

Műanyagfelületek kezelése plazmával vagy fluorgázzal

A műanyagok nagy része apoláris, felületüket ezért nem nedvesítik jól a festékek, gyenge szilárdságot adnak rajtuk a ragasztók. Felületkezeléssel – pl. koronakisüléssel – igyekeznek funkciós csoportokat felvinni, ezáltal a tapadást javítani. A felületkezelés újabb és hatásosabb eljárása lehet a plazmakezelés és a fluorozás, amelyeknek már gyakorlati alkalmazásai is vannak.

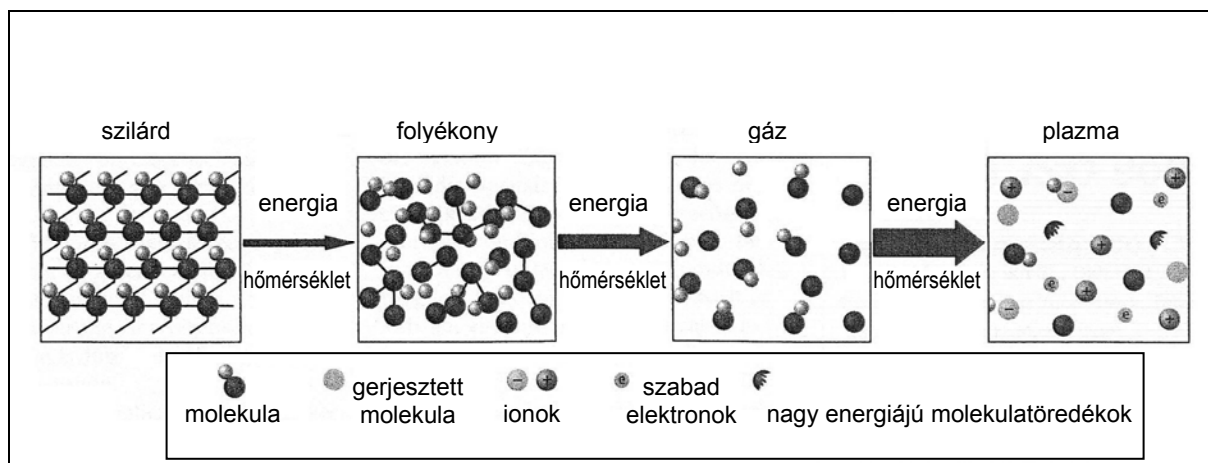
Tárgyszavak: műanyagok kikészítése; felületkezelés; plazma; plazmatechnológia; fluorozás; nedvesíthetőség; lakkozás; ragasztás; tartósság.

Számos műanyagnak apoláris a felülete, aminek következtében kicsi a felületi feszültsége. Emiatt a felület rosszul nedvesíthető, a lakkok, festékek nem terülnek el könnyen, és gyengén tapadnak. Az apoláris műanyagokat nehéz ragasztani. A felsorolt műveletek előtt ezért felületkezelést alkalmaznak, pl. koronakisülést vagy alapozót, amivel funkciós csoportokat visznek a felületre és ezzel megnövelik a felületi feszültséget vagy akár kémiai reakciókat is lehetővé tesznek. Folyamatosan keresik azokat az új eljárásokat, amelyek gazdaságosak és tartós hatást eredményeznek. Ilyen lehet a plazmakezelés és a fluorgázzal végzett felületmódosítás.

