

Polimerfelületek funkcionálizálása

Egyes műanyagokat csak felületük polaritásának növelése vagy tapadóréteg felvitele után lehet lakkozni, ragasztani. A felület aktivizálásának legrégebbi módszere a koronakisüléses kezelés, amelyet napjainkban egyre újabb eljárások követnek. Ezek egyike a kontrollált atmoszférában végzett plazmakezelés, amely hatékony és olcsó.

Tárgyszavak: felületnemesítés; plazmakezelés; felületi érdesség; tapadásnövelés; koronakisülés; emissziós spektroszkópia

Atmoszferikus plazmakezelés

A légköri nyomáson végzett plazmakezelés és a koronakezelés már évtizedek óta alkalmazott ipari eljárás polimerek felületének nemesítésére, különösen extrúziós technológiák esetében. A légköri nyomású plazmakezelést azonban egyre újabb anyagokra, geometriákra, plazmaforrásokra és funkciós csoportokra alkalmazzák. A koronakezelés fő célja a felület polaritásának növelése a festékek, ragasztók, bevonatok tapadásának javítására. A kezelés nem befolyásolja a műanyag tömbtulajdonságait. Előnye a jó szabályozhatóság, az egyszerű kezelhetőség és az olcsóság. Az előkezelés során a koronakisülés egy sor reakciót indít meg az elektródok közötti légrétegben, amelyek reagálnak a szerves polimerek felszínével, és oxigéntartalmú csoportokat, ketonokat, aldehideket, hidroxil-csoportokat, karboxil-csoportokat stb. hoznak létre. *Ezek a poláris csoportok növelik a felület energiáját.* A gyakorlatban a koronakezelés maximum néhány mm vastag síkfelületekre korlátozódik. Az úgynevezett *lineáris plazma felületkezelési technika lehetővé teszi tetszőleges alakú termékek felületkezelését.* Ezzel a módszerrel nanométeresnél vékonyabb rétegben lehet módosítani műanyag lemezek, habok, ragasztók, nyomdafestékek, kompozitok felületét. A nagy plazmateljesítmény lehetővé teszi, hogy érzékeny felületeket is rövid idő alatt kezeljenek. Többretegű lemezeket vagy méhsejtszerkezeteket is aktiválni lehet ezzel a módszerrel. A nyílt pórusú habok pórusaiban nem lép fel részleges kisülés és a zárt pórusú habok sem perforálódnak. A peremek sem sérülnek a plazmakisülés miatt. Nem szükséges az anyagszélességet hozzáigazítani az elektród szélességéhez. A kezelőberendezés hozzáigazítható már működő extrúziós és felületkezelő sorokhoz.

Felületmódosítás reaktív atmoszférában

Az úgynevezett *Aldyne eljárás a plazmakezelést kontrollált összetételű atmoszférában végzi*, amely vetekszik a nedves kémiai felületkezelések hatékonyságával, de

töredék áron. Ezzel a módszerrel mind a gáztérbeli, mind a felületi reakciók célzottan befolyásolhatók. Előállíthatók gyakorlatilag monoréteg vastagságban (0,3–0,4 nm) amid-, amin- vagy imincsoportok a felületen, és ez kiváló tapadást biztosít pl. epoxigyanta ragasztók számára. Sok olyan műanyagból, ahol a plazmakezelés alkalmazható, egyébként folyékony primereket (előkezelő anyagokat) kell használni, aminél elkerülhetetlen az illékony szerves oldószerek használata. A kontrollált gáztérben végzett koronakezelés olyan polimerek primer nélküli ragasztását/nyomtatását is lehetővé teszi, mint a PE, PP vagy a PET. Ez azt jelenti, hogy *a kezelés költségei mintegy a tizedükre csökkenthetők*. Mivel nincsenek szilárd vagy folyékony felületkezelő anyagok, nincsenek eltávolításra váró anyagmaradványok sem. Nincs száradási idő, tisztítás stb. A kezeléshez alkalmazott gázok nem veszélyesek az egészségre, a képződő anyagok összetételük és mennyiségük miatt sem veszélyesek és a kovalens kötések miatt le sem válhatnak a felszínről.

