, 70 °C olvadáspontú ötvözzel körülöntik a darabot, és kiöntik a benne levő üregeket (esetleg beágyazzák a teljes hozzáférhető felületet). Az ötvözet megdermedése után kellően merevvé teszi a félig megmunkált darabot, amelyet ezután kivesznek a befogásból, és megfordítva újra befogják. Elvégzik a szükséges műveleteket. A darabot ezután forró vízbe dobják, ahol az ötvözet megolvad, és a víz fenekére süllyed. Megolvasztás után ismételten felhasználható.

*(Plastverarbeiter, 54. k. 11. sz. 2003. p. 38.)*