

Műanyagok felületének kezelése plazmával

A műanyagok felületének kezelését több technológia – pl. a lakkozás, ragasztás – igényli a tapadás növelése céljából. A felületi energia növelésére az egyik legkorszerűbb eljárás a plazmakezelés, amely a környezetvédelem szempontjából is kiállja a próbát. Az alábbiakban a plazmakezelés technológiájának ismertetésén túlmenően alkalmazási példákon keresztül mutatjuk be az eljárás előnyeit.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; plazmakezelés; tapadás; lakkozás; ragasztás; műszaki műanyagok; könnyűszerkezetek; autóipar.

A természet nyomában

A források kíméletes felhasználása és az energiahatékonyság fontos stratégiák a műanyag-feldolgozásban is. Sokszor a természetből is elleshetők ilyen „megoldások”, pl. a fűszálak vagy a méhsejtek ilyen anyagtakarékos, mégis szilárd struktúrákat mutatnak. A méhsejtszerkezeteket a műanyag-technológia (különösen a könnyűszerkezetes kompozitgyártás) már régebben alkalmazza. Ma már olyan megoldások is egyre gyakrabban fordulnak elő, ahol a méhsejtszerkezet maga is hőre lágyuló műanyagból (pl. polipropilénből) készül. Ezek előnye, hogy vízállóak, ugyanakkor elég nagy szilárdságot mutatnak a legtöbb alkalmazáshoz. Ez biztosan igaz a fajlagos (sűrűséggel osztott) értékekre, hiszen a műanyagok sűrűsége kicsi. A tömegcsökkentés a legfontosabb talán a repülőgépgyártásban, de az autóiparban is igen nagy a jelentősége, hiszen autóból többet gyártanak, mint repülőgépből. A kisebb tömeg kisebb fogyasztást, lassúbb elhasználódást és nagyobb szállítási kapacitást jelent. A hőre lágyuló műanyag elemek alkalmazásának előnye az életciklus végén, az újrahasznosításkor is jelentezik.

A plazmakezelés alapelvét is a természetből leshette el az ember, ugyanis a légköri kisülésekben is plazma képződik. Plazmafúvókák segítségével a plazma megmunkáló hatását úgy is ki lehet használni, hogy a kezelendő tárgyra nem kell feszültséget kapcsolni. A levegőplazma többféle hatással lehet a műanyagokra: oxidációs folyamatok révén aktiválja a felületet, eltávolítja a felületi töltéseket és tisztítja is a felületet, amennyiben „leégeti” róla a kismolekulás szennyeződések. Ezzel környezetkímélő alternatívát is kínál a kémiai tisztítás helyett. A felület általában nem, vagy csak lényegtelen mértékben ($T < 20\text{ °C}$) melegszik fel a kezelés alatt.

Könnyűszerkezetes PP panelek

Egy tübingi cég, a **Wihag Composites** PP szendvicspaneleket gyárt folyamatos technológiával, amelyeket speciális tartályokba és járművekbe építenek be. *MonoPan*

márkanévű, újonnan kifejlesztett paneljeik méretei elérhetik a 13,60x2,75 m-t, különböző szilárdságban készülnek és tetszés szerint lakkozhatók is. Csak polipropilénből készülnek, és tömegük töredéke a hagyományos szendvicspanelekének. A titok nyitja az, hogy a PP méhsejtszerkezetet üvegszállal erősített PP lemezekkel hegesztik össze, ami megakadályozza a delaminálódást. A teljes körű elterjedésre akkor lehet számítani, ha az új panelek a versenytársakkal azonos műszaki tulajdonságokat mutatnak, környezetbarát módon és megfelelő áron állíthatók elő. A Wihag Composites 2007-ben tervezte egy új lakkozó sor üzembe helyezését, aminek ugyancsak környezetbarát módon kell működnie. Tekintettel arra, hogy a szendvicspanelben alkalmazott mindkét műanyagkomponens apoláris, a lakkozáshoz előkezelésre van szükség. A kezdeti fázisban, annak érdekében, hogy a költségeket minél alacsonyabban tartsák, nedves kémiai előkezelést alkalmaztak. A termék alakja és a megkívánt nagy feldolgozási sebesség miatt hamarosan a *plazmafűvőkás módszer* alkalmazási lehetőségeit kezdték vizsgálni. A plazmában képződő aktív gyökök, atomok és egyéb részecskék hatására az apoláris műanyagfelület aktiválódik és reagál a levegőben levő oxigénnel, így poláris (oxigén és nitrogéntartalmú) csoportok képződnek, amelyek elősegítik a felület nedvesedését és a lakkréteg tapadását is. A módszer bevezetése mellett egy év laboratóriumi vizsgálat után döntöttek, és ennek egyik oka az volt, hogy könnyen beépíthető volt a folyamatos gyártástechnológiába.

