"Forschung für die Produktion von morgen"

Entwicklung von Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozessen für Kunststofffolien unter Einsatz von potentialfreien Atmosphärendruckplasmen (KUFOPLAS)

Projektlaufzeit: 01.06.2001 bis 31.05.2005

- Abschlussbericht -

Projektpartner:

02PP2130	Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und
	Angewandte Materialforschung (IFAM)
02PP2131	Plasmatreat GmbH
02PP2132	Treofan Germany GmbH & Co. KG







Fraunhofer Institut Fertigungstechnik Materialforschung

Verfasser: Claus Müller-Reich Dr. Alexander Knospe Thomas Beer Dr. Thomas Gottfreund Dr. Reiner Stermsek Fraunhofer IFAM Plasmatreat GmbH Plasmatreat GmbH Treofan Germany GmbH & Co. KG T.M. GmbH (Koordinator)

im November 2005

Dieses Forschungsund Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) innerhalb des Rahmenkonzeptes "Forschung für die Produktion von morgen" gefördert und vom Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe (PTKA), Bereich Produktion und Fertigungstechnologien (PFT), betreut.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium für Bildung und Forschung



Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe (PTKA)

Entwicklung von Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozessen für Kunststofffolien unter Einsatz von potentialfreien Atmosphärendruckplasmen

- Abschlussbericht -

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUN	G	4
2	PROJEKTS	TRUKTUR	6
3	PROJEKTE	URCHFÜHRUNG	6
	3.1 Projek ⁻	TABWICKLUNG ÜBER DREI SKALIERUNGSSTUFEN	6
	3.2 FOLIENH	ERSTELLING UND BEARBEITUNG	6
	321 Pro-	zess der Eolienberstellung: Coevtrusion	
		less der Follerinerstellung. Obertrusion	
	3.2.2 Bru		8
	3.2.3 Vort	behandlung: Korona und Flamme	9
	3.3 Метнос	EN UND TECHNIKEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER FOLIEN	10
	3.3.1 Obe	rflächenenergie	11
	3.3.1.1 De	finition	
	3.3.1.2 Ko	ntaktwinkelmessungen	
	3.3.1.3 Me	ssung der Oberflächenspannung mittels Testtinten	
	3.3.2 Sieg	Jelung	17
	3.3.3 Fart	haftung und Tape-Test	18
	3.4 ENTWICH	KI LING DER PLASMATECHNIK	19
	3/1 Kon	zentionierung der Düsenform und	20
	3/11 NON	zeptionierung der Duseniorn und –anordnung	20
	3412 Ak	tivierung nach Längs-/Querverstreckung	
	342 Hoc	hsnannungstechnik	24
	3421 Fir	leitung	24
	3.4.2.2 Ge	neratorentwicklung	
	3.4.2.2.1	Prinzip des Standardgenerators	
	3.4.2.2.2	Zielsetzung	
	3.4.2.2.3	Hochspannungstransformator und Zündimpulsmodul (ZIP-Modul)	
	3.4.2.2.4	Hochspannungstransformatoren	
	3.4.2.2.5	Ansteuermodul (DDM-Modul)	
	3.4.2.2.0 2.4.2 Diac	Prinzip des neuen Generators	
	3.4.3 Plas	smapolymensalion	
	3.4.3.1 Ve	rdampter- und Dusenkoptentwicklung	
	34312	Konstruktion eines kompakten Verdampfers	
	3.4.3.1.3	Konstruktion der Düsenköpfe	
	3.4.3.2 Ve	rteilung und Dosierung des Precursors	
	3.4.3.2.1	Schlauchpumpe	
	3.4.3.2.2	Verteilung und Dosierung über Mikro-Schläuche mit Drucktank	
	3.4.3.2.3	Kapillarrohre mit Drucktank	
	3.4.3.2.4	Zweistoffdüsen mit Druckausgleichstank	
	3/1331 3/1331	IDau del Napilial- a Dusenlechnik	
	3,4.3.3.2	Zweistoffdüsentechnik	43
	3.4.3.3.3	Integration eines Aktivierungs- und Beschichtungsmoduls in VM2	
	3.4.3.3.4	Aktivierungsdüsen	
	3.4.3.3.5	Beschichtungsdüsen	
	3.4.3.3.6	Beurteilung der verschiedenen Systeme	

3.	 5 FOLIENAUSWAHL FÜR DIE OBERFLÄCHENMODIFIKATIONEN MITTELS AD-PLASMA 6 ERMITTLUNG DER PROZESSFENSTER FÜR DIE FOLIENBEHANDLUNG 3.6.1 Oberflächenbehandlung mit AD-Plasma 3.6.1.1 Einbindung der AD-Plasmabehandlung in den Laborextruder 3.6.1.2 Einbindung der AD-Plasmapilotanlage 3.6.1.3 Stabilisierung der Oberflächenenergie 3.6.2 Oberflächenmodifikation über Plasmapolymerisation 3.6.3 Wirkung verschiedener Vorbehandlungen auf die Lackhaftung 	48 48 .48 .51 .55 55 57
4 OR	ERGEBNISSE DER FOLIENBEHANDLUNG AN UNTERSCHIEDLICHEN TEN DER BOPP-HERSTELLUNG	58
4 4 4	 ERSTE VERSUCHE AM LABOREXTRUDER UND KARO STRECKRAHMEN ÜBERTRAGUNG AUF DIE VM1 ÜBERTRAGUNG AUF DIE VM2 	58 58 59
5	ERGEBNISSE DER UP-SCALING VERSUCHE	60
5. 5. 5.	 VERSUCHE AM LABOREXTRUDER UND KARO STRECKRAHMEN	60 61 65 66 .69 70 .72
6	ZUSAMMENFASSUNG	73
7	LITERATURVERZEICHNIS	74

1 Einleitung

Im September 1999 wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung das Rahmenkonzept "Forschung für die Produktion von morgen" veröffentlicht. Für dieses Nachfolgeprogramm der "Produktion 2000" zur Förderung von vorwettbewerblichen Forschungsvorhaben im Bereich Produktion und Fertigungstechnologien waren in der Untersuchung "Produktion 2000plus" im Vorlauf konkrete Themen identifiziert worden, die von wesentlicher Bedeutung für eine wettbewerbsfähige Produktion sind¹. Zu diesen Themen waren 20 "Vordringliche Aktionen" (VA) gestartet worden, die als Vorprojekte und Impulsgeber zur Konkretisierung der Handlungsfelder angelegt waren. Ihre Ergebnisse bilden die Grundlage für Bekanntmachungen zu einzelnen Fördermaßnahmen, wobei das Rahmenkonzept als lernendes Programm den offenen Handlungsrahmen für forschungspolitische Entscheidungen bildet. Bei Drucklegung dieses Berichtes wurden bisher 17 Bekanntmachungen zu breit gefächerten Themenstellungen veröffentlicht. Bis Anfang 2005 wurden über 180 Verbundprojekte mit über 1000 Partnern aus Industrie und Forschung zur Förderung ausgewählt und vom Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe (PTKA), Bereich Produktion und Fertigungstechnologien (PFT), betreut.

Für das Programm wurden vier Handlungsfelder definiert bzw. im Sinne des lernenden Programms während der bisherigen Laufzeit angepasst:

Marktorientierung, strategische Produktplanung, produktionsnahe Dienstleistungen Technologien und Produktionsausrüstungen

Zusammenarbeit produzierender Unternehmen

Menschen in wandlungsfähigen Unternehmen

Im Handlungsfeld "Technologien und Produktionsausrüstungen" ist u.a. das Themenfeld "Oberflächen und Schichten" angesiedelt, in dem bisher 16 Projekte gefördert wurden/werden. In der ersten Bekanntmachung des Förderprogramms wurde am 27.10.1999 zu Projektvorschlägen u.a. zum Themenfeld "Integration neuer Schicht- und Oberflächentechnologien in den Fertigungsablauf" aufgerufen. (Das Innovationspotenzial dieses Themenfeldes war bereits Gegenstand der 17. Vordringlichen Aktion). Es wurden hierzu 35 Projektideen von Projektkonsortien eingereicht, von denen 10 vom Projektträger zum Auswahlgespräch am 29.03.2000 eingeladen wurden. Nach der anschließenden Begutachtung wurden 5 Projekte als förderfähig bewertet, worauf die formellen Antragstellungen erfolgten und für das Projekt KUFOPLAS (Kunststofffolien Plasma) am 29.05.2001 die Zuwendungsbescheide an die Verbundpartner ausgestellt wurden. Ziel des Projektes war die Entwicklung von Vorbehandlungs- und Beschichtungsprozessen für Kunststofffolien unter Einsatz von potentialfreien Atmosphärendruckplasmen mit dem Einsatz bei der Fertigung von Polypropylenfolien, die über biaxiale Verstreckung hergestellt werden (boPP-Folien). Als Ergebnis sollte eine innovative Technologie zur Oberflächenmodifizierung realisiert werden, die gegenüber dem internationalen Stand der Technik zu Projektbeginn deutliche Vorteile aufweist.

Polypropylenfolien finden in den unterschiedlichsten Bereichen von Industrie und Haushalt Verwendung, so z. B. zur Verpackung von Lebensmitteln und Zigaretten, als Etiketten oder als technische Folien in der Elektroindustrie. Bei der

¹ Rahmenkonzept "Forschung für die Produktion von morgen", BMBF, Referat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn, September 1999

Weiterverarbeitung, wie z. B. Bedrucken, Verkleben oder Metallisieren derartiger Folien, muss die Oberflächenenergie und damit der Anteil polarer Gruppen an der Folienoberfläche erhöht werden, um ausreichende Haftfestigkeit sicherzustellen. Zu diesem Zweck werden seit Jahren die Beflammung und die Koronatechnik eingesetzt.

Diese bekannten Methoden der Vorbehandlung bieten nur eine vergleichsweise mäßige Aktivierung, die erzielten Effekte sind wenig stabil und nehmen bei Lagerung schnell ab. Zusätzlich treten beim Einsatz der Korona unerwünschte doppelseitige Vorbehandlungen auf, wodurch es zu einer Verblockung der Folie auf der Rolle kommen kann. Außerdem beeinträchtigen Flammbehandlungen die Siegelfähigkeit der Folie erheblich.