Felületmódosítás plazmával

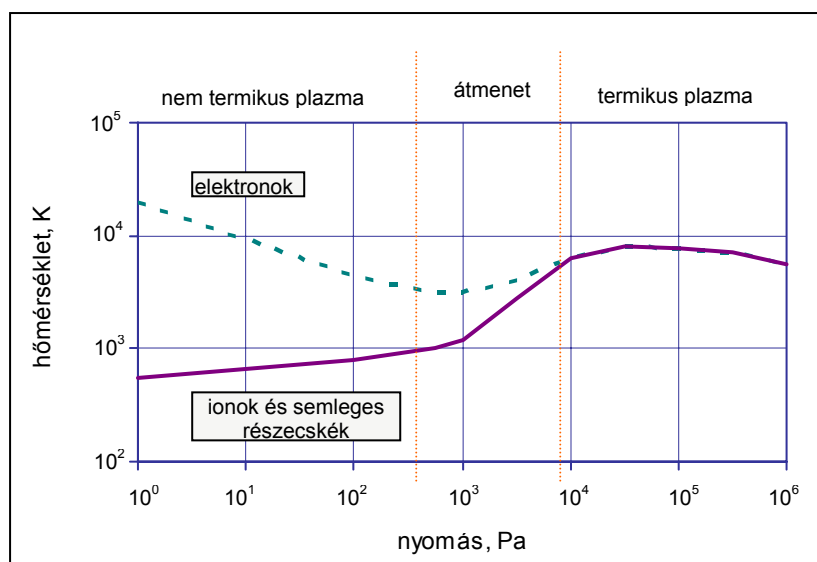
Mi az a plazma?

A plazma az anyagok magas energiaszintű, instabil formája, amelyet szokás „*negyedik halmazállapot*”-nak is nevezni. Szilárd állapotban az anyagot alkotó molekulák rendezetten és helyhez kötötten találhatók. Energiaközlés (általában hőenergia) hatására az anyagok többsége megolvad, folyékony állapotban a molekulák rendezettsége megszűnik, a molekulák közötti összetartó erő meggyengül, a molekulák mozgékony-sága növekszik. További energiafelvétel hatására megszűnik az összetartó erő, létrejön a gázállapot. Ha a gázt nagyon magas hőmérsékletre (néhány ezer K fokra) hevítik, esetleg elektromos kisüléssel vagy elektromágneses sugárzással közölnek vele további energiát, létrejön a plazma, amelyben már instabil gerjesztett molekulák, elektronhéjukat elhagyó szabad elektronok, ionok, molekulatöredékek (fragmentumok) találhatók (1. ábra). A plazma tulajdonságait alapvetően a villamos töltést hordozó részecskék jelenléte határozza meg.



1. ábra Az anyagok energiaközlés hatására bekövetkező állapotváltozásai

Az elektronhéjból kiszakadó könnyű, szabad elektron a plazmában rugalmatlanul ütközik a plazmában található jóval nagyobb tömegű részecskékkel, és azoknak energiát ad át. Ha ez az átadott energia csekély mértékű, a nagy tömegű részecskék (ionok, molekulák, molekulatöredékek, semleges részecskék) nem melegsznek fel, és a plazmában egyidejűleg lesz jelen a nagy energiájú, „forró” *elektrongáz* és a nehéz részecskékből álló „hideg” *plazma*. Ilyen – termodinamikailag instabil – állapot lép fel a kis nyomású plazmában, amelyben az elektronok energiájukat nagyfrekvenciás elektromágneses sugárzásból nyerték. A 2. ábrán látható egy plazma könnyű és nehéz részecskéinek hőmérséklet-eloszlása a nyomás függvényében.



2. ábra
A könnyű és nehéz részecskék hőmérséklet-eloszlása a plazmában a nyomás függvényében

Ahhoz, hogy atmoszferyomáson „hideg” plazmát kapjanak, gondoskodni kell arról, hogy az elektronok és a nehéz részecskék között ne alakuljon ki egyensúlyi álla-

pot. Ennek érdekében korlátozni kell a gerjesztett elektronok energiaátadását a nehéz részecskék számára, amit az energiabevitel módjával (frekvencia, pulzálás) vagy az elektródok elhelyezésével (pl. dielektromos gát beépítésével) lehet elérni. További lehetőség a gázáram nagy sebessége vagy a plazma (az elektródok) erőteljes hűtése.