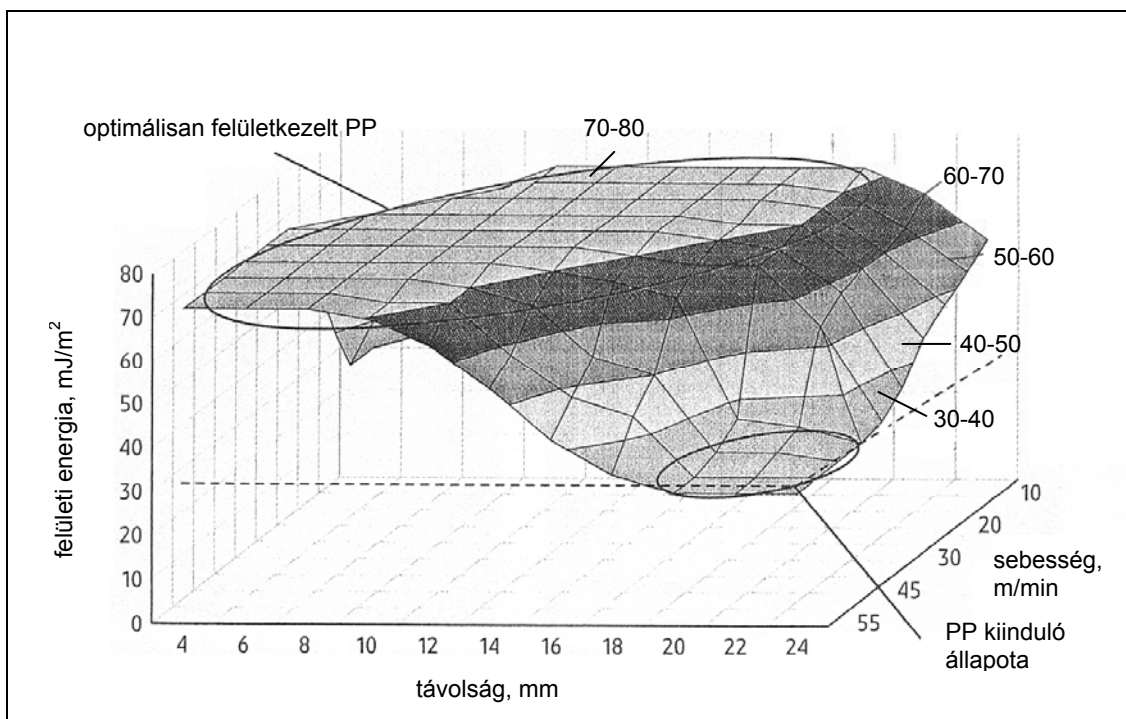
A kidolgozott megoldás

A **Plasmatreat GmbH** a megrendelő igényeire szabott megoldást fejlesztett ki, amelynek egyik eleme a forgó fűvőkák alkalmazása. A berendezés 3 m szélességben 25 m/min sebességű feldolgozást tesz lehetővé. *Az előkezelés hatékonyságának egyik legfontosabb jellemzője a felületi energia megváltozása.* A legtöbb műanyag felületi energiája viszonylag alacsony, 28–40 mJ/m². Ennek a tartománynak a felső határa az, ahonnan kezdve elfogadható tapadási értékek alakulnak ki. A plazmakezelés hatására ez az érték jelentősen növelhető, akár 72 mJ/m²-re, vagy még nagyobbra is (*1. ábra*). Ez lehetővé teszi az egyébként nehezen ragasztható felületek stabil ragasztását és az eredetileg kis polaritású felületek lakkozását is. A berendezést úgy tervezték meg, hogy a két sorban elhelyezett fűvőkák segítségével a lehető legnagyobb szélességben el lehessen végezni a kezelést. A paneleket vákuum-szállítószalag juttatja a kezelés helyére, ahol a távolságok 1 mm pontossággal beállíthatók. A rendszer automatikusan felismeri, hogy milyen széles a kezelendő panel és csak azokat a fűvőkákat kapcsolja be, amelyekre szükség van a kezeléshez. A karbantartáshoz a fűvőkásort meg lehet emelni és le lehet rögzíteni.

Nagy felületű PP méhsejtpanel tapadásának javítása