Der Einsatz von potentialfreien Atmosphärendruckplasmen soll in der praktischen Anwendung die vorgenannten Nachteile der anderen Verfahren ausschließen und darüber hinaus zu neuen Anwendungen führen. Gegenüber den Vakuumverfahren bietet das Atmosphärendruckplasma den Vorteil, dass die Vorbehandlung in bestehende Prozesse und Anlagen zur Herstellung der Folien integrierbar ist. Die Herausforderung des Projektes lag darin begründet, dass Folien relativ großer Breite im schnellen Durchlauf möglichst gleichmäßig zu behandeln sind. Zum Projektabschluss sollte nach der Projektdurchführung über drei Skalierungsstufen die Entscheidung möglich sein, ob das neue Verfahren auf den wirtschaftlichen Maßstab übertragbar ist. Dieser konnte wegen der hohen Betriebskosten moderner Großanlagen zur Erzeugung biaxial verstreckter Polypropylenfolien nicht in die Projektarbeiten einbezogen werden. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 1-1 eine solche Produktionsanlage schematisch dargestellt. Folienendbreiten liegen hier bei 8 bis 10 m, Produktionsgeschwindigkeiten bei 400 bis 500 m/min.



Abb. 1-1: Großanlage zur Produktion von boPP-Folien

Drei Einbauorte für die Atmosphärendruckplasma-Anlagen zur Aktivierung der Folien sollten aus wirtschaftlichen Gründen untersucht werden (Abb. 1-1):

- Einbauort 1 direkt nach der Extrusion auf der Abzugswalze,
- Einbauort 2 nach der Längsverstreckung (MDO: machine direction orientation)
- Einbauort 3 nach der Querverstreckung (TDO: transversal direction orientation)

2 Projektstruktur

Das Vorhaben wurde im Verbund dreier Partner durchgeführt. Dies waren die Plasmatreat GmbH in Steinhagen für die Entwicklung der Anlagentechnik zur Plasmabehandlung, die Treofan Germany GmbH & Co. KG in Neunkirchen für die Auswahl verschiedener Foliensubstrate und Integration des Vorbehandlungsprozesses in die Verfahren zur Herstellung der Folien und das Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) in Bremen für die Erforschung der wissenschaftlichen Grundlagen als Basis der prozesstechnischen Entwicklungen. Die Aufgaben der Projektkoordinierung wurden der T.M. TechnologieManagement Entwicklung+Beratung GmbH in Overath übertragen.

3 Projektdurchführung

3.1 Projektabwicklung über drei Skalierungsstufen

Die grundsätzliche Vorgehensweise erstreckte sich - wie oben erwähnt - über drei Skalierungsstufen, wobei die ursprüngliche Projektplanung nach überraschenden Zwischenergebnissen der FuE-Aktivitäten mehrfach angepasst wurde: In der Anfangsphase des Projektes wurden im Labormaßstab die Prozessfenster für die Technologie ermittelt. Im nächsten Schritt erfolgte die Übertragung auf eine kleine Versuchsanlage beim Folienhersteller Treofan. Im Anschluss erfolgte die Umsetzung auf einer großen Technikumsanlage der Treofan, die prinzipiell die wesentlichen Merkmale großer Produktionsanlagen aufweist.

Die wichtigsten Spezifikationen der Anlagen sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst worden(Tab. 3-1).

Bezeichnung	Foliengeschwin- digkeit (m/min)	Тур	Anzahl Schichten	Breite vor TDO (mm)	Breite nach
	0 ()				TDO (mm)
Laborextruder	max. 2	cast	1	150	-
VM1	max. 40	bioriented	bis 5	200	500
VM2	max. 120	bioriented	bis 7	300	1.200

VM2: halbtechnischer Maßstab

Tab. 3-1: Spezifikation der im Projekt eingesetzten Anlagen zur Folienherstellung

3.2 Folienherstellung und Bearbeitung

In diesem Kapitel soll zum Einen näher auf die Art und Weise der Herstellung von Kunststofffolien im Allgemeinen und von Polypropylenfolien im Besonderen eingegangen werden, als auch die Vorbehandlungsverfahren Korona und Flamme erläutert werden.

3.2.1 Prozess der Folienherstellung: Coextrusion

Im Grunde ist der Prozess zur Herstellung einer Kunststofffolie nach dem Prinzip der Coextrusion sehr einfach und unabhängig von den verwendeten Kunststoffen: der oder die Kunststoffe werden in fester Form (z. B. als Pellets) einem Extruder zugeführt, in welchem der Kunststoff aufgeschmolzen und über ein Schneckengetriebe weiterbefördert wird. Der Extruder führt den Kunststoff dann einer Düse zu, aus der der Kunststoff, immer noch in geschmolzenem Zustand, austritt. Eine solche Düse kann von bis zu sieben Extrudern gleichzeitig bedient werden, wobei die verschiedenen Stoffe dann jeweils übereinander geschichtet werden. Diese Schichtung bleibt auch beim Verlassen der Düse noch erhalten. Danach gelangt die Schmelze auf die Abzugswalze, die die Schmelze abkühlen soll und die dabei sich bildende Kunststofffolie weitertransportiert (Abb. 3-1). Bei Castfolien, d.h. unverstreckten Folien, ist der prinzipielle Herstellungsprozess im Grunde damit auch schon beendet, es folgen nur noch Weiterverarbeitungsschritte wie Vorbehandlung und Wickelung.



Abb. 3-1: Schematische Darstellung des Extrusionsprozesses

Bei verstreckten Folien wie boPP geht der Prozess weiter: die gebildete, noch sehr dicke "Folie" wird der ersten Streckeinheit (MDO: machine direction orientation) zugeführt. Diese besteht im Prinzip aus mehreren Walzen in einem Ofen. Die Temperatur im Ofen bringt die Folie auf eine Temperatur, so dass sie im quasigeschmolzenen Zustand vorliegt, ein Zustand vergleichbar dem von Kaugummi. In diesem Zustand kommt sie auf eine Serie von Walzen, von denen jede weitere etwas schneller dreht als die vorhergehende. Auf diese Weise wird die Folie in Maschinenrichtung gestreckt, das Streckverhältnis ergibt sich aus der Geschwindigkeitsdifferenz der Walzen (Abb. 3-2).



Abb. 3-2: Schematische Darstellung der ersten Streckeinheit (MDO)

Im Anschluss daran wird die nun mono-orientierte Folie der zweiten Streckeinheit (TDO: transversal direction orientation) zugeführt. Die Folie wird auf beiden Seiten von Klammern gehalten, die als Endloskette durch einen beheizten Rahmen und auseinander laufen, dabei die Folie in Querrichtung dehnen (Abb. 3-3).



Abb. 3-3: Schematische Darstellung der zweiten Streckeinheit (TDO)

3.2.2 Brückner-Karo-Streckrahmen

Die verwendeten Anlagen wurden jedoch nicht immer (im Falle der VM1 und VM2, vgl. Kap.4) ausschließlich zur Herstellung von boPP verwendet, teilweise wurde die Folie bereits nach der ersten Steckung vorbehandelt und als Muster entnommen. Daraus ergab sich in einigen Fällen die Notwendigkeit, die nur monoaxial verstreckte Folie (vor allem beim Laborextruder) auch in die zweite Richtung zu verstrecken, um den Einfluss der Streckung untersuchen zu können.

Dazu dient der Brückner-Karo-Streckrahmen. Bei dieser Anlage handelt es sich um eine Maschine, die einen Folienabschnitt in einem Rahmen einspannt, diesen dann aufheizt und anschließend simultan oder sequentiell verstreckt (Abb. 3-4). In der Regel ist die Verstreckung in diesem Rahmen sehr gut vergleichbar mit der In-line Verstreckung in einer Folienanlage.



Abb. 3-4: Brückner-Karo-Streckrahmen: In Bildmitte der Rahmen mit der Einspannvorrichtung, die nach oben, unten, links und rechts auseinander fahrbar ist. Rechts im Bild der Eingang zum Ofen

3.2.3 Vorbehandlung: Korona und Flamme

Im Anschluss an die Herstellung der Folie wird meistens ein Nachbearbeitungsschritt angeschlossen: die Vorbehandlung der Folie, um sie auf weitere Bearbeitungen wie Bedrucken oder Beschichten vorzubereiten. Für die Vorbehandlung von Polypropylenfolien werden heutzutage standardmäßig zwei Verfahren verwendet: die Korona und die Gasflamme^[1-4].

Bei der Korona handelt es sich um eine elektrische Entladung zwischen zwei Elektroden (eine davon ist die Walze, über die die Folie geführt wird) unter Atmosphärendruck, wobei das elektrische Feld Gasmoleküle (der Luft) anregt und teilweise spaltet. Die so entstehenden geladenen reaktiven Teilchen können mit den Polymermolekülen der Folie reagieren und diese so aktivieren (Abb. 3-5).



Abb. 3-5: Schematische Darstellung einer elektrischen Koronaentladung zur Vorbehandlung von Kunststofffolien

Dabei werden u.a. Carbonyl-, Carboxyl-, Ether- oder Hydroxylgruppen gebildet, die die Erhöhung der Oberflächenenergie des Kunststoffes ausmachen.

Der Vorteil der Koronabehandlung liegt einmal in ihrer relativ einfachen und problemlosen Handhabung, zum anderen darin, dass eine gleichmäßige Behandlung über die gesamte bearbeitete Breite möglich ist. Die Nachteile der Korona liegen in der verhältnismäßig geringen erzielbaren Erhöhung der Oberflächenenergie (in der Regel ist die Anfangsoberflächenenergie einer frisch behandelten PP-Folie ca. 42 - 44 mN/m), einem relativ schnellen Abfall der Oberflächenenergie innerhalb weniger Monate, was eine Lagerung und spätere Verwendung natürlich erschwert, sowie die durch den Aufbau bedingte Möglichkeit, dass außer der Folienoberseite auch die Folienrückseite vorbehandelt wird (sogenannter Rückseiteneffekt), was – außer in wenigen Ausnahmenfällen, in der beide Seiten vorbehandelt werden – nicht gewünscht wird.