A hideg plazma előnye elsősorban az, hogy az elektronok magas (több tízezer K) hőmérsékletén egyrészt olyan kémiai reakciók zajlanak le, amelyek csak ilyen körülmények között mennek végbe, másrészt viszont *maga a plazma szobahőmérsékletű marad*. Ez az alapfeltétele annak, hogy a hőre érzékeny műanyagfelületeket plazmával kezelni lehessen vagy bevonatot lehessen felvinni rájuk.

A plazmák tulajdonságait elsősorban az elemi részecskék sűrűségével (n : a semleges részecskék, n_e : az elektronok, n_i : az ionok sűrűsége) és a háromféle részecskék közötti energiaeloszlással [$f(E)$] lehet leírni. Jellemző ezeken kívül a plazmában jelen lévő kémiaileg aktív vegyületek száma és fajtája.

Felületkezelés plazmával

Plazmás felületkezelésről akkor beszélnek, ha a plazmaállapotban lévő gáz nem képez bevonatot a felületen. Ehhez legtöbbször levegőt (atmoszférikus plazmákban), oxigént (O_2), nitrogént (N_2) vagy argont (Ar) használnak. A gázba betáplált energia hatására a gáztatomok gerjednek, szabad elektronok, gyökök, ionok képződnek, amelyek a kezelendő felületbe csapódnak és ott fizikai változásokat (pl. a felületi érdesség megváltozását) és kémiai változásokat (pl. térhálósodást vagy funkciós csoportokat) hoznak létre. A becsapódások mellett a plazmában fellépő UV-sugárzás is hat a felületre. A felület és a plazma tulajdonságaitól függően a felületen kisebb-nagyobb mértékű marási folyamat játszódik le, a felületből atomok és molekulák szakadnak ki és a plazmába kerülnek, ahonnan újra kiülepedhetnek a felületen, gyakran már polimerizált formában.

Az alkalmazott gáztól függően különféle funkciós csoportok képződhetnek a felületen. Ar-t többnyire felületi megmunkáláshoz (durvításhoz, térhálósításhoz) alkalmaznak. O_2 -vel és N_2 -vel új kémiai csoportok is megjelennek (1. táblázat).

1. táblázat

Különböző gázokkal plazmakezelés során létrehozható funkciós csoportok

Gáz	Funkciós csoport
Ar	oxid
O_2	karbonil, karboxil, észter, éter, hidroxil, peroxid
N_2 , NH_3	amin, nitro(zó)kötés, nitril
H_2O	hidroxil, aldehid

A plazmakezelés célja lehet a felület nedvesíthetőségének vagy adhéziós tulajdonságainak optimalizálása. Ilyenkor jó hatású lehet a felületi réteg térhálósítása, a gyengén kötődő kis molekulatömegű vegyületek eltávolítása vagy a felület aktiválása pl. hidrofíli funkció csoportok ráépülése révén.

A plazmakezelés hatásának időtartama korlátozott, *a funkcionalizálás tartóssága erősen függ magától a felülettől és a kezelés módjától* – a hatás élettartama néhány perc és néhány hónap között változhat. A rövid ideig tartó hatás is elegendő olyankor, ha a gyártási folyamatban azonnal elvégzik a következő munkafolyamatot, pl. plazmakezelés után azonnal lakkozzák a gépkocsi ütközőjét vagy nyomtatják a csomagolóeszköz fedelét.

Bevonatkészítés plazma segítségével

Ha a plazmaállapotban lévő gázban polimerizációra képes monomermolekulák vannak, a felületkezelésnél felsorolt jelenségek mellett polimerizáció is végbemegy, és a polimer bevonatként ráépül a műanyagfelületre. Üvegszerűen átlátszó bevonatot lehet felvinni szerves szilikonvegyülettel, pl. plazmaállapotú hexametil-disziloxánnal (HMDSO), szerves bevonatot acetilénnel (C_2H_2), hidrofób réteget fluor-szénhidrogénnel, pl. difluor-etilénnel ($C_2H_2F_2$). Ezeket a nagyon reaktív gázokat nem önmagukban, hanem más gázzal, pl. argonnal, oxigénnel vagy nitrogénnel keverve alkalmazzák.