Ami a tübingi üzemben már megvalósult, az a belgiumi **Elytra** cégnél, amelyben részt vesz az **OCAS** kutatóintézet, a **Flamand Régió** és az **Arcelor-Mittal** acélipari óriás, még megvalósításra vár. A cél itt is nagy felületű PP méhsejtpanel tapadásának javítása atmoszférikus nyomású plazmakezeléssel. Azonban nem a szendvic

fedőrétegét próbálják kezelni, hanem magát a maganyagot, pontosabban azokat a keskeny műanyagfelületeket, amelyek összekötik a méhsejteket. A nagyobb felületi energia ismét a fedőréteghez való jobb tapadást szolgálja, amely ebben az esetben lehet acéllemez, önerősített polipropilén vagy üvegszállal erősített polipropilén. A vizsgálatokból kiderült, hogy a méhsejtek falának (pontosabban e falak keresztmetszeteinek) aktiválása csak a gyártósorba integrált plazmakezelő berendezéssel lehetséges. Az egyéb megoldásokat (alapozó, korona-, lángkezelés) különböző okokból ki kellett zárni: a vegyi kezelés nem túl környezetbarát, a lángkezelés PP esetében veszélyes, a koronakezelés megvalósítása bonyolult. *A választott plazmakezelési megoldás nemcsak gyorsabb a többinél, de sokkal jobb tapadást is biztosít.*



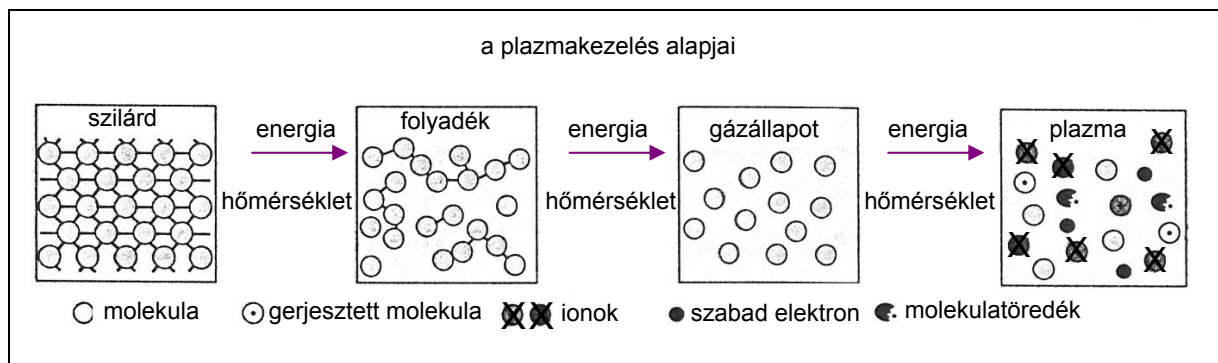
1. ábra Egy műanyagfelület felületi energiájának alakulása a plazmakezeléstől való távolság és a kezelés sebessége függvényében. A paraméterek széles tartományában elérhető, hogy a felületi energia >72 mJ/m² legyen