Bei der Oberflächenbehandlung mit Flamme wird die Folie einer Flamme aus einem Luft/Gas-Gemisch (z. B. Methan, Butan oder Propan) ausgesetzt, wobei ein bestimmtes stabiles Mischungsverhältnis eine stabile und oxidierend wirkende Flamme produziert (Abb. 3-6).



Abb. 3-6: Schematische Darstellung einer Flammbehandlung von Kunststofffolien

Bei der Flamme werden im Prinzip die gleichen reaktiven Spezies gebildet wie bei einer Korona Entladung, die dann auch den gleichen (oder zumindest sehr ähnlichen) Effekt auf der Oberfläche haben.

Die Vorteile der Flamme liegen vor allem darin, dass mit ihr kein Rückseiteneffekt auftreten kann und dass mit ihr tendenziell höhere Oberflächenenergien erreichbar sind als mit Korona. Nachteilig ist allerdings die Benutzung eines zusätzlichen Brenngases (Kosten und Sicherheit), die unter anderem damit verbundene schwierigere Handhabung, der zusätzliche hohe Temperatureinfluss auf die Folie (Flammentemperatur um die 1200 °C), eine mögliche ungleichmäßigere Vorbehandlung über die Breite und ebenfalls ein relativ schneller Abbau der erhöhten Oberflächenenergie in wenigen Monaten.

3.3 Methoden und Techniken zur Charakterisierung der Folien

Gegenstand dieses Kapitels sind die Grundlagen der Oberflächenenergie und die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden zu ihrer Charakterisierung.

3.3.1 Oberflächenenergie

Einer der Begriffe, der in dieser Arbeit immer wieder erwähnt wird und bei vielen Betrachtungen im Mittelpunkt steht, ist die Oberflächenenergie (OE) oder Oberflächenspannung. Um eine Folie bedrucken oder beschichten zu können, ist es notwendig, dass die Folie vorbehandelt wird, d.h. dass ihre Oberflächenenergie erhöht wird, um die Bindung an Farbe oder Schicht zu verbessern. Aus diesem Grund sollen die Begriffe etwas ausführlicher erklärt und auf Techniken zu ihrer Messung eingegangen werden.

3.3.1.1 Definition

Unter der Oberflächenspannung versteht man die Wirkung der anziehenden Kräfte an der Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit (prinzipiell auch eines Feststoffes) und einem Gas.

Auf die Moleküle einer Flüssigkeit wirken Anziehungskräfte, die sich im Inneren der Flüssigkeit gegenseitig aufheben, da sie von allen Richtungen gleichmäßig wirken. An einer Grenzfläche zu einer anderen Phase ist dieses Gleichgewicht gestört, da die anziehenden Kräfte aus Richtung der fremden Phase fehlen (Abb. 3-7).



Abb. 3-7: Schema der Wechselwirkungen im Inneren einer Flüssigphase und an einer Grenzfläche (die Pfeile geben die Richtung der Wechselwirkung an)

Das hat zur Folge, dass die Moleküle an der Grenzfläche einem Ungleichgewicht der Kräfte ausgesetzt sind. Die Konsequenz daraus ist eine höhere (freie) Energie an der Grenzfläche, genannt Freie Oberflächenenergie. Diese macht sich bei Flüssigkeiten z. B. dadurch bemerkbar, dass kleine Insekten auf Wasseroberflächen laufen können, verschiedene Flüssigkeiten auf bestimmten Oberflächen als kugelförmiger Tropfen aufliegen oder das Wasser in einen Behälter auch über den Rand hinaus eingefüllt werden kann, ohne herauszufließen.

Die Oberflächenspannung setzt sich additiv aus einem polaren und einem dispersen, d.h. unpolaren, Anteil zusammen, wobei in der Regel die Oberflächenspannung auch sehr polarer Flüssigkeiten immer einen dispersen Anteil hat, es aber sehr unpolare Flüssigkeiten gibt, die praktisch keinen polaren Anteil haben (Bsp. Chloroform oder Diiodmethan). Die Freie Oberflächenenergie eines Substrates ist definiert als die Arbeit, die notwendig ist, um die Oberfläche dieses Substrates um eine Flächeneinheit zu vergrößern. Sie wird manchmal auch die Oberflächenspannung von Festkörpern genannt, weshalb die beiden Begriffe hier auch synonym verwendet werden. Der mathematische Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Freier Oberflächenenergie ist (Gl. 1)^[5]:

$$\gamma = F * A \left(\frac{dF}{dA}\right)$$

GI. 1
γ = Oberflächenspannung
F = Freie Oberflächenenergie
A = Oberfläche des Substrates

Während für eine reine Flüssigkeit (aus einer Komponente) Oberflächenspannung und Freie Oberflächenenergie gleich sein sollten, gilt dies für Festkörper nicht mehr. Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit lässt sich verhältnismäßig leicht messen (z. B. mit Hilfe eines Tensiometers). Die Freie Oberflächenenergie eines Festkörpers ist aber nicht messbar. Hier muss man sich mit einer relativen Messung zu einer Flüssigkeit behelfen. Es lässt sich zeigen^[5], dass die Freie Oberflächenenergie eines Feststoffes proportional zum Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf diesem Feststoff ist. Dies eröffnet eine Möglichkeit, die Freie Oberflächenenergie relativ zu den bekannten Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten zu messen, was im folgenden Kapitel erläutert wird.

3.3.1.2 Kontaktwinkelmessungen

Wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf einen Feststoff gegeben und die Flüssigkeit verläuft nicht vollständig, dann bildet sich ein Kontaktwinkel (θ). Dieser ist definiert als der Winkel auf der Seite der Flüssigkeit einer tangentialen Linie an der 3-Phasengrenze, an der die Flüssigkeit, der Feststoff und ein Gas (oder auch 2 nicht mischbare Flüssigkeiten und ein Feststoff) sich treffen. Die folgende Zeichnung soll dies verdeutlichen (Abb. 3-8).



Abb. 3-8: Schematische Darstellung zur geometrischen Definition des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einem Feststoff. θ_e ist der Kontaktwinkel im Gleichgewicht (statisch), γ die Oberflächenspannung zwischen den jeweiligen Grenzflächen (SV=fest/gasförmig, SL=fest/flüssig und LV=gasförmig/flüssig).

mit

Form und Größe des Kontaktwinkels werden dabei durch die Wechselwirkungskräfte zwischen jeder der 3 Phasen bestimmt.

Eng verknüpft mit dem Kontaktwinkel ist auch die so genannte Benetzbarkeit oder Benetzung. Darunter versteht man den Prozess, wenn eine Flüssigkeit sich auf einer festen Oberfläche ausbreitet (und diese dabei "benetzt"). Die Benetzbarkeit kann aus einer Bestimmung des Kontaktwinkels abgeschätzt werden (Abb. 3-9) und stellt mehr eine subjektive Beobachtung als einen physikalisch exakten Wert dar. Bei einem Kontaktwinkel von 0° spricht man von vollständiger Benetzung, ein Kontaktwinkel von 180° heißt, dass die Flüssigkeit die Oberfläche nicht benetzt, Werte dazwischen stehen für partielle Benetzung.



Abb. 3-9: Schematische Darstellung der Benetzbarkeit in Abhängigkeit des Kontaktwinkels eines Tropfens auf einer Oberfläche.

Wie wird nun ein Kontaktwinkel gemessen? Dazu verwendet man ein Goniometer, auch einfach Kontaktwinkelmessgerät genannt. Dies ist ein bildbasiertes Instrument, welches über die Tropfenform durch verschiedene mathematische Algorithmen den Kontaktwinkel berechnen kann. Anwendbar ist dieses System nicht nur für Flüssigkeitstropfen auf Feststoffen sondern z. B. auch für Gasblasen in Flüssigkeiten ^[6, 7]. Vor Aufkommen elektronischer Kameras war es notwendig, den Kontaktwinkel optisch mit bloßem Auge zu bestimmen, indem der Tropfen durch eine vergrößernde Optik vor dem Hintergrund eines mit entsprechend skalierten Strichen versehenen Bildes betrachtet wurde und der Kontaktwinkel anhand der einzelnen Linien mit unterschiedlichen Winkeln zur Ebene bestimmt wurde.

In den folgenden Abbildungen ist ein moderneres, elektronisches Goniometer mit seinen wichtigsten Bauteilen gezeigt (Abb. 3-10, Abb. 3-11). Es besteht aus Lichtquelle, Probenhalter, Flüssigkeitstropfen, Flüssigkeitsbehälter mit Nadel zum Ablegen eines Tropfens und einer (elektronischen) Kamera für die Bildaufnahme und Weitergabe der Daten an einen PC.



Abb. 3-10: Darstellung eines Goniometers mit seinen wichtigsten Bauteilen.

Die Lampe bestrahlt dabei den Tropfen von hinten, um der Kamera genügend Licht zu liefern, dass diese die Tropfenform (der Tropfen bleibt relativ dunkel) deutlich von dem hellen Hintergrund unterschieden abbilden kann. Eine Nadel mit der Möglichkeit, sehr feine Tröpfchen abzusetzen ist notwendig (üblicherweise werden Tropfen mit einem Volumen von wenigen μ m³ abgeschieden), da bei einem zu großen Tropfen das Eigengewicht des Tropfens dessen Form und damit den Kontaktwinkel verfälschen kann.