Vízhűtéses elektródok

A nagy teljesítményű plazmagenerátorok elektródjait vízzel hűtik a túlhevülés ellen. Ez a megoldás szükséges ahhoz, hogy a kialakítás anyagtakarékos legyen, és ugyanakkor biztosítsa a kellő hatóanyag-koncentrációt a kezelt felületen. A geometria optimalizálásával és egy újszerű zsiliprendszerrel elérhető, hogy a felhasznált gáz-mennyiség csökkenjen, és olcsóbb legyen a rendszer működtetése. A készüléket természetesen anyagszélességhez és sebességhez lehet igazítani.

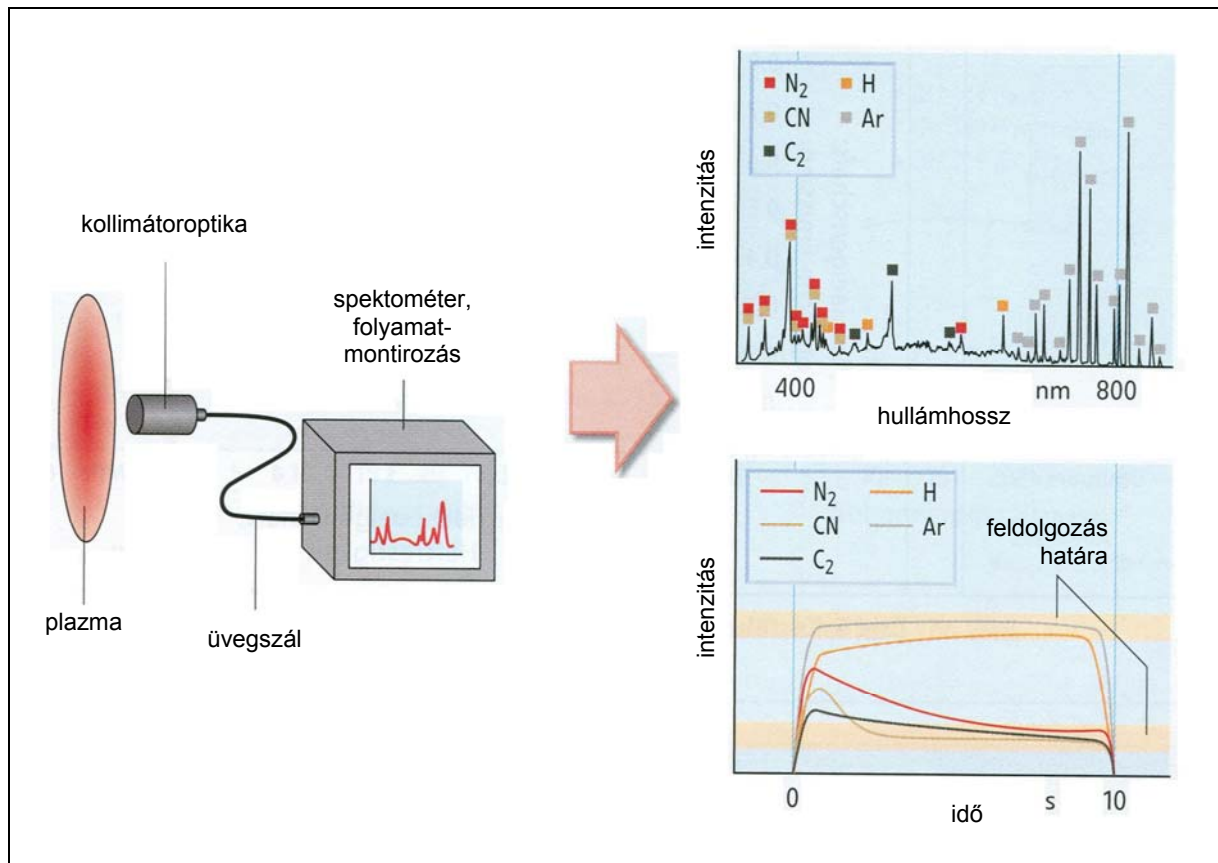
A minőség-ellenőrzés szerepe a felületkezelésnél