Gyártósorba integrált (in-line) plazmakezelési technológia

A jó tapadás és a lakkozhatóság egyre több technológiában alapkövetelmény, ahol ezt környezetbarát módon, gyorsan és megbízhatóan kell megvalósítani. Az aktiválást a hagyományos technológiákban többnyire tisztítási műveletek előzik meg. Sokféle felületkezelési eljárás létezik, amelyek mindegyikének megvannak az előnyei és hátrányai. A mechanikai felületdurvítás sok esetben nem kielégítő, mert a visszamaradó részecskék, amelyeket részecskeszórásnál alkalmaznak, akár 10% selejtet is ered-

ményezhetnek. A Plasmatreat cég által 1995 óta fejlesztett és szabadalmaztatott, légköri nyomáson működő plazmaszórás technológia sok olyan problémát kiküszöböl, amelyek más technológiáknál megvannak, és környezetbarát megoldást kínál anélkül, hogy külön előtisztítást igényelne. A fúvókában keltett villamos kisülés a rajta átáramló levegőt vagy munkagázt plazmává alakítja, és az az áramlás hatására külön feszültség alkalmazása nélkül is eljut a kezelendő felületre.

A plazmaállapot, amelyet a szilárd, folyadék és gázállapot mellett szoktak a negyedik halmazállapotnak is nevezni, szobahőmérsékleten nem stabil. A kisülés hatására a molekulák tördelődnek, atomok, gyökök és egyéb molekularészletek képződnek, amelyek elektronokat vesztenek, tehát a plazma a már említett alkatrészek mellett ionokat és szabad elektronokat is tartalmaz (2. ábra). Mindezek az alkotók meglehetősen reaktívak, és szobahőmérsékleten és légköri nyomáson vagy egymással reagálnak, rekombinálódnak, vagy a környezetben levő anyagokkal, felületekkel reagálnak. Az új technológia lehetővé teszi, hogy a korábban csak kis nyomáson kezelhető plazmát villamosan semleges sugár formájában lehet eljuttatni a megmunkálendő felületre. A módszer környezetbarát jellegét erősíti, hogy levegőn (adott esetben valamilyen egyéb gázon) és nagyfeszültségen kívül más komponenst nem igényel. A plazmasugár semlegessége megkönnyíti az alkalmazást is. A fúvókákon kiáramló gáz sebessége több 100 m/min is lehet. A plazmasugár hossza egyetlen fúvóka esetén elérheti az 50 mm-t és a 25 mm szélességet. A plazmaforrás a megrendelő kívánsága szerint kialakítható a célfelülettől 10–40 mm-re és az elmozdulás sebessége 6–600 m/min lehet. Forgó fúvókák alkalmazásával az egy fúvókára jutó megmunkálási szélesség 130 mm-t is elérhet 40 m/perc feldolgozási sebesség mellett. A nagyobb felületek megmunkálására egész fúvókasorok állnak rendelkezésre. Ezekben több plazmagenerátor is működik, amelyek nagy sebességgel forognak. *Megfelelő elrendezéssel 2000 vagy akár 3000 mm széles felületek is megmunkálhatók.*



2. ábra A plazmaállapot mint negyedik halmazállapot levezetése

A kezelés hatásai

A plazma műanyagfelületre gyakorolt hatásai a következőkben foglalhatók össze:

- aktiválás: célzott oxidációs folyamatokkal aktiválja a felületet és többszöröserre növeli a felületi energiát,
- felületi töltések semlegesítése: pongyola kifejezéssel azt lehet mondani, hogy a plazma vezető gáz, ezért ha plazmát fújnak egy sztatikusan feltöltött felületre, akkor az a föld felé levezetődik,
- tisztítás: a közel hangsebességgel a felületre fújta plazma mechanikailag is tisztítja, és hozzájárul a kismolekulás szennyeződések elbontásához és eltávolításához is fém, műanyag, kerámia és üvegfelületekről is,
- bevonó hatás: megfelelő prekursorok adagolásával nanobevonatok hozhatók létre gyártósorba integrált módon.