Abb. 3-11: Kontaktwinkelmessgerät mit 1: CCD-Kamera mit Zoom, 2: verstellbarer Probenhalter, 3: Nadeln für Flüssigkeitstropfen, 4: Auslassöffnung regelbare Lichtquelle, 5: Spritzen als Flüssigkeitsvorratsbehälter

Durchführung einer Messung

Ein Stück der zu untersuchenden Probe (die, wenn nötig, vor der Messung von statischer Elektrizität befreit wurde, um Fehler durch statische Aufladung zu vermeiden) wurde in einen 8 cm durchmessenden Messing-Spannring eingespannt und auf den Probentisch gelegt. Mit Hilfe der Software wurden nun jeweils zwischen 4 und 6 einzelne Tropfen (pro verwendeter Flüssigkeit) auf der Folie platziert und dann direkt mit Hilfe der Software der Kontaktwinkel bestimmt. Im Normalfall kamen 6 verschiedene Flüssigkeiten zur Anwendung, deren Oberflächenspannungen den Bereich der möglichen Oberflächenenergien abdeckten: Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Ethylenglykol, Diiodmethan, Glycerol und Wasser (Tabelle 3-2):

Flüssigkeit	OE(gesamt)	OE(dispers)	OE(polar)
Benzylalkohol [8]	38,9	29,0	9,9
Benzylbenzoat [9]	46,0	42,9	3,1
Diiodmethan [9]	50,8	50,8	0,0
Ethylenglykol [9]	47,7	30,9	16,8
Glycerol [9]	63,4	37,0	26,4
Wasser [9]	72,8	21,8	51,0

Tabelle 3-2: Oberflächenspannungen der verwendeten Messflüssigkeiten

Ausgewertet wurden die Kontaktwinkel anschließend nach der Methode von Owens-Wendt-Kaelble, bei der aus der erhaltenen Kurve (eine Gerade) der polare und der disperse Anteil ablesbar sind (Abb. 3-12).



Abb. 3-12: Beispielfoto einer Auswertung nach Owens-Wendt-Kaelble

Die polaren und dispersen Anteile von Flüssigkeit bzw. Festkörper ergeben zusammen jeweils die Oberflächenenergie:

$$\gamma_x = \gamma_x^d + \gamma_x^p \qquad \qquad \text{GI.2}$$

mit

γ = Oberflächenspannung
 x = Index (s Festkörper, I Flüssigkeit)
 d = dispers

p = polar

Die Grenzflächenenergie γ_{sl} ergibt sich aus dem geometrischen Mittel:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \times \left(\sqrt{\gamma_s^d \times \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \times \gamma_l^p} \right)$$
GI.3

Setzt man diesen Ausdruck in die aus Abb. 3-8 ableitbare Gleichung

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \times \cos \theta_e \qquad \qquad \text{GI.4}$$

ein und löst nach den unbekannten Größen auf, erhält man eine Geradengleichung y = a + b * x, mit

$$y = \frac{1 + \cos \theta_e}{2} \times \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_d^l}} \qquad \text{und} \qquad x = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \qquad \text{GI.5, GI.6}$$

3.3.1.3 Messung der Oberflächenspannung mittels Testtinten

Eine weitere Möglichkeit, die Oberflächenenergie von Folien zu ermitteln, die sich vor allem durch ihre leichte und relativ schnelle Anwendbarkeit auszeichnet, ist die Durchführung einer Messung der Oberflächenspannung mittels Testtinten^[10]. Der Begriff "Tinte" wird dabei nicht im Sinne von Schreibtinte verwendet, sondern als Oberbegriff für eine farbige Flüssigkeit oder ein Flüssigkeitsgemisch, welches auf eine Oberfläche aufgetragen werden kann.

Eine solche Tinte, oder besser ein Satz Tinten, besteht in der Regel aus zwei mischbaren Flüssigkeiten unterschiedlicher Oberflächenspannung, wobei durch ein unterschiedliches Mischungsverhältnis der Flüssigkeiten zueinander die jeweilige Tinte eine bestimmte Oberflächenspannung erhält, die sich aus denen der einzelnen Flüssigkeiten ergibt. Zusätzlich enthalten die Tinten noch einen Farbstoff, der die Oberflächenspannung nicht beeinflussen sollte und nur zur Sichtbarmachung der Tinte auf einer Oberfläche dient.

Durch Variation der Mengen der Flüssigkeiten zueinander kann so eine komplette Reihe an verschiedenen Oberflächenspannungen abgedeckt werden. Im Bereich der Folienindustrie wird oft mit Tinten auf Basis von 2-Ethoxyethanol und Formamid gearbeitet, mit denen standardmäßig der Bereich von 30 mN/m bis 56 mN/m abgedeckt ist und die sich an internationalen Normen orientieren. Ein anderes System, wie es von Plasmatreat angeboten wird, verwendet eine Mischung aus Wasser und Ethanol und deckt den Bereich von 28 mN/m bis 72 mN/m ab. Es hat darüber hinaus den Vorteil, im Vergleich zu den erstgenannten Tinten ungiftig zu sein.

3.3.2 Siegelung

Eine wesentliche Eigenschaft fast jeder (Verpackungs-)Folie stellt ihre Siegelfähigkeit dar. Darunter versteht man das Verkleben oder besser: Verschmelzen einer Folie unter Wärmeeinfluss mit einer anderen Folie des normalerweise gleichen Typs.

Eine Siegelung von Folien kann notwendig sein, um aus den flachen Folien z. B. Tüten oder Beutel zu machen oder zur Verschließung von Rundumverpackungen (CD-Hüllen, Zigarettenpäckchen). Normalerweise wird die unbehandelte Seite einer Folie gesiegelt, es kommt aber auch vor, dass die behandelte Seite gesiegelt wird. Deshalb ist es wichtig, dass die Vorbehandlung die Siegelung nicht oder nur wenig beeinflusst.

Die Messung der Siegelungsstärke einer Folie wird folgendermaßen durchgeführt:

Zuerst werden 2 Stück Folie miteinander gesiegelt. Dazu werden die zu siegelenden Seiten übereinanderliegend zwischen zwei gezackte oder flache und beheizbare Metallplatten gelegt und diese beiden Platten anschließend mit einer definierten Kraft für einen bestimmten Zeitraum aufeinander gepresst. Dabei kommt es in der Folie zu Aufschmelzvorgängen, wodurch sich die beiden aufeinanderliegenden Oberflächen beim Abkühlen verbinden können.

Danach wird in einer Zugprüfmaschine versucht, diese Verbindung der beiden Folien wieder zu trennen und die dazu nötige Kraft gemessen. Ein schmales Stück der beiden gesiegelten Folien wird dazu genommen, die beiden freien Enden in zwei übereinanderliegende Halteklammern gespannt und diese Halteklammern dann langsam mit konstanter Geschwindigkeit auseinander gefahren (Abb. 3-13)^[11].



Abb. 3-13: Links im Bild schematischer Ausschnitt aus gesiegelter Folie, rechts Zugprüfmaschine mit in Halteklammern eingespannten gesiegelten Folien

Dabei wird eine Kraft auf die Siegelstelle ausgeübt, die gemessen wird. Solange die Siegelung hält und die aufgewendete Kraft nicht die Folie selber dehnt, steigt die Kraft linear an, bis schließlich ein oberer Grenzwert überschritten wird, ab dem die Siegelung der Kraft nicht mehr widersteht und die beiden Folien wieder voneinander abgelöst werden. Dabei stellt sich dann eine mehr oder weniger konstante Kraft ein, die geringer als die Kraft an dem Grenzwert ist. Eine solche Kurve ist exemplarisch in der folgenden Abbildung gezeigt (Abb. 3-14).



Abb. 3-14: Plot einer typischen Siegelkurve, aufgetragen ist Kraft [N] über Weg [mm]

Die relativ starken Schwankungen im Bereich der "konstanten" Kraft rühren unter anderem daher, dass die Siegelung keine 100% ig homogene Verbindung darstellt und deshalb sich Bereiche höherer und niedrigerer Haftung ablösen.

3.3.3 Farbhaftung und Tape-Test

Wie erwähnt, ist die Bedruckung von Polypropylenfolien einer der verbreitetsten Weiterverarbeitungsschritte. Eine Möglichkeit, die Haftung einer Farbe (oder auch einer Metallschicht) auf einer Folie zumindest partiell zu quantifizieren, stellt der sogenannte Tape-Test dar^[12].

Dazu wird die auf die bedruckte Folie (eine ausreichende Trocknungszeit der verwendeten Farbe vorausgesetzt) ein Streifen eines Klebstreifens aufgeklebt und anschließend im 90°-Winkel mit gleichmäßiger, aber nicht zu langsamer Geschwindigkeit abgezogen. Je nach Haftung der Farbe auf der Folie bleibt am Klebstreifen unterschiedlich viel Farbe haften. Im Idealfall verbleibt dabei die gesamte Farbe auf der Folie.

Aufgrund der üblicherweise fehlenden Möglichkeit zur absoluten Quantifizierung stellt dieser Test vor allem eine sehr gute Möglichkeit dar, verschiedene Systeme relativ zueinander zu vergleichen.

Vor allem durch verschiedene Farbsysteme (basierend auf dem Lösemittel oder der Art der farbgebenden Verbindung) lassen sich Oberflächen hier recht gut und praxisorientiert einordnen.

3.4 Entwicklung der Plasmatechnik

Das Openair[®]-Plasma-Verfahren

In der Plasmaquelle wird mittels Hochspannungsentladung ein Plasma erzeugt. Dazu wird eine Gasströmung an einer Entladungsstrecke vorbeigeführt. Das dabei entstehende Plasma wird mit Hilfe der Strömung durch einen Düsenkopf an die Oberfläche des Behandlungsmaterials transportiert (Abb. 3-15). Der Düsenkopf liegt auf Massepotential und hält so potentialführende Teile des Plasmastromes zurück. Zusätzlich bestimmt er die Geometrie des austretenden Strahls^[13].

Der Plasmastrahl kann, abhängig von der Leistung der Düse, 40 mm lang sein und eine Behandlungsbreite von 15 mm erzielen.

Die Plasmaquelle wird je nach erforderlicher Behandlungsleistung im Abstand von 10 – 40 mm mit einer Geschwindigkeit von 6 – 400 m/min relativ zur Oberfläche des Behandlungsmaterials bewegt.



Abb. 3-15: Aufbau eines Openair®-Plasmaerzeugers



Zur Vorbehandlung größerer Flächen stehen neben den Einzeldüsen unterschiedliche Rotationssysteme zur Verfügung (Abb. 3-16). Sie beinhalten z. T. mehrere Plasmaerzeuger, die mit sehr hoher Drehzahl rotieren. Je nach Durchmesser der Anordnung können so in einem Durchlauf bis 2000 mm Breite behandelt werden. Die Behandlungsgeschwindigkeit liegt bei maximal 40 m/min.