Ahhoz, hogy a felületi plazmakezelés reprodukálható eredményeket hozzon, a folyamatot szigorúan kézben kell tartani, de ehhez kevés bejáratott módszer áll rendelkezésre. Ezért a berendezéseket gyakran túlméretezik, hogy az esetleges technológiai ingadozások ne okozzanak problémát. A plazmában végbemenő folyamatok online ellenőrzésére kiválóan alkalmas az *optikai emissziós spektroszkópia*. Nem avatkozik be a folyamatba, könnyen kezelhető, robusztus módszer, amely olcsón megvalósítható. A félvezető technológiában ugyanezt a módszert alkalmazzák a fotoreziszt réteg maradásának ellenőrzésére. Ott annak jelzésére használják, hogy mikor távolította el teljesen a plazma a fotoreziszt réteget, és mikor lehet befejezni a kezelést. A továbbiakban néhány példát mutatunk be a módszer alkalmazására poliamid- és fluorpolimer-felületek kezelésénél. A kulcsot az jelenti, hogy sikerül-e megtalálni a minőséget alapvetően befolyásoló folyamatparamétereket.

Az optikai emissziós spektroszkópia (OES) működésének alapelve

Az OES a plazma által kibocsátott fény spektrumát használja a keletkező aktív csoportok azonosítására. A plazma által kibocsátott fényt kollimátoroptika gyűjti be egy üvegszáliba, amely továbbítja a jelet a spektrométerbe, ennek eredményeit pedig

egy szoftver dolgozza fel (1. ábra). Az adatfeldolgozáshoz és a folyamatszabályozáshoz két különböző *Plasus System EmiCon* spektrométert és egy Windows alapú szoftvert használnak (*Plasus EmiCon USB2000* 1,5 nm felbontással és *Plasus EmiCon HR UV-VIS-NIR* spektrométer 0,15 nm felbontással).



1. ábra Az optikai emissziós spektroszkópia (OES) működési elve

Az egyik bemutatott alkalmazás a *fluorpolimer felületkezelési idejének beállítása*, a másik pedig a *nedvességtartalom hatását vizsgálja poliamid felületkezelésére*. A cél mindkét esetben a *ragaszthatóság javítása*. A plazma előállításához mindkét esetben egy kisfrekvenciás berendezést használnak (*Pico*, a **Diener Electronic GmbH** terméke, amelyet gyakran használnak polimer felületek előkezelésére).

Fluorpolimer-felület előkezelése

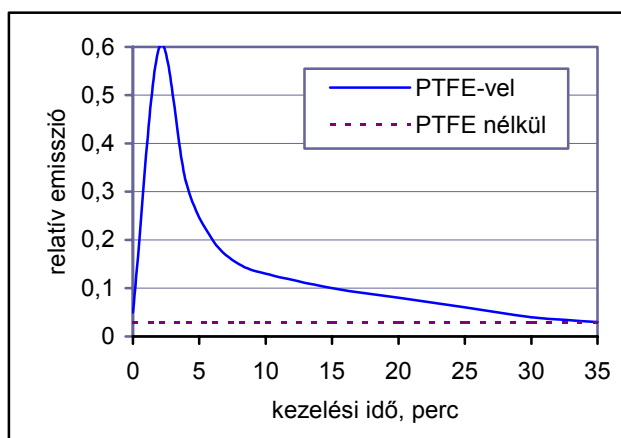
Első példaként nézzük a **Dyneon GmbH TFTM 1635** jelű PTFE polimerje felületkezelési végpontjának megállapítását. A kezelést hidrogén (H₂) plazmában végzik, a vizsgálatban egyedül a kezelési idő hosszát változtatták (1. táblázat). Az üres kamrában képződő plazma emissziós spektrumának összehasonlítása a PTFE jelenlétében felvettelt azt mutatja, hogy milyen új csoportok képződnek a műanyagfelülettel való