A semlegesítő hatás „mellékterméke”, hogy a sztatikus töltések miatt a felületre tapadó mechanikus szennyező részecskék is könnyebben eltávolíthatók. Az aktivált felületekre felhordhatók korszerű, UV-fénnyel térhálósítható és vizes bázisú lakkok, ragasztók is – még olyan esetben is, ahol a kiindulási polimer gyakorlatilag nem poláris, és ezért eddig nem, vagy nehezen volt ragasztható. A mobiltelefonok gyártásánál pl. az átlátszó polikarbonátblak oldószermentes ragasztókkal beragasztható a fedélbe. Az előkezelési és felülettisztítási műveletektől teljesen el lehet tekinteni, ami csökkenti az illékony szerves vegyületek (VOC) légkörbe kerülésének veszélyét. A felületkezelés hatása egyenletes, a paraméterek jól kontrollálhatók és dokumentálhatók, ami a minőség-ellenőrzés szempontjából fontos.

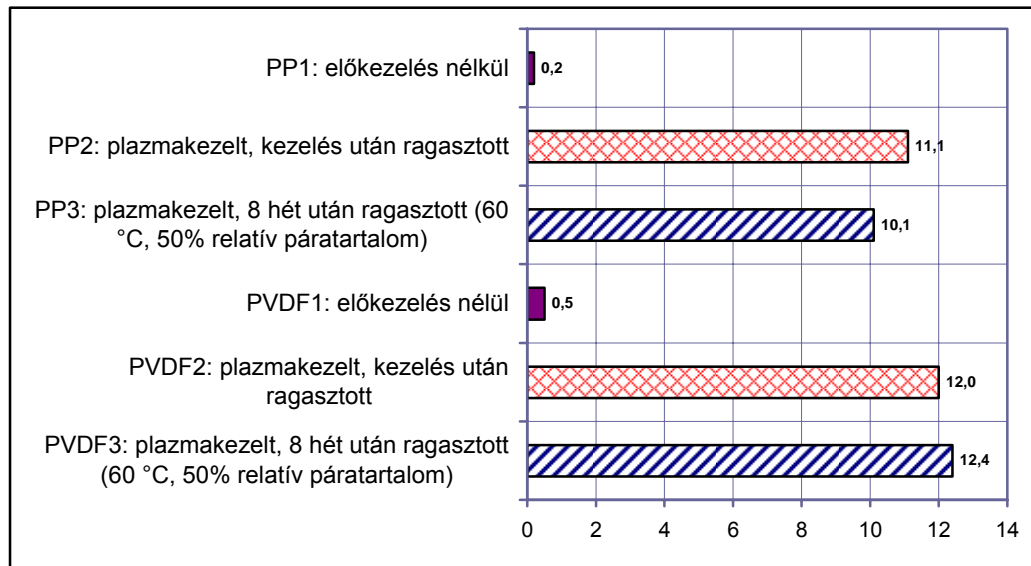
Plazmakezelés a fröccsöntésben

A plazmakezelés potenciális felhasználói lehetnek a 2K fröccsöntés, a különféle elő- és utóműveletek, mint a lakkozás, ragasztás, nyomtatás, felületi bevonás. A 2K fröccsöntés egyik tipikus területe a kemény és lágy műanyagokat kombináló termékek gyártása. *A plazmakezelés lehetővé teszi olyan műanyagok együttes fröccsöntését, amelyek normál esetben nem tapadnak egymáshoz.* A TPU-val kombinált merev/lágy fröccsöntvényeknél a drága ABS/PC ötvözet kiváltható, pl. az olcsóbb PP-vel. A plazmás tisztítás és felületkezelés a legkülönbözőbb hőre lágyuló/hőre lágyuló, hőre lágyuló/hőre keményedő és hőre lágyuló/elasztomer kombinációkban javítja a határfelületi tapadást. A javulás nem korlátozódik az egyébként inkompatibilis párok egymáshoz ragasztására, hanem javul a kezelés folyamatbiztonsága és minősége is. A 3. ábrán néhány műanyagon kezelés nélkül és kezeléssel készített ragasztott kötés nyírószilárdsága látható. A mérések a plazmakezelés stabilitását is bizonyítják.