Abb. 3-16: rotierender Plasmaerzeuger

Vergleicht man das Openair[®]-System mit herkömmlichen Verfahren, so ähnelt es auf den ersten Blick der Beflammung. Jedoch ist die thermische Belastung der Oberfläche sehr viel geringer und eine effektive Aktivierung in einem weit größeren Prozessfenster gegeben. Dies führt zu einer höheren Prozesssicherheit.

Im Gegensatz zur Korona-Vorbehandlung, der Sprühkorona und der Freistrahlkorona weist der in der Plasmaquelle erzeugte Strahl kein elektrisches Potential auf. Das Behandlungsmaterial wird nicht mit Spannung beaufschlagt. Bei der Korona-Vorbehandlung wird der Behandlungseffekt immer mittels Kontakt von Entladungsfilamenten mit der Oberfläche erzielt, die die Oberfläche punktuell oder linienförmig berühren. Um die Einschlagstellen herum entstehen die eigentlichen Zentren mit erhöhter Aktivierung. Beim Openair[®]-System entsteht die Wirkung über einen homogenen Plasmastrahl. Dieser Strahl erzielt eine gleichmäßige und wesentlich höhere Aktivierung der Oberfläche. Die erreichte Oberflächenspannung ist meist größer als 72 mN/m und stellt für eine nachfolgende Verklebung nahezu ideale Voraussetzungen dar. Die elektrische Leitfähigkeit der zu behandelnden Materialien ist dabei unerheblich.

3.4.1 Konzeptionierung der Düsenform und –anordnung

3.4.1.1 Aktivierung nach der Extrusion

Ein Merkmal für einen hohen Plasmawirkungsgrad ist das Volumen des nutzbaren Plasmas. Aus vorherigen Untersuchungen war bekannt, dass dies vor allem durch Änderung der Düsenform zu erreichen ist.

Ziel der Forschungen in diesem ersten Projektstadium war deshalb die Vergrößerung des Plasmavolumens durch Entwicklung neuer Düsenformen unter Berücksichtigung eines gleichmäßigen Plasmaaustritts und einer reduzierten Temperatureinwirkung. Die Entwicklung musste auf ein vergrößertes wirksames Prozessfenster abzielen.

In Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass materialspezifisch und dickenbezogen bei zu großem Plasmavolumen eine Überbehandlung mit Standarddüsen gerade bei geringen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten erfolgt. Diese Düsen besitzen eine große Reichweite, was bei der Behandlung flacher Substrate jedoch nicht erforderlich ist. Es bestand somit Potential, dies in Behandlungsbreite umzusetzen.



Abb. 3-17: Düse mit Steuerluftaufsatz zur Verbreiterung und Kühlung des Plasma

Der zum einen beschrittene Weg, durch Spaltgeometrien eine Verbreiterung zu erreichen, erwies sich bei geringen Vorbehandlungsgeschwindigkeiten als schwierig, da es zu sichtbaren thermischen Einflüssen auf der Folie kam.

Als Lösung wurde ein neues Konzept verfolgt, mittels Hilfsluft den Plasmastrahl zu formen. Dazu wurde ein Standarddüsenkopf AGR 092 A mit einem Steuerluftaufsatz versehen (Abb. 3-18).



Abb. 3-18: Steuerluftaufsatz (links) und Steuerluftaufsatz mit Düsenkopf (von unten)

Durch Einblasen von Luft von zwei gegenüberliegenden Seiten in das Plasma wird dieses verbreitert und es entsteht eine Zone gleichmäßiger Plasmaausprägung. Gleichzeitig kann mittels der Hilfsluft die Temperatur des austretenden Plasmas deutlich reduziert und so eine thermische Schädigung des Materials gerade bei Einsatz direkt nach der Extrusion (Foliengeschwindigkeit nur wenige Meter pro Minute) vermieden werden.

3.4.1.2 Aktivierung nach Längs-/Querverstreckung

Eine direkte Anreihbarkeit der Standarddüse PFW 10 ist aufgrund ihrer besonderen Bauform nicht möglich, da der Düsenkörper breiter ist als der Düsenkopf und somit kein durchgängiges, lückenloses Plasmaband erzeugt werden kann. Eine durchgängige Plasmabehandlung war deshalb bisher nur durch eine mehrreihige Anordnung zu realisieren.

Ziel war es daher eine Düse mit deutlich geringerem Durchmesser der Brennkammer und einen Düsenkopf mit einer größeren Plasmabreite zu entwickeln, um so eine Überlappung benachbarter Plasmen zu ermöglichen. Weiterhin musste eine Vorbehandlungsgeschwindigkeit nach der Längsverstreckung von 100 - 200 m/min möglich sein.

Zur Erreichung dieses Zieles musste die Größe und Anordnung aller Düsenteile, bei Erhalt des bisherigen Prinzips der Plasmaerzeugung, drastisch verkleinert werden.

Hierbei war besonders die Erzeugung eines stabilen Ionisationsgasdralls zur Formung eines gleichmäßigen Plasmastrahls zu berücksichtigen. Dies wurde durch Modifikation der Elektrode erreicht, die mit schrägen Einkerbungen zur Führung des Arbeitsgases versehen wurde. Die Brennkammer der neu entwickelten Düse PFW 20 hat nunmehr eine Breite von 25 mm.

Passend zum neuen Düsenkonzept konnte durch Änderung der Spaltgeometrie eine angepasste Breitschlitzdüse entwickelt werden. Bisherige Breitschlitzdüsen besaßen nicht das erforderliche Plasmavolumen sowie die nötige Breite, um eine Kombination mit der PFW 20 zu ermöglichen. Die neue AGR 413 A Breitschlitzdüse, die neben einem 25 mm breiten horizontalen Plasmaaustrittsspalt zusätzlich seitliche vertikale Austrittsöffnungen besitzt, ermöglicht eine Überlappung des Plasmas mit weiteren angereihten Düsen (Abb. 3-19, Abb. 3-20). Eine deutliche Verschleißreduzierung gerade im Langzeitbetrieb konnte durch eine präzise, symmetrische Fertigung des Plasmaaustritts erzielt werden.





Abb. 3-20: Breitschlitzdüsenkopf AGR 413 A, horizontale Austrittsöffnung

Abb. 3-19: Breitschlitzdüsenkopf PT 6623, zweiteilig, richtungseinstellbar

In der anschließenden Entwicklungsphase wurden vier PFW 20 mit Breitschlitzdüse AGR 413 A in Reihe aufgebaut und in einem Werkzeug in Modulbauweise mit vier Transformatoren kombiniert, die bei höchster Leistungsausbeute ein Minimum an Wärmeentwicklung aufweisen. Diese so genannten G-Transformatoren sind eine Neuentwicklung mit fester Vergussmasse und äußerst kompakter Bauform. Die besondere Form und Art des Ferritkerns dieser Transformatoren lässt deutlich größere Leitungsquerschnitte und kürzere Leitungslängen zu. Die Anzahl der Windungen konnte im Vergleich zu bisherigen Transformatoren auf ca. 1/6 reduziert werden. Der Transformator ist somit in der Lage mehr Strom bei geringerer Wärmeentwicklung aufzunehmen und verfügt über einen deutlich verbesserten Wirkungsgrad. Weiterhin ist durch eine spezielle Zwischenisolierung ein dichtes Aneinanderlegen der verwendeten Leiter möglich. Die aus diesen Änderungen resultierende kompakte Bauform des Transformators war zwingende Voraussetzung für die Entwicklung des o.g. Werkzeuges, da der zur Verfügung stehende Raum die Anordnung der herkömmlichen Trafos nicht zugelassen und die Ableitung überschüssiger Wärme nicht ermöglicht hätte.

Das Werkzeug AGR 468 C (Abb. 3-21; Abb. 3-22), mit vier in Reihe angeordneten PFW 20 Düsen mit Breitschlitzdüse AGR 413 A bzw. PT 6623 hat eine theoretische Gesamtvorbehandlungsbreite von ca. 10 cm.



Abb. 3-21: AGR 468 C Zeichnung



Abb. 3-22: AGR 468 C

Die 4 Transformatoren sind auf einer Edelstahlplatte direkt über den Düsen angeordnet, um den Leitungsverlust zwischen Trafo und Düse möglichst gering zu halten. Die Module lassen sich beliebig, lückenlos aneinanderreihen (Abb. 3-23, Abb. 3-24).



Abb. 3-23: AGR 468 C II, Zeichnung (2 x AGR 468 C)



Abb. 3-24: AGR 468 C II im Betrieb

3.4.2 Hochspannungstechnik

3.4.2.1 Einleitung

Es wurde ein neuer Generatortyp entwickelt, der parallelen Betrieb von mehreren Plasmadüsen mit einer einzigen Endstufe zulässt. Um die fertigungsbedingten unterschiedlichen Halbleiterschaltzeiten auszugleichen, wurde ein digitales Frequenzmodul entwickelt, welches das zeitgenaue Schalten der Zündimpulsmodule (ZIPs) ermöglicht. Weitere Modifikationen machten den Betrieb von 4 Plasmadüsen an einem ZIP möglich. Durch den neu entwickelten modularen Generatoraufbau können nun im Prinzip beliebig viele ZIPs und entsprechend viele Plasmadüsen gleichzeitig betrieben werden.

Durch die Steuerungsankopplung mittels Kunststofflichtwellenleiter werden störende Einflüsse auf die Steuerelektronik durch entstehende Hochspannungsfelder vermieden. Die Auswertung von Fehlermeldungen kann über ein Liquid Crystal Display (LCD) vorgenommen werden, was die gesamte Anlage bedienungsfreundlich macht.



Abb. 3-25: Schaltschränke für den Generator (links), den Heizpatronenregler (Mitte) und die Gasversorgung (rechts)

Der Aufbau ist für insgesamt 32 Düsen ausgelegt; 16 Düsen zur Beschichtung und 16 Düsen zur Aktivierung von Oberflächen. Neben dem Generatorschaltschrank wurde ein Schaltschrank mit dem Regler für die Heizpatronen sowie den Druckreglern und Massendurchflussreglern für die gesamte Gasversorgung (sowohl für die Aktivierungsdüsen als auch für die Beschichtungssysteme) bestückt (Abb. 3-25). Praktische Versuche haben gezeigt, dass dieser neue Generatortyp für den Langzeitbetrieb geeignet ist.