reakció során. Az új emissziós csúcsok (nem váratlanul) mind a fluorral kapcsolatosak. A kezelés idejének megállapításához azokat az időbeli változásokat (tranzienseket) kell figyelni, amelyek a fluorhoz rendelhetők (2. ábra). A maximum elérése után kb. 10 perces kezelési időig az intenzitás gyorsan csökken, utána lassabban. A tapadási szilárdság időfüggése (3. ábra) azt mutatja, hogy 10 perc után az már nem nő tovább lényegesen, ami teljes összhangban van a 3. ábrán bemutatott emisszió időfüggésével, a felületi feszültség változásával és a felületi CF₂ csoportok mennyiségének változásával. A fluoremisszió és a tapadási szilárdság között egyértelmű korreláció mutatható ki (4. ábra): ahogy csökken a fluoremisszió, úgy nő tapadási szilárdság a PTFE és az epoxigyanta ragasztó között. A fluoremisszió nagyságának követése tehát jó eszközt jelent a folyamat végpontjának megállapítására.

1. táblázat

A PTFE plazmás felületkezelésének körülményei

Kezelési idő	1, 4, 7, 10, 24, 45 min
Nyomás	15 Pa
Gázáramlási sebesség	4 normál cm ³ /min
Teljesítmény	200 W

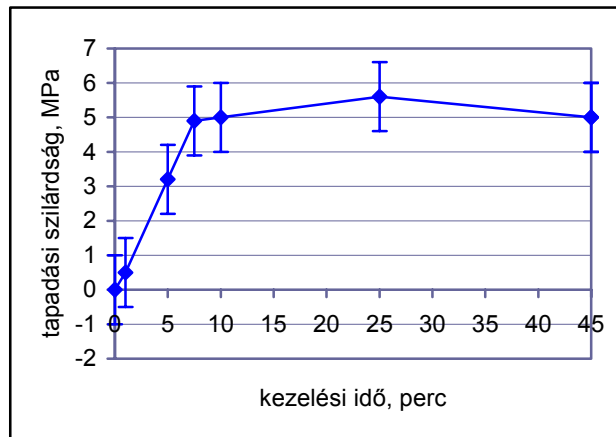


2. ábra A fluorhoz tartozó emisszió intenzitásának időfüggése (relatív emisszió: az intenzitások hányadosa)

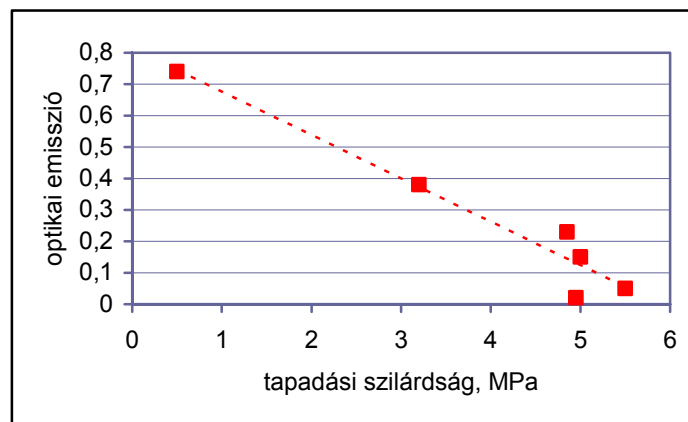
Poliamidok plazmaemissziós spektrumai

A poliamidok szerkezetük miatt különösen hajlamosak a vízfelvételekre, ami számos fizikai tulajdonságot befolyásol. A következő példa egy PA6 (*Durethan B30S, Lanxess*) oxigénplazmás kezelésének monitorozását mutatja be (2. táblázat). A PA mintákat különböző mértékben szárították vagy vízben áztatással előkezelték. A szárított minta 0,05%, a beáztatott minta 1,33% nedvességet tartalmazott. Emellett változtatták a kezelési időt, a többi paraméter állandó volt. Ha összehasonlítjuk az üres kam-