Karosszériaelemek előkezelése

A tömegcsökkentés miatt a karosszériaelemeket egyre gyakrabban nemcsak acélból, alumíniumból vagy más fémből készítik, hanem műszaki műanyagokból is, ahol a ragasztás gyakran alkalmazott kötési módszer. SMC-ből (poliészter préskompaund) vagy PPO-ból [poli(fenilén-szulfid)] készült elemekhez a kétkomponensű poliuretánragasztó csak megfelelő előkezelés után tapad megfelelő szilárdsággal. Az SMC

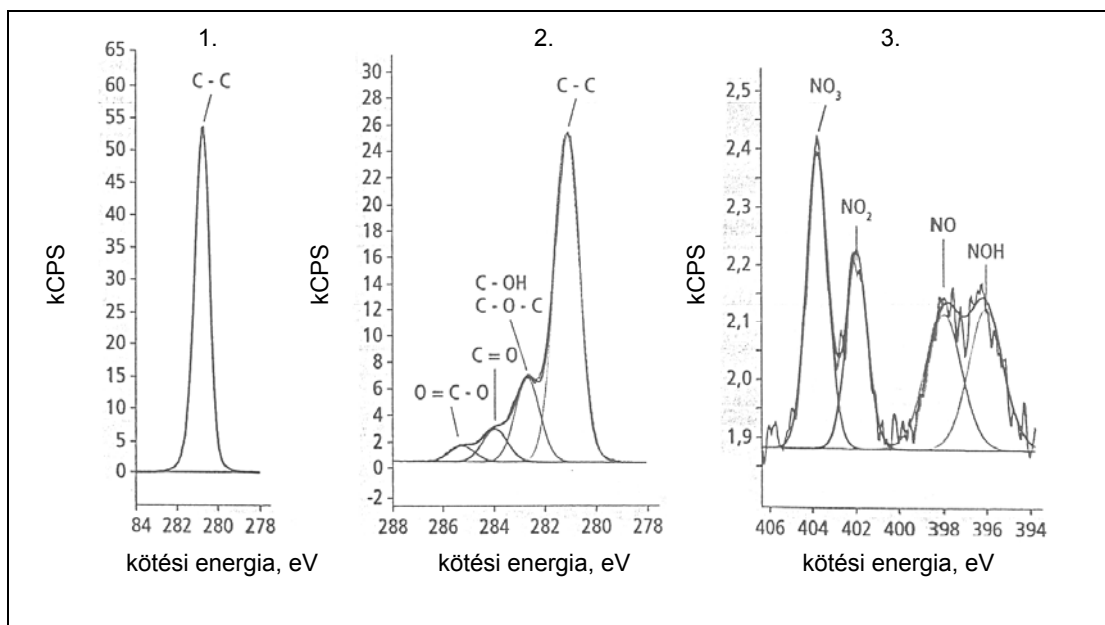
esetében használt hagyományos előkezelések (pl. dörzspapírral való felületdurvítás, acetonos lemosás) nemcsak teljesen kiválthatók a plazmakezeléssel, hanem még a kapott tapadási szilárdság is jelentősen javul. Mivel az autóipari alkalmazásokban nagyon fontos az „*A-minőségű*” felület, a plazmakezelés nemcsak a ragasztásnál, hanem a lakkozásnál is előnyösen alkalmazható, amint ezt olyan gyárak gyakorlata is bizonyítja, mint a **BMW** vagy a **Rolls Royce**.