3.4.2.2 Generatorentwicklung

3.4.2.2.1 Prinzip des Standardgenerators

Der ursprüngliche Generator arbeitet mit Impulsen, die in einem Eingangsschwingkreis mit einem Kondensator erzeugt werden. Er bietet den Vorteil eines steilen Spannungshubes mit schmaler Pulsbreite. Allerdings sind beide Parameter nicht einzeln einstellbar, da der Generator auf Resonanz arbeitet, d.h. Spannung und Frequenz werden immer gleichzeitig verstellt.



Systemaufbau Standardgenerator

Abb. 3-26: Systemaufbau des Eigenresonanzprinzips

3.4.2.2.2 Zielsetzung

Ziel war es, einen Generator zu entwickeln, der In der Lage ist, die Zündcharakteristik der Lichtbögen durch diverse Parametereinstellungen auf den gegebenen Anwendungsfall (Aktivierung bzw. Beschichtung mit Luft oder Stickstoff als Ionisationsgas / Trägergas) abzustimmen. Weitere Überlegungen führten zu folgenden drei Generatoreigenschaften, die ein größeres Parameterfenster ermöglichen sollten.

- 1. Die Frequenzregelung sollte zwischen 17 und 25 kHz möglich sein (ursprünglicher Generator 17 kHz).
- 2. Die Transformatorausgangsspannung sollte symmetrisch sein (ursprünglicher Generator unsymmetrisch).
- 3. Frequenz und Spannung sollten getrennt voneinander einzustellen sein (beim ursprünglichen Generator führt eine Erhöhung der Spannung zeitgleich zu einer Erhöhung der Frequenz (Resonanzprinzip)).

Die wichtigsten neu entwickelten Komponenten sind Trafo, Ansteuermodul und Zündimpulsmodul (ZIP-Modul). Dabei kam der gezielten Abstimmung von ZIP-Modul und Hochspannungstransformator besondere Bedeutung zu. Es entstand so eine neue Einheit, auf die wiederum ein erstmals eingesetztes digitales Ansteuermodul (DDM-Modul) abgestimmt werden musste. Im Folgenden werden die einzelnen Entwicklungsschritte näher beschrieben.

3.4.2.2.3 Hochspannungstransformator und Zündimpulsmodul (ZIP-Modul)

Höhere Frequenzen konnten durch schneller schaltende Halbleiter (Isolated Gate Bibolar Transistor: IGBT) realisiert werden, die folgende Vorteile bieten:

- positiver Temperaturkoeffizient der Durchlassspannung ("selbsttätige" statische Symmetrierung bei Parallelschaltung)
- niedrigerer, jedoch teilweise längerer Tailstrom beim Ausschalten; niedrigere Ausschaltverluste bei $T_j = 125 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- insgesamt kürzere Schaltzeiten und niedrigere Schaltverluste (bei hartem Schalten)
- wesentlich geringere Temperaturabhängigkeit der Schaltzeiten/Schaltverluste (T_j = 125°C) und des Tailstromes
- größere Robustheit durch bessere Strombegrenzung im Überlastfall



Abb. 3-27: Zündimpulsmodul (ZIP)

Störsicherheit konnte durch eine elektronische Überwachung der Halbleiter realisiert werden, die bei zu hohem Spannungsabfall zwischen Kollektor und Emitter am IGBT die Ansteuerung am Gate unterbricht. Bei Überlast und zu hoher Temperatur der IGBTs wird das DDM-Modul abgeschaltet und so eine Beschädigung des ZIP wirkungsvoll vermieden.

Erstmals konnte eine Anreihbarkeit von ZIPs durch Lichtwellenleitertechnik realisiert werden. Dadurch wurde der synchrone Betrieb der ZIPs ermöglicht und so ein störungsfreier Betrieb sichergestellt. Es ist nun der Betrieb von bis zu 32 Düsen an einem Generator möglich.

Durch eine Kopplungsanpassung über Kondensatoren konnte eine volle Abwärtskompatiblität zu älteren Generationen von Hochspannungstransformatoren sichergestellt werden.

3.4.2.2.4 Hochspannungstransformatoren

Die neu entwickelte Generation von Hochspannungstransformatoren führte zu folgenden Vorteilen gegenüber der Vorgängergeneration:

- Leistungserhöhung und besserer Wirkungsgrad durch andere Wicklungsverhältnisse zwischen Primär- und Sekundärkreis und entsprechender Kopplung des Ferritkernes. Dies führte zu einer geringeren Wärmeabgabe
- kleinere Bauform durch Auswahl des Ferritmaterials und der Ferritform
- hohe Störsicherheit
- kostengünstigere Herstellung
- längere Haltbarkeit

3.4.2.2.5 Ansteuermodul (DDM-Modul)

Das für die neue Hochspannungserzeugung entwickelte Ansteuerungsmodul zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- benutzerfreundliche Bedienung
- digitale Leistungsvorgabe (Vorgabe von Bereichen in denen der Kunde arbeiten darf)
- zusätzlich Leistungsanzeige
- Anzeige von Fehlermeldungen
- zentrale Leistungssteuerung



Abb. 3-28: Digitales Ansteuermodul (DDM 0309)

3.4.2.2.6 Prinzip des neuen Generators

Abb. 3-29 zeigt den Systemaufbau des neu entwickelten Generators. Letztendlich bestand die Lösung in einer Gegentaktschaltung mit zwei Halbleitern und einem Kondensator zur Dämpfung. Dieser Generator, der nach dem Prinzip des "Gegentaktes mit Kondensatorkopplung" arbeitet, ist in der Lage, sehr viel steilere Strom- und Spannungsimpulse zu erzeugen. Daraus resultieren ein sehr hoher Wirkungsgrad und eine fast rechteckige Ausgangskurve. Weiterhin ist nun eine einfache Leistungsregelung über die Änderung der Frequenz möglich.



Systemaufbau neuer Generator

Abb. 3-29: Systemaufbau des neu entwickelten Generators

Messungen des Vorbehandlungsergebnisses unter Verwendung des Standardgenerators (hier exemplarisch für die von Treofan gelieferte Folie NNA40 durchgeführt (Abb. 3-30)) zeigten, dass dieser Generator mit Stickstoff als Ionisationsgas die geforderte Behandlungsbreite von mindestens 25 mm pro Düse sowie eine Oberflächenenergie (OE) von mindestens 50 mN/m (gemessen mit Testtinten auf Methanol/Wasser Basis) bis zu einer Geschwindigkeit von 100 m/min erreichte, aber wie erwartet keine höhere Leistung pro Düse lieferte.

	NNA40, N2, 3				
		Abstand [mn	n]		
	3,5 2,5 1,5				
Geschw.	50	50/20	50/25	72/25	50/20
[m/min]	100	50/14	50/22	72/20 50/25	40/25
	150	40/23	50/21	50/23	40/24
	200	40/17	50/15	50/19	40/17
	250	40/17	<50	40/22	40/17

Abb. 3-30: OE [mN/m] und Behandlungsbreite (OE/Behandlungsbreite [mm]) in Abhängigkeit von Verfahrgeschwindigkeit und Abstand (alter Generator)

Messungen unter Verwendung des neuen Generators zeigen, dass die Leistungssteigerung nun Verfahrgeschwindigkeiten bis zu 250 m/min (Folie NNA40) bei voller Behandlungsbreite von 25 mm pro Düse ermöglicht (Abb. 3-31).

	NNA40, N2, 3	3000 L/h, neue			
			-		
		Abstand [mn	nj		
		3,5	2,5	1,5	0,5
Geschw.	50	50/20	56/25	72/25	50/22
[m/min]	100	50/19	50/25	72/25	50/14
	150	40/25	50/23	72/25	40/25
	200	40/21	50/23	50/25	40/24
	250	40/20	50/22	50/25	40/22

Abb. 3-31: OE [mN/m] und Behandlungsbreite (OE/Behandlungsbreite [mm]) in Abhängigkeit von Verfahrgeschwindigkeit und Abstand (neuer Generator)

3.4.3 Plasmapolymerisation

Neben der reinen Aktivierung von PP-Folien mit Atmosphärendruckplasma stellt die Beschichtung unter Zusatz von geeigneten Zusatzstoffen (Precursoren) eine potentielle Möglichkeit dar, die Oberflächenenergie zu erhöhen und unter thermischem und möglicherweise auch mechanischem Einfluss des Substrates zu stabilisieren.

Hierzu werden dem Plasma Zusatzstoffe beigemischt, die im Plasma fragmentieren und auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates zu einer polymerähnlichen Schicht rekombinieren.

3.4.3.1 Verdampfer- und Düsenkopfentwicklung

3.4.3.1.1 Laboranlage

Zur Verdampfung des Precursors wurde ein Dosiersystem mit elektronischen Massendurchflussreglern verwendet. Der flüssige Precursor wird hier in einem CEM System (controlled evaporator mixer) verdampft. Dazu wird er zunächst mit Hilfe eines hochpräzisen Flüssigkeitsmassendurchflussreglers in eine Mischkammer überführt und dort mit einem Trägergas (Luft oder Stickstoff) gemischt. Anschließend wird das so enstandene Aerosol im Verdampfer in die Gasphase überführt und über einen beheizten Schlauch in den Düsenkopf des Openair- Plasma[®]-Systems eingebracht.

Das System gewährleistet absolut präzise und reproduzierbare Einstellungen des Durchflusses von Trägergas und Precursor sowie der Verdampfertemperatur. Ein Heizschlauch zwischen Dosiersystem und Düse verhindert dabei ein Kondensieren des Precursors (Abb. 3-32).



Abb. 3-32: Laboranlage: Plasmadüse mit Heizschlauch (links) und Precursor- / Trägergasregelung (schematische Darstellung rechts)

3.4.3.1.2 Konstruktion eines kompakten Verdampfers

Das unter 3.4.3.1.1 beschriebene System zur Verdampfung der flüssigen Precursoren hat eine Temperaturobergrenze von 200° C, die zur Verdampfung der im Projekt anfangs ausschließlich verwendeten Precursoren Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Tetraethoxysilan (TEOS) ausreichte. Die Verwendung von Precursoren mit Siedepunkten über 180 °C (z. B. Triethylphosphat: TEP) ist mit diesem System nicht möglich. Sämtliche handelsüblichen Systeme weisen zu niedrige Temperaturgrenzen auf, weshalb der gasförmige Einsatz hochsiedender Precursoren die Neuentwicklung eines Verdampfers erforderte.