A plazma szabad elektronjai a monomermolekulákkal ütközve szabad gyököket és molekulatöredékeket hoznak létre, amelyek még a gázfázisban rövid molekulaláncozat (oligomereket) alkotnak és a felületen kondenzálódnak. Itt folytatódik a polimerizáció, amely szinte mindig térhálósodással is jár. A réteg molekulaszervezete erősen eltér a szokásos polimerizációs eljárásban előállított polimerektől, csak ritkán ismerhető fel benne az eredeti monomermolekula. Ehhez a molekulatöredékek beépülése mellett az is hozzájárul, hogy a már lerakódott rétegből a becsapódó részecskék újabb részecskéket marnak ki, ezek visszakerülnek a plazmába, majd ismét beépülnek a bevonatba. Az ütközések és a plazma UV-sugárzása termikusan is terheli a bevonatot, amelyben ennek hatására *háromdimenziós térhálós szerkezet* alakul ki.

Ennek a bonyolult folyamatnak az eredményeképpen kialakult bevonatnak egészen más tulajdonságai vannak, mint a szokásos eljárásokkal előállított műanyagoknak. *Rendszerint nagyobb a sűrűségük, a térhálósági fokuk és amorf a szerkezetük. A rétegek sokféle tulajdonságot kölcsönözhetnek a műanyagfelületnek, amely ilyen módon hidrofóbbá, hidrofíllé, karcállóvá, kopásállóvá, kevésbé áteresztővé, oldószerállóvá, kémiaiilag aktívvá tehető.* Más bevonatkészítési eljárásokkal ellentétben a plazmapolimerizáció előnye, hogy az egyes funkció rétegek lépésenként, egymás után vihetők fel. Az átmenetek lehetnek ugrásszerűek vagy folyamatosak. A rétegek sorrendjének tetszőleges megválasztása révén azok egymáshoz tapadása is optimalizálható. Egy karcálló bevonat felépíthető több rétegből úgy, hogy a legfelső réteg legyen a legkeményebb, alatta viszont fokozatosan lágyabb rétegek vannak, amelyek levezetik a feszültségcsúcsokat.

Gyakorlati szempontok

A plazmát előállító berendezések különböző elvek alapján működnek. Az alapvető különbség mellett (atmoszférikus vagy kis nyomású plazma) eltérő lehet az energia-bevitel módja (elektródok elhelyezése, frekvencia) vagy a plazma és a kezelendő anyag egymáshoz viszonyított helyzete. Vannak extrudált profilok vagy fóliaszerű termékek, ömlesztett áru, bonyolult formájú és nagyméretű formadarabok, ill. üreges testek kezelésére alkalmas plazmás eszközök. Ma már a tömegáru plazmás kezelése vagy bevonása is gazdaságos lehet kisnyomású vagy atmoszférikus eljárással is, ha elég nagyok a tételek; és a plazmás kezelés már meglévő gyártósorokba is beilleszthető.

A plazma tulajdonságait természetesen erősen befolyásolja az alkalmazott gáz, és ettől függ, hogy milyen funkciós csoportok alakulnak ki a kezelt műanyagfelületen. Az eredmény (a kezelt felület tulajdonságai) azonban számos más tényezőtől is függ, amelyeket három fő csoportba lehet sorolni: *gyártási paraméterek* (a reaktor formája és méretei, a kezelendő műanyag elhelyezése, a gáz minősége és bevezetésének módja, az energiabetáplálás, az amplitúdómoduláció, a frekvencia, az időtartam, a teljesítmény, a nyomás, az anyagáram), *a kezelendő anyag tulajdonságai* (méret, forma, polaritás, kristályosság, orientáció, töltőanyag-tartalom, felületi érdesség) és *a plazmakezelés jellemzői* [a plazma tulajdonságai: n_e , $f(E)$; a kezelendő felület hőmérséklete, feszültsége; a plazma és a felület közötti kölcsönhatás].