3. ábra Különböző kezeletlen és kezelt polimerek ragasztott kötéseinek nyírószilárdsága (MPa)
PP: polipropilén; PVDF: poli(vinilidén-fluorid)

Elasztomerek ragasztása

A *Golf IV* gépkocsikban a légáramlással járó zajok csökkentésére egy utólagos TPE (hőre lágyuló elasztomer) szigetelést vezettek be, amelyet azonban kis polaritása miatt nehéz ragasztani. A hagyományos kézi alapozó felhordás a **Volkswagennél** elképzelhetetlen, mint technológia, ezért valamilyen oldószermentes technológiát kerestek. Miután különböző plazmás és koronás megoldásokat megvizsgáltak, a Plasmatreat cég plazmasugaras megoldása mellett döntöttek, elsősorban a széles feldolgozási ablak miatt. Az elasztomertömítések ragasztófelhordás előtti kezelése több technológiai lépést is kivált: az előzetes tisztítást, és a felület alapozóval végzett aktiválását. Ezzel gyorsul a feldolgozás, nem kell várni az oldószer elpárolgására és nem kell odafigyelni az alapozóréteg időfüggő reaktivitására. Arról nem is beszélve, hogy a plazmakezelés paramétereit sokkal pontosabban és reprodukálható módon beállíthatók. A 4. ábrán a plazmakezelés hatására kialakuló poláris csoportok fotoelektron (XPS) spektruma látható.



4. ábra Kezeletlen (1) és kezelt (2,3) PP felület fotoelektron (XPS) spektruma a szén (1,2) és a nitrogén (3) tartományban. Látható, hogy a kezelés során az eredeti C–C kötések mellett új kötések és funkciócsoportok jelennek meg. A kezelés hatására a 27 mJ/m²-s felületi energia 72 mJ/m²-re nőtt

Plazmakezelés lakkozás előtt

Minél jobban kiegyenlítődnek a versenytársak közti műszaki különbségek, annál fontosabbá válik a vásárlók számára az esztétikai szempont. Ilyenek a designelemek és a tökéletes felületminőség – igaz ez olyan egymástól távoli iparágakra is, mint a gépkocsigyártás vagy a mobiltelefonok készítése. A felületminőségre (különösen vékony lakkrétegeknél) alapvető hatással van a lakkréteg felhordása előtti portalanítás. A *Plasmatreat* technológiáját már kínai, finn és dél-koreai mobiltelefon-gyártók is megvásárolták, mert a forgó plazmagenerátorok jó hatásfokkal semlegesítik a sztatikusan feltöltött felületeket, és az áramló plazma letisztítja a porszemeket is, amivel a selejt jelentősen csökkent.

A technológia jól használható az autóiparban gyakran használt többrétegű lakkozás esetén is. Az autóiparban egy műanyag alkatrész először alapozóréteget kap, erre jön 1–8 réteg lakk és végül az átlátszó fedőlakk. A legtöbb gyártó egy lakkebeégető kemencét (vagy sort) alkalmaz, ezért ugyanazokat az alkatrészeket többször is át kell vinni a kemencén. Ha egy technológiai megoldással elérhető, hogy javuljon a kemencék kihasználása, az csökkenti a tőkeigényt, nem kell újabb kemencét vásárolni a kapacitás növeléséhez. Ha pl. az alapozóréteg elhagyható, máris eggyel csökken a ciklusok száma.

Műanyagok fémbevonása

A plazmatechnológia a műanyagok fémbevonásánál is érdekes lehet, két szempontból is. Egyrészt a felhordott fémréteg tapadása a szórással egyidejűleg aktivált

műanyagfelületre jóval nagyobb lesz, mivel az aktiválás eltávolítja a por- és a szerves szennyeződések. Másrészt viszont, ha a felhordott fémréteg elég vékony, akkor az a fókuszált plazmasugárral jó hatásfokkal, nagy sebességgel szelektíven el is távolítható. A javuló minőség hatására a selejt akár 10%-kal is csökkenhet.