Weiterhin ermöglicht das bisher verwendete System nur den Betrieb einer Einzeldüse. Aufgrund der großen Bauform des Verdampfers war eine Aneinanderreihung mehrerer Verdampfer direkt am Vorbehandlungswerkzeug zur Beschickung einer Vielzahl in Reihe angeordneter Düsen mit Precursor nicht möglich. Dies ist aber nötig, um Wärmeverluste zwischen Verdampfer und Düse zu minimieren und auf sperrige Heizschläuche verzichten zu können.

Ziel war es deshalb, einen Verdampfer zu entwickeln, dessen Wärmetauschereinheit maximal die Breite der Düse von 25 mm einnimmt, um die geforderte Anreihbarkeit zu ermöglichen. Weiterhin sollte die Temperaturobergrenze bei mindestens 250 °C

liegen, um die Verdampfung hochsiedender Precursoren sicherzustellen. Es sollte außerdem ein System entwickelt werden, das es ermöglicht, den Precursor auf eine Vielzahl von Düsen zu verteilen.

Der entwickelte Verdampfer besteht im Groben aus einer Heizpatrone, die von einem langen Edelstahlrohr umgeben ist. Vorgeschaltet ist eine Einheit zur Mischung des flüssigen Precursors mit dem Trägergas.

Zusammen mit einer Regeleinheit für die Heizpatrone, einem Massendurchflussregler für das Trägergas sowie einer Einrichtung zum Transport des Precursors, ermöglicht der vorliegende Verdampfer so die kontrollierte und gleichmäßige Verdampfung eines Precursors mit Siedepunkten von bis zu ca. 270 °C (Verdampfertemperatur 300 °C).



Abb. 3-33: Montage des Verdampfers direkt am Düsenkörper (ohne Heizpatrone)

Der Durchmesser des Verdampfers beträgt nur 24 mm, so dass eine direkte Anreihbarkeit am Vorbehandlungswerkzeug AGR 468 C bzw. AGR 468 C II gewährleistet ist (Abb. 3-33). Der Prototyp eines 8-fach Verdampfers ist in (Abb. 3-34, Abb. 3-35) dargestellt.



Abb. 3-35: 8-fach Verdampfer geschlossen

Abb. 3-34: 8-fach Verdampfer geöffnet

3.4.3.1.3 Konstruktion der Düsenköpfe

Zur gezielten Einleitung des verdampften Precursors in den Plasmastrahl mussten entsprechende Düsenköpfe mit seitlicher Einspeisung entwickelt werden. Die bereits in der Vergangenheit eingesetzten Düsenköpfe mit 4 mm Bohrung (Abb. 3-36, rechts) besitzen aber eine zu geringe Behandlungsbreite (Abb. 3-38). Um die Zielsetzung einer flächigen Aktivierung und Beschichtung erfüllen zu können, sind diverse Anforderungen an die Düsenkopfgeometrie zu stellen. Zunächst muss das aktive Plasma gleichmäßig auf eine Breite von bis zu 25 mm gespreizt werden. Der Precursor muss dann auf der gesamten Breite gleichmäßig verteilt werden.

Zur besseren Montage und Ausrichtung wurde die Breitschlitzdüse AGR 413 A umkonstruiert, so dass sie nun auch richtungseinstellbar ist. Ausgehend von dieser neuen Breitschlitzdüse (PT-6623), die neben einem 25 mm breiten horizontalen Plasma-Austrittsspalt zusätzlich seitliche vertikale Austrittsöffnungen besitzt, wurde für die Verwendung als Polymerisationsdüse eine Modifikation zur Einspeisung des Precursors vorgenommen (PT-6591 in Abb. 3-36). Bei diesen beiden Endversionen entfaltet sich das Plasma bei Verwendung von Stickstoff als Ionisationsgas homogen über die gesamte Breite des Austrittspaltes. Eine deutliche Verschleißreduzierung im Langzeitbetrieb konnte durch Verwendung eines speziellen Materials (Aluminiumbronze) erzielt werden.



Abb. 3-36: Breitschlitzdüsenkopf zur Aktivierung (links) und Polymerisations-Düsenkopf zur Beschichtung (Breitschlitz Mitte, 4 mm Bohrung rechts)

Um die Abscheidung einer Schicht durch die einzelnen Düsenkopftypen charakterisieren zu können, wurde die OSEE-Technik² eingesetzt. Dieses erfordert jedoch aufgrund des Messprinzips ein metallisches Substratmaterial, welches in der Lage ist, bei Beleuchtung mit UV-Licht Elektronen zu emittieren (photoelektrischer Effekt). Die aufgetragene Schicht vermindert die Anzahl der emittierten Elektronen und es können somit Aussagen über die Gleichmäßigkeit der Beschichtung gemacht werden. Wenn geeignete Standards vorliegen und sich das OSEE-Signal innerhalb des Messbereichs befindet, sind sogar Aussagen bezüglich der Schichtdicken möglich.

OSEE-Messtechnik

Werden Metalle oder bestimmte andere Oberflächen mit ultraviolettem (UV) Licht geeigneter Wellenlänge (Energie) bestrahlt, so emittieren Elektronen von der Oberfläche. Die emittierten und sich anschließend ausbreitenden Elektronen werden über einen Luftspalt hinweg mit einer unter Spannung stehenden (biased) Kollektor-

² OSEE: Optical Stimulation of Electron Emission

elektrode, die sich am Ende des Sensors befindet, gesammelt (Abb. 3-37). Der gemessene Strom wird dann auf dem Display des Messgerätes angezeigt. Wird der Abstand zwischen Probe und Sensor konstant gehalten, so kann der gemessene Photostrom, der sich in einer Größenordnung von 10⁻¹⁰ bis 10⁻¹² As bewegt, Informationen über die Oberfläche (z. B. chemische Zusammensetzung, elektrische Struktur) liefern. Kontaminationen oder dünne Filme auf der Oberfläche können, je nach eigener Photoemissionscharakteristik, die Emission vom reinen Substratmaterial entweder verstärken oder abschwächen ^[14].



Abb. 3-37: OSEE-Messsystem und Funktionsprinzip

Beispielhaft sind hier die Beschichtungsspuren eines Standardpolymerisations-Düsenkopfes (PT-6762) und des Polymerisations-Düsenkopfes (PT-6591) gezeigt (Abb. 3-38). Ein gereinigtes Aluminiumblech wurde mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) bzw. Triethylphosphat (TEP) als Precursor und Luft als Träger- und Ionisationsgas beschichtet. Die Beschichtungsrichtung ist jeweils durch einen Pfeil gekennzeichnet.



PT-6762

PT-6591

Abb. 3-38: OSEE-Flächenanalyse eines partiell beschichteten Aluminiumbleches: Standard-Polymerisations-Düsenkopf PT6762 (links mit HMDSO) und Breitschlitz-Polymerisationsdüsenkopf PT6591 (rechts mit TEP). Die Spurbreite kann deutlich anhand des OSEE-Signals nachvollzogen werden. Ein hohes Signal bedeutet, dass das Aluminium unbeschichtet ist (wurde als Referenz mit gemessen), ein Absinken des OSEE-Signals gibt die beschichteten Oberflächenbereiche wieder. Bei einem Standard-Düsenkopf liegt die Beschichtungsbreite bei etwa 5 – 7 mm. Die mit dem Prototyp des Polymerisations-Düsenkopfes (PT-6591) aufgetragene Schicht hat etwa eine Breite von 15-20 mm, ist aber aufgrund von Montagetoleranzen etwas inhomogen. Diese Fehler wurden bei der Fertigung weiterer Düsenköpfe behoben.

3.4.3.2 Verteilung und Dosierung des Precursors

Die gleichmäßige Verteilung des Precursors auf mehrere Beschichtungsdüsen musste sichergestellt werden, da Abweichungen zu unterschiedlichen Beschichtungsdicken und damit zu Schwankungen der Folienaktivität führen können. Mehrere Lösungsansätze wurden verfolgt.

3.4.3.2.1 Schlauchpumpe

Um eine gleichmäßige Verteilung des Precursors auf alle Verdampfer zu erreichen, wurde eine Schlauchpumpe eingesetzt (Abb. 3-39). Über die Drehzahl und den jeweiligen Schlauchinnendurchmesser kann die gewünschte Precursormenge in den Verdampfer gefördert werden. Jeder Verdampfer wird unabhängig über einen eigenen Schlauch versorgt.



Abb. 3-39: Schlauchpumpe mit 8-fach Verdampfer

Die Gleichmäßigkeit der Schlauchpumpe wurde mit Wasser als Precursorersatz untersucht. Dazu wurden zunächst verschiedene Drehzahleinstellungen vorgegeben und jeweils die aus einem Becherglas angesaugte Wassermenge ermittelt.

Für die Tests standen zwei unterschiedliche Schläuche mit Innendurchmessern von 0,51 mm und 0,38 mm zur Verfügung. Für beide Schlauchtypen wurde die Abhängigkeit des Fördervolumens von der Drehzahleinstellung der Schlauchpumpe analysiert und auch die Gleichmäßigkeit aller Kanäle (Schläuche) untereinander bewertet (Abb. 3-40, Abb. 3-41).



Abb. 3-40: Schlauch mit 0,51 mm Innendurchmesser: Precursordurchfluss (Wasser) in Abhängigkeit der Drehzahleinstellung (links) und Vergleich der einzelnen Kanäle bei 10 % Drehzahleinstellung (rechts).



Abb. 3-41: Schlauch mit 0,38 mm Innendurchmesser: Precursordurchfluss (Wasser) in Abhängigkeit der Drehzahleinstellung (links) und Vergleich der einzelnen Kanäle bei 20 % Drehzahleinstellung (rechts).