Egy új feladat megoldásakor általában ismerik a kezelendő műanyag tárgy méreteit, formáját és anyagát. Ehhez kell a megfelelő berendezést kiválasztani. Legfontosabb adatok a reaktorgeometria, az energiabevitel, a frekvencia és a kezelendő tárgy plazmasugárhoz viszonyított helyzete. A kívánt felületi tulajdonságok eléréséhez ki kell választani legalább egy alkalmas gázfajtát és a variálható gyártási paraméterek [ilyenek a teljesítmény, a nyomás (csak kisnyomású berendezéseknél), a gáz anyagárama, a kezelendő felület pozíciója, a gyártási sebesség (fóliagyártáskor)] segítségével be kell állítani a plazmakezelés folyamatát, amelyet kísérleti gyártás közben optimalizálnak. A plazmás kezelés révén módosított vagy bevonattal ellátott felület tulajdonságainak funkcionális vizsgálata mellett célszerű felületi elektronspektroszkópiás (ESCA) vagy Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiás (FTIR) kémiai elemzést, továbbá rászter-elektronmikroszkópiás (REM) és rászter-erőmikroszkópiás (RKM) vizsgálatokat is végezni.

Néhány példa a plazmatechnológia alkalmazására a műanyagok felületmódosításában

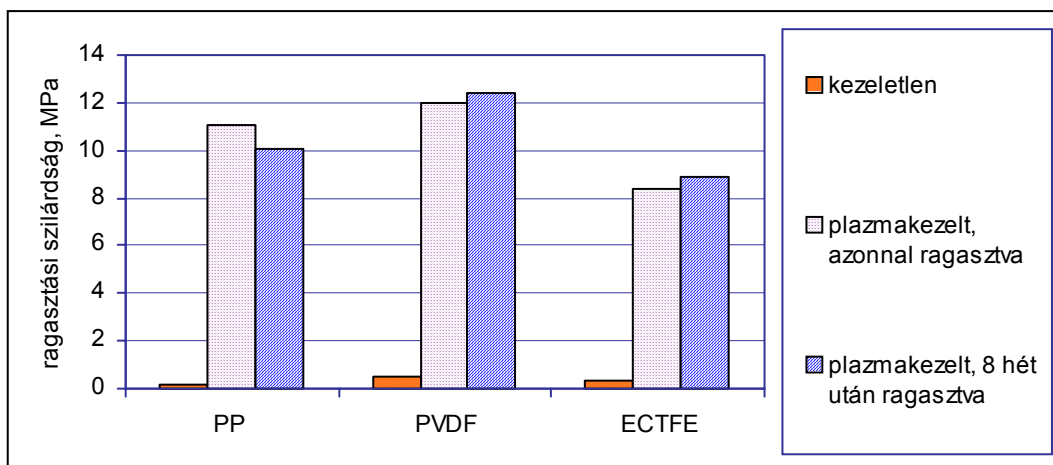
Az **Exatec LLC** (Michigan, USA) plazmapolimerizációval karcálló réteget visz fel polikarbonátlemezekre, amelyekből gépkocsikba ablakokat készítenek. A **Sidel S.A.S** cég (Le Havre, Franciaország) PET palackok áteresztőképességének szabályozására használja a németországi **Műanyag-feldolgozó Intézetben (IKV, Aachen)** kifejlesztett eljárást. A plazmapolimerizációval felvitt bevonat megakadályozza az oxigén behatolását és a szén-dioxid kiszökését a palackból, ezáltal meghosszabbodik a sörök és a szénsavas üdítőitalok eltarthatósága.