ra plazmaemissziós spektrumát a szárított PA minta fölött felvett plazmáéval, az új sávok nagyrészt a CO₂-dal kapcsolatos csoportokhoz rendelhetők. 288,3 nm-nél levő sáv pl. a CO₂⁺-hoz rendelhető. Kisebbségi intenzitással megjelennek az OH-csoportokhoz rendelhető vonalak is, amelyek a nedves PA6-nál intenzívebbekké válnak. Az OH-val kapcsolatos sávok intenzitása a nedves PA6 mintánál eleinte nő, majd nem változik (5. ábra jobb oldala), ami arra utal, hogy az OH-csúcsok a mintából származnak. A CO₂⁺-csúcsok intenzitása nem függ a nedvességtől (5. ábra bal oldala), de nő a kezelési idővel.



3. ábra A plazmakezelt PTFE tapadási szilárdságának változása a kezelési idő függvényében



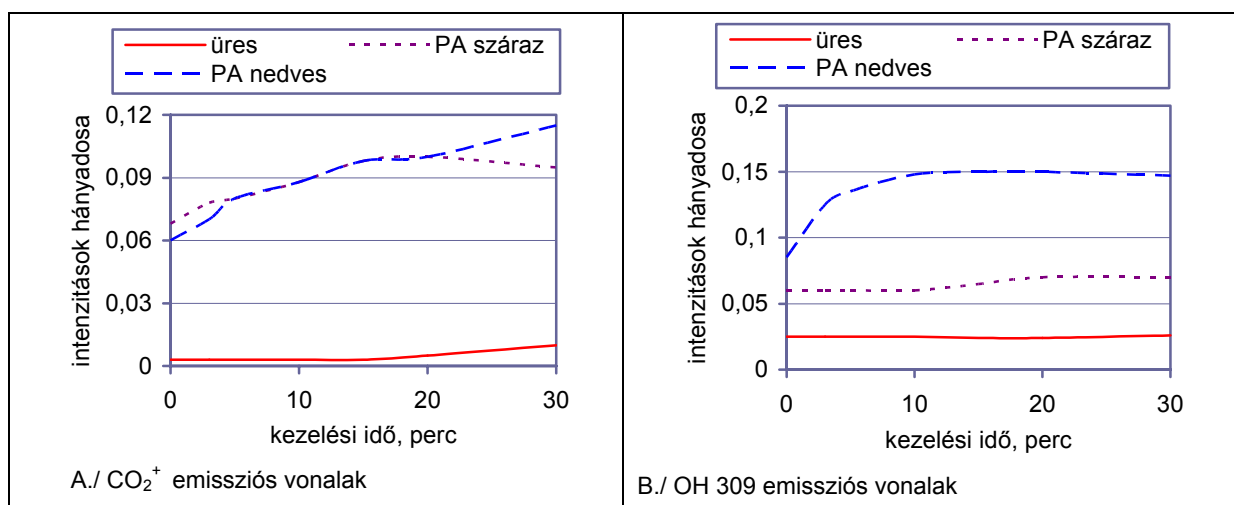
4. ábra Az optikai emisszió és a tapadási szilárdság közti összefüggés