Kanal 1 und 7 (Abb. 3-41) zeigten etwas zu hohe Durchflüsse. Es zeigte sich, dass die Schläuche aus unterschiedlichen Chargen stammten und daher unterschiedliche Innendurchmesser aufwiesen. Nach einem Schlauchwechsel ist deshalb eine erneute Kalibrierung des Systems unvermeidlich.

Eine direkte Übertragung der geförderten Flüssigkeitsmenge auf andere Precursoren ist bei diesem System ohne Umrechnung möglich, da die Durchflussmenge allein von der Schlauchgeometrie und der Drehzahleinstellung der Pumpe abhängig ist und nicht von den physikalischen Eigenschaften des Precusors. Allerdings sollte das Schlauchmaterial gegenüber den eingesetzten Precursoren beständig sein. Des Weiteren haben Trägergasstrom und Verdampfertemperatur keinen Einfluss auf die geförderte Precursormenge.

Da das System, unter der Vorraussetzung, dass Schläuche derselben Charge verwendet werden, eine sehr einheitliche und gleichmäßige Precursorverdampfung zeigt, ist es sehr gut für den Betrieb einer Vielfachverdampfereinheit geeignet. Als Industrielösung kann die Schlauchpumpe allerdings nicht angesehen werden, da die Schläuche im Dauerbetrieb nicht zu vernachlässigende Abnutzungserscheinungen zeigen und regelmäßig ausgetauscht werden müssen. Für den Laborbetrieb ist diese Anlage gerade auch wegen der Möglichkeit eines schnellen Precursorwechsels bestens geeignet.

3.4.3.2.2 Verteilung und Dosierung über Mikro-Schläuche mit Drucktank

Frühere Versuche hatten gezeigt, dass eine Verteilung des Precursors über Schläuche nach dem Prinzip eines Baumverteilers zur Kopplung der Verdampfer führt. Durch den Übergang des Precursors in die Gasphase baut sich in den jeweiligen Verdampfern ein Gegendruck auf, der dann den Precursor in die Schlauchzuleitung zurückdrückt. Die Rückkopplung mit den anderen Verdampfern über die Zuleitung führt zu einer ungleichmäßigen Verdampfung.

Durch die Verwendung von Mikro-Schläuchen mit einem sehr kleinen Innendurchmesser in Kombination mit einem Drucktank konnte jedoch nach obigem Prinzip eine gleichmäßige Verteilung des Precursors auf die 8 Verdampfer erreicht werden. Der Precursor wurde mittels des angelegten Tankdrucks durch die Verteilerrohre zu den Schläuchen geleitet und in die Verdampfer gedrückt (Abb. 3-42). Die Druckdifferenz zwischen Tank und Verdampfer war groß genug bzw. der Schlauchinnendurchmesser klein genug, damit zwischen den einzelnen Schlauchkanälen eine Rückkopplung vermieden werden konnte. Der Precursor strömte nur noch in eine Richtung und wurde nicht zurückgedrückt.



Abb. 3-42: Anschluss der Mikro-Schläuche an den Verdampfer

Die Verteilung des Precursors ist wie in Abb. 3-43 rechts ersichtlich relativ gleichmäßig. Es sind nur kleine Unterschiede zwischen den einzelnen Kanälen (Schläuchen) zu erkennen. Der Grund hierfür ist in der Verteilung des Trägergases zu sehen. Hier erfolgt die Verteilung auf die einzelnen Verdampfer über ein gelochtes Rohr. Der auftretende Druckgradient führt dazu, dass Kanal 8 mit dem höchsten Trägergasstrom und Kanal 1 mit dem niedrigsten Trägergasstrom versorgt wird. Kanal 8 hat deshalb den kleinsten Precursordurchfluss (höchster Gegendruck).


Abb. 3-43: Schlauch mit kleinem Innendurchmesser: Precursordurchfluss (Wasser) in Abhängigkeit vom Precursortankdruck bei Kanal 1 (links) und Vergleich der einzelnen Schläuche bei unterschiedlichen Drücken (rechts). Parameter: 100 L/h Trägergas pro Verdampfer bei Raumtemperatur.

3.4.3.2.3 Kapillarrohre mit Drucktank

Aufgrund der positiven Versuchsergebnisse mit den Mikro-Schläuchen (Kap. 3.4.3.2.2) wurden für eine industriell einsetzbare Anlage die Mikroschläuche aus Kunststoff durch Kapillarrohre aus Edelstahl ersetzt. Dieser Werkstoff eignet sich sehr viel besser für die am häufigsten eingesetzten Precursoren und ist zudem mechanisch und thermisch belastbarer.

Für die Versuche wurde zunächst ein Kapillarrohr mit einem Innendurchmesser von unter 0,5 mm und einer Länge von 500 mm verwendet. Die Kennlinie (Abhängigkeit des Precursordurchflusses in Abhängigkeit vom Tankdruck) ist in Abb. 3-44 dargestellt. Für diese Versuchsreihe wurde Wasser als Precursorflüssigkeit eingesetzt.

Anzumerken ist hierbei, dass selbst bei einem Tankdruck von 0 bar allein durch den hydrostatischen Druck der Precursorflüssigkeit ein Durchfluss von 1,4 mL/min zu messen ist (Abb. 3-44). Eine Dosierung des Precursors allein durch Änderung des Tankdrucks ist deshalb mit dieser Kapillare nicht möglich.



Abb. 3-44: Kapillarrohr mit Innendurchmesser unter 0,5 mm: Precursordurchfluss (Wasser) in Abhängigkeit vom Precursortankdruck. Die Kapillare wurde ohne Verdampfer gegen Atmosphärendruck getestet.

Die angestrebte Precursormenge sollte sich in einem Bereich zwischen 0.5 mL und 2 mL/min bewegen. Daher wurde ein Kapillarrohr mit einer wesentlich kleineren Querschnittsfläche gewählt (unter 0.2 mm Innendurchmesser). Auch diese Kapillaren wurden bei Raumtemperatur gegen Atmosphärendruck getestet, d.h. sie wurden nicht an die Verdampfer angeschlossen. Als Precursorflüssigkeit kam auch hier Wasser zum Einsatz.



Abb. 3-45: Kapillarrohr mit Innendurchmesser unter 0,2 mm: Precursordurchfluss (Wasser) in Abhängigkeit vom Precursortankdruck (links) und Vergleich der einzelnen Kapillarrohre bei unterschiedlichen Drücken (rechts). Die Tests der Kapillaren wurden ohne Verdampfer gegen Atmosphärendruck durchgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 3-45 dargestellt. Zwei der Kapillarrohre besitzen trotz präziser Bearbeitung keinen bzw. zu geringen Durchfluss. Aufgrund dieser Resultate ist eine genaue Kontrolle aller Kapillarrohre erforderlich, um einen einwandfreien Betrieb der damit ausgerüsteten Beschichtungsanlagen zu ermöglichen.

Bei einem Tankdruck von 2 bar wird bei allen freien Kapillaren ein Durchfluss von etwa 0,9 mL/min erreicht (Precursorflüssigkeit: Wasser). Dies entspricht in etwa den Precursormengen die bei den später durchzuführenden Versuchen eingesetzt werden sollen. Allerdings kann der für Wasser ermittelte Durchfluss nicht direkt auf andere Precursorflüssigkeiten übertragen werden, da diese in der Regel andere physikalische Eigenschaften (dynamische Viskosität, Dichte, etc.) haben.

3.4.3.2.4 Zweistoffdüsen mit Druckausgleichstank

Die pneumatisch arbeitende Zweistoffdüse SAD der Firma Naiss, Berlin eignet sich zum Zerstäuben von nieder- bis mittelviskosen Medien. Das Sprühverhalten kann von grobem bis hin zu feinem Sprühnebel eingestellt werden. Der Precursordurchfluss wird mittels Nadelventil justiert und kann auch vollständig und tropffrei gestoppt werden. Der Betrieb dieser Zweistoffdüsen kann nach drei Prinzipien erfolgen. Man unterscheidet Saugprinzip, Zulaufprinzip und Flüssigkeitsdruckprinzip. Um bezüglich des Precursordurchflusses unabhängiger vom Trägergasstrom sowie von Vordruck und Verdampfertemperatur zu sein, wurde das Saugprinzip favorisiert. Hierbei arbeitet die Düse nach dem Venturi-Prinzip. Dies bedeutet, dass das Medium durch die an der Düsenöffnung vorbeiströmende Zerstäubungsluft mitgerissen wird. Dies funktioniert allerdings nur, wenn am Düsenaustritt und im Precursorbehälter derselbe Druck herrscht. Da die Düse jedoch direkt an den Verdampfer angeschlossen wird, liegt auf der Sprühseite der Düse ein höherer Druck an als auf der Ansaugseite (Gegendruck des Verdampfers) und der Precursor wird in den Tank zurückgedrückt. Dieser Effekt kann behoben werden, indem ein Druckausgleich zwischen Verdampfer und Tank geschaffen wird.

Die Abhängigkeit der versprühten Precursormenge von der Nadelposition (bzw. der Düsenverstellschraube) wurde mit Wasser als Precursorersatz getestet. Die Düsenverstellschraube ist vom Hersteller durch eine Gewindestange mit Innensechskant ("Madenschraube") realisiert worden, die aber aufgrund der fehlenden Skalierung nur sehr schwer auf reproduzierbare Positionen eingestellt werden kann.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 3-46 dargestellt. Die einzelnen Düsen weisen z. T. einen erheblichen Unterschied beim Precursordurchfluss in Abhängigkeit von der Düsenverstellschraube auf. Die Nullposition (Nadelventil vollständig geschlossen) muss durch äußerst vorsichtiges Zudrehen und visuelle Kontrolle des Precursorflusses / -nebels ermittelt werden. Durch zu starkes Zudrehen kann die Nadel stecken bleiben bzw. der Konus im Sprühkopf verformt werden oder sogar einreißen. Durch eine veränderte Konusgeometrie wird dann ein anderes Precursordurchflussverhalten in Abhängigkeit vom Nadelhub (Düsenverstellschraube) erhalten. Dies erklärt das teilweise sehr unterschiedliche Verhalten der einzelnen Düsen.



Abb. 3-46: Zweistoffdüse: Precursordurchfluss (Wasser) in