Japán kutatók polietilénfóliát kezeltek NH₃- és N₂-plazmával, majd vizsgálták a fóliák CO₂-, N₂- és O₂-áteresztését. A CO₂ áteresztése jóval erősebben nőtt, mint a N₂-é, ami lehetővé teszi a szén-dioxid elkülönítését a nitrogéntől.

Egy németországi cég, a **Plasmatrete** (Steinhagen), *Openair-Plasma* elnevezéssel szabadalmaztatott egy ipari eljárást, amelyben fűvókákon keresztül fűjják rá a plazmát a kezelendő felületre. *Állításuk szerint ez a világon az első olyan berendezés, amelyből a plazma a szabad levegőn fejt ki hatását.* Egy-egy fűvóka hatótávolsága 40 mm, hatószélessége 25 mm, de a fűvókák sorba rendezve vagy egy hengerfelület görbületét követve ipari méretű felület kezelésére is alkalmasak. A fűvókákon keresztül levegőt vagy más gázt is tudnak a felületre juttatni. A plazmaforrás formájától és a betáplált energiától függően a fűvókákból kilépő gáz hőmérséklete 300-1500 °C lehet, de a nagy munkasebesség következtében a kezelt műanyagok felülete legfeljebb 20 °C-szal emelkedik.

A plazmafűvás alkalmas a felületi szennyezések (formaleválasztó szer, adalékok) eltávolítására, a felület aktiválására (funkciós csoportok felvitelére, pl. nagyobb ragasztási szilárdság elérésére), de plazmapolimer réteg is kialakítható vele. A rosszul ragasztható apoláris műanyagok (pl. a polipropilén vagy a fluorpolimerek) ragasztási szilárdsága akár 50-szeresére nőhet. A felületkezelés hatása tartós, 8 hetes tárolás után a ragasztási szilárdság alig változott, esetenként még kicsit nagyobb is volt (3. ábra). Ilyen fűvókákkal vittek fel nedvességet kizáró plazmapolimer réteget nyers CD-lemezekre, ami által polikarbonátból ugyanolyan jó minőségű korongokat készíthettek, mint a sokkal drágább cikloolefinből.

A képzésért és kutatásért felelős német szövetségi minisztérium (**BMBF, Bundesministerium für Bildung und Forschung**) „*Kutatás a hónap gyártásáért*” nevű keretprogramján belül indította el a műanyagok plazmakezelésével foglalkozó kutató-fejlesztő munkát (*Kufoplas; Kunststofffolien-Plasmabehandlung*). A kutatócsoport feladata az volt, hogy *megvizsgálja a két irányban nyújtott BOPP fóliák aktiválásának lehetőségét az atmoszféranyomású plazmával.* Olyan eljárást kellett kifejleszteniük, amelyben nem romlik a fólia hegeszthetősége, a gyártási sebesség legalább 200 m/min, a fóliaszélesség akár 10 m is lehet, az egyoldali kezelés elegendő, a felületi feszültség a kezelést követően legalább 50 mN/m és hat hónapi tárolás után sem kevesebb 36 mN/m-nél. A munkacsoportban a **Plasmatrete** cég szolgáltatta a berendezést, a **Treofan Germany GmbH** a fóliát, a vizsgálatokat pedig a **Fraunhofer Intézetek** közé tartozó brémai gyártástechnikai és alkalmazott anyagkutató intézet (**IFAM, Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung**) végezte. Először azt tisztázták, hogy a legjobb hatásfokkal a második (keresztirányú) nyújtás után lehet alkalmazni a plazmakezelést, de a fólia második nyújtása utáni megnövekedett felület és az ehhez szükséges berendezés nagy mérete miatt megvalósították az első (hosszirányú) nyújtás utáni felületkezelést is. A kezelés nyomán 72 mN/m felületi feszültséget is mértek, a funkciós csoportok között karbonil-, karboxil-, éter- és hidroxilcsoportot mutattak ki, de találtak nitrogént és oxigént tartalmazó különböző csoportokat is. Az eljárás ipari megvalósítása folyamatban van.