Plazmakezelés a síklaminálásban

A Plasmatreteat technológiájának sikere a szendvicspanelek területén újabb, további terjeszkedési lehetőségeket jelez a PUR (poliuretán) alapú ragasztók számára is. Az ilyen ragasztók kiválóan használhatók pl. falemezek, vagy PUR habelemek összeragasztására, de jóval nehezebb a PP vagy PVC alapú műanyagok ragasztása. A PP-nél a legnagyobb problémát a kis polaritás, a PVC-nél a felületre jutó lágyítómaradékok jelentik. A nagy felületek ragasztásánál viszonylag sok ragasztót kell egyenletesen eloszlítani, ezért is beszélnek síklaminálásról. A nehezen ragasztható anyagoknál eddig főként nedves kémiai előkezelést alkalmaztak, ami a VOC (illékony szerves anyag) kibocsátása miatt problematikus. Az alapozókat vagy permetezéssel, vagy hengerek segítségével szokták felhordani a lemezekre, ami nem biztosít teljesen egyenletes eloszlást, és problémát jelenthet a megfelelő homogén hőmérséklet biztosítása is. 2010-ben azonban életbe lépett az európai VOC-irányelv, és a felhasználóknak új utakat kell keresniük az illékony szerves anyagokat tartalmazó termékek és technológiák kiváltásához – ha már eddig nem tették. A legkönnyebb megoldás a jobb elszívás alkalmazása változatlan technológia mellett, de ez is pénzbe kerül, ellenőrzést igényel, és soha nem lehet tudni, mikor lépnek életbe még szigorúbb koncentráció-határértékek. A bártabb lépés a felületaktiválási/tisztítási technológia cseréje korszerűbbre. Elvben át lehet térni vizes alapú ragasztókra is, de ennek szárítása több jóval energiát igényel a víz nagy párolgáshője miatt, és a szárítás sebessége korlátozza a gyártósor sebességét. Az említett problémák nagy részét kiküszöböli az atmoszferikus plazma-előkezelési technológia. *Nincs oldószer, a felület megtisztul, polaritása megnő, az eljárás reprodukálható, közben tartható, gyors és egyenletes. Nincs szükség megemelt hőmérsékletre és szárításra sem, nincsenek egészségügyi kockázatok.* Az új technológia teljesen új alkalmazási területet nyit meg a síklaminálásban pl. a PP és PVC lemezek bevonásával, amelyek készülhetnek újrafeldolgozott nyersanyagokból is. A technológia könnyen kiterjeszhető a faliszttal vagy farosttal töltött műanyagokra is.

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

Melamies, I. A.: Kaltes Plasma erobert neue Dimensionen = Kunststoffe, 99. k. 9. sz. 2009. p. 56–61.

Schüssler, J.: Inline Plasmabehandlung von Kunststoffen = GAK, 11. k. 11. sz. 2008. p. 719–723.

Das neue Plasmaverfahren wird die gesamte Flat-Lamination-Branche verändern = Kunststoffe, 99. k. 9. sz. 2009. p. 62.

Röviden...

Műanyagok impregnálása szén-dioxiddal

A szén-dioxid 30 °C-on és 74 bar nyomáson szuperkritikus állapotba kerül, ami folyadékhoz hasonló tulajdonságokat kölcsönöz a gáznak. Ezt kihasználva az oberhauseni Fraunhofer intézetben (**Fraunhofer Institute for Environmental, Safety and Energy**) vizsgálják egyes műanyagok – pl. TPE, TPU, PP, PC – színezékek, adalékok és a folyékony szén-dioxid kölcsönhatását.

Az eljárásban folyékony szén-dioxidot pumpálnak egy nyomásálló tartályba, amelyben a kezelni kívánt műanyagkomponenseket előzetesen elhelyezték. Ezután növelik a hőmérsékletet és a nyomást a gáz szuperkritikus állapotáig. A nyomás felső határa 170 bar, ekkor az adalékok teljesen feloldódnak a szén-dioxidban, majd néhány perc alatt diffundálnak a polimerbe. Polikarbonátot sikeresen kezeltek antibakteriális nanorészecskékkel, amit bizonyít, hogy a folyamat előtt a polimer felületére helyezett e.coli baktérium a kezelés hatására teljesen eltűnt.

Az eljárás fő előnye, hogy a szén-dioxiddal helyettesíteni lehetne a környezetet károsító oldószereket pl. a festékekben. Ezen túlmenően az új eljárással polimerek felületét környezetbarát módon lehet színezni, adalékolni. Színes kontaktlencsék, antibakteriális felületű mobiltelefonok, ajtókilincsek stb. gyártása is szóba jöhet.

O. S.

European Plastics News, 38. k. 2. sz. 2011. p. 12.