2. táblázat

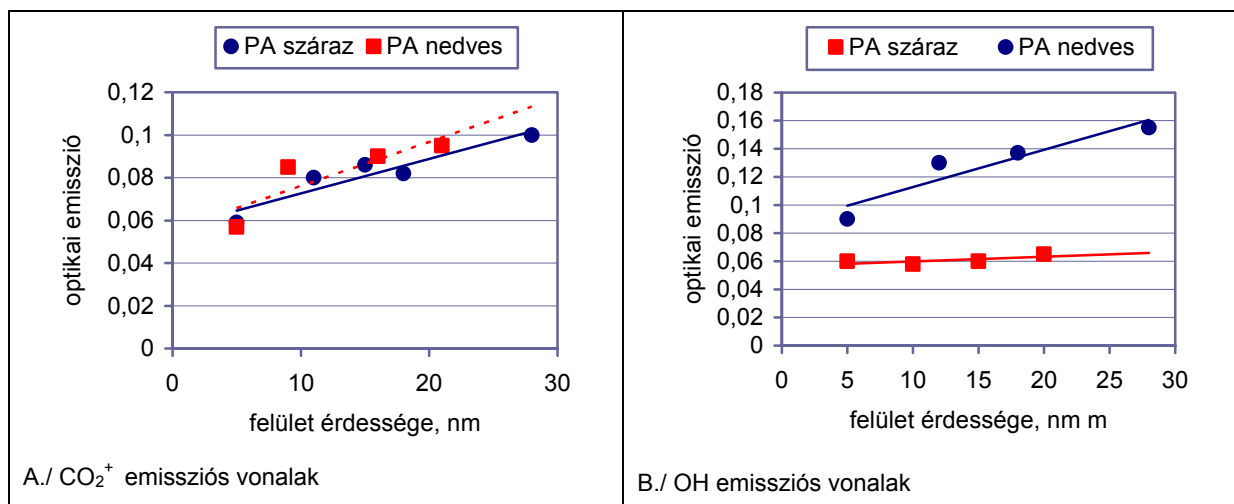
A PA6 minta plazmás felületkezelésének körülményei

Kezelési idő	5, 10, 15, 30 min
Nyomás	15 Pa
Gázáramlási sebesség	5 normál cm ³ /min
Teljesítmény	200 W

A plazmakezelés megmarja a polimer felületét, a felület érdessége nő. A felületi érdesség nő a kezelési idővel mind a száraz, mind a nedves mintáknál, de a nedves mintákon erősebb a maródás, a felület szivacsos szerkezetű lesz. A nanométer nagyságrendű felületdurvulás különösen hasznos a tapadási szilárdság szempontjából. Kezelés előtt a nedves mintáknál kisebb tapadást lehet elérni epoxigyanta ragasztókkal, de ez a plazmakezelés hatására megnő és összevethetővé válik a kezeletlen száraz mintákon mért értékekkel. A felületi érdesség a CO_2^+ sávok intenzitásával hozható összefüggésbe: a növekvő sávintenzitás nagyobb érdességre, és ezzel összefüggésben nagyobb tapadási szilárdságra utal (6. ábra). Ez a sáv tehát alkalmas a folyamat előrehaladásának követésére. Az OH sávok intenzitása viszont a minta nedvességtartalmára enged következtetni. Az OH emisszió intenzitásának növekedése nedves mintákban nagyobb felületi érdességre, jobb ragaszthatóságra utal. Az OH sáv intenzitásának követése minőség-ellenőrzésre (pl. nedvességtartalom-ellenőrzésre) is használható.



5. ábra PA6 plazmakezelése során a kiválasztott emissziós vonalak változása



6. ábra Az optikai emisszió és a felületi érdesség közötti összefüggés

A műanyagok felületkezelése tehát kiválóan alkalmas a felületi energia és érdeség célzott megváltoztatására, és a modern emissziós spektroszkópai eszközök azt is lehetővé teszik, hogy pontosan kövessék a folyamat előrehaladását.

Összeállította: Bánhegyi György

Förster, F.: Molekulare Funktionalisierung von Polymeroberflächen = Kunststoffe, 100. k. 10. sz. 2010. p. 183–184.

Michaeli, W.; von Fragstein, F.; Bahroun, K.: Oberflächen funktionalisieren = Kunststoffe, 99. k. 9. sz. 2009. p. 64–68.