3. ábra Polipropilén, poli(vinilidén-fluorid) és etilén/klór-trifluor-etilén kopolimer (ECTFE) próbatesten mérte ragasztási szilárdság. (Ragasztás kezeletlen, plazmakezelés után azonnal vagy plazmakezelés után 8 hétig 60 °C-on 50% relatív nedvességű térben tárolt, átlapolt próbatestekkel. Ragasztó: kétkomponenses epoxigyanta. Térhálósítás: 80 °C, 2 h.)

Felületkezelés fluorgázzal

A fluorgáz felületkezelés szakaszos eljárás, amelyben a kezelendő darabokat a fűtött és vákuum alá helyezett reakciókamrába helyezik, majd fluorgáz és nitrogéngáz keverékével árasztják el a kamrát. A rendkívül elektronegatív fluoratomok elfoglalják a főlánc hidrogénatomjainak helyét, sőt, az 1 mbar nyomás mellett még jelen lévő oxigénatomok is beépülnek a láncba. Jelenlétük elektronspektroszkópiával jól kimutatható. Az így képződő poláros csoportok hidrofíllé teszik a felületet és megnövelik a felületi feszültséget (2. táblázat). *A jó nedvesíthetőség feltétele, hogy a felület felületi feszültsége nagyobb legyen, mint a felvitt folyékony anyagé.* A legtöbb lakk vagy ragasztó felületi feszültsége 45–50 mN/m körül van. A fluorozott felületeké ezt az értéket biztonságosan meghaladja. A fluorozás után mért felületi feszültség 12 hónapos tárolás után sem csökkent.

A fluorozott felületek ragasztási szilárdsága

Különböző műanyagokból készített piskóta alakú próbatesteket fluorozás nélkül és fluorozás után 10 mm-es átlapolással epoxigyantával ragasztottak össze. A DIN 53283 szabvány szerinti húzó-nyíró vizsgálatban a 4. ábrán látható értékeket kapták. A fluorozás után 1, 6 vagy 12 hónapi tárolás után összeragasztott próbatesteken hasonló értékeket mértek. A kisebb eltérések a természetes szóráson belül vannak, amelyeket a ragasztáskor az éleknél kitüremkedő ragasztó okoz. A kezelés hatásának tartósága annak köszönhető, hogy egyrészt a fluorozás stabil kovalens kötések képez,

másrészt míg a más típusú felületkezeléseknél a behatolási mélység csak néhány nm, a fluorozásnál eléri a 2–5 µm-t, és ez megnehezíti a felület visszarendeződését.

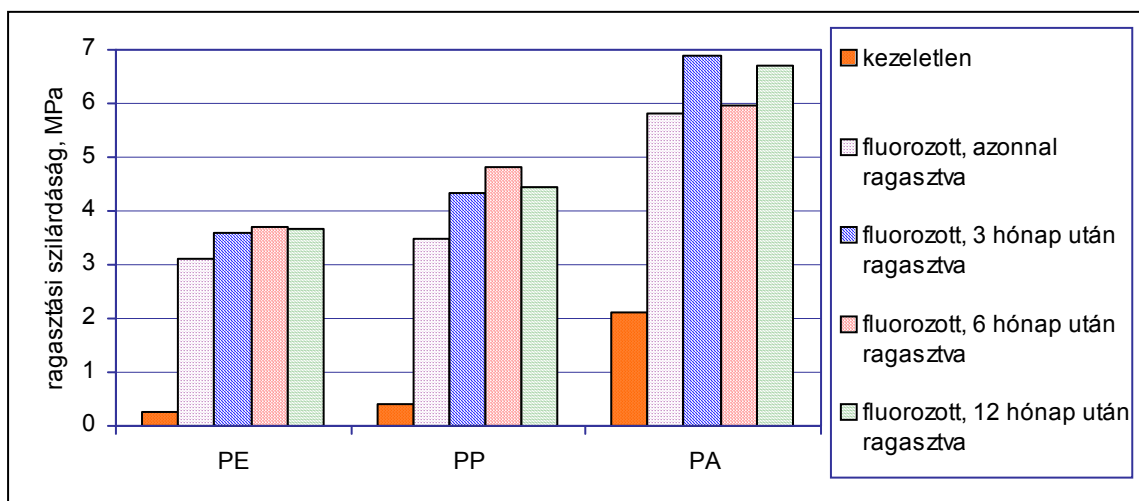
2. táblázat

Különböző műanyagok felületi feszültsége (mN/m) fluorozás előtt és után

Műanyagfajta	Kezeletlen	Fluorozás után
PE	32	68
PP	30	65
POM	40	72
PA	35	64
PBT	35	70
PET	35	72
TPE-E	34	66
EPDM	40	62

Lakkok tapadása

Polietilén és poli(oxi-metilén) (POM) próbatesteket szórtak be vizes bázisú lakkal mindenféle alapozást mellőzve. A lakk tapadását DIN EN ISO 2409 szabvány szerinti rácsvágással és a DIN EN ISO 4624 szabvány szerinti lefejtési ellenállással mérték. Rácsvágáskor a műanyagfelületről a lakk teljesen lepergett, a fluorozott próbatesteken csak a vágási vonalakon tűnt el. A lefejtési ellenállás a polietilénfelületen a fluorozás hatására 0,35 MPa-ról 3,5 MPa-ra, a POM felületen 0,6 MPa-ról 4,4 MPa-ra nőtt.



4. ábra Polietilén, polipropilén és poliamid próbatesteken mért ragasztási szilárdság. (Ragasztás kezeletlen állapotban és fluorozás után azonnal, ill. 1, 6 és 12 hónapos tárolás után. Ragasztó: kétkomponenses epoxigyanta. Térhálósítás: 100 °C, 60 min.)

Alkalmazási példák

A „szemkihúzó ceruzá”-nak nevezett kozmetikai eszközt korábban PVC-ből készítették. Miután a fluorozás révén nyomtathatóvá tették a poliolefint, és arra is tetszős mintázatot tudtak felvinni, áttértek ennek a környezetbarát műanyagnak a használatára.

A repülőgépek utasterét általában sztirolkopolimerekből vagy például polikarbonát/ABS keverékből alakítják ki, mert ezeknek a műanyagoknak a felülete könnyen nemesíthető. A fluorozás azonban lehetővé teszi a PP kopolimerek és a PP/EPDM keverékek alapozás nélküli lakkozását, ezáltal ezeknek az olcsóbb polimereknek az alkalmazását is.

PE vagy PP-re mint hordozóra fluorozás után könnyű felvinni pelyhesítő vagy bőrrhatást keltő anyagokat. A puha tapintású szerszámnyelek az eddigi lágy PVC helyett PP/EPDM keverékből is készülhetnek, mivel a fluorozás utáni díszítés vagy felirat nem kopik le róluk.

Összeállította: Pál Károlyné

Buske, Ch.; Knospe, A.: Plasmaprozesse In-Line. = Kunststoffe, 95. k. 11. sz. 2005. p. 82–86.
Schmachtenberg, E.: Kunststoffoberflächen funktionalisieren. = Kunststoffe, 96. k. 1. sz. 2006. p. 50–54.

Nakata, M.; Kumazawa, H.: Gas permeability and permselectivity of plasma-treated polyethylene membranes. = Journal of Applied Polymer Science, 101. k. 1. sz. 2006. júl. p. 383–387.

Zeiler, Th.; Achereiner, F.: Haftungsprobleme lösen. = Kunststoffe, 97. k. 7. sz. 2007. p. 30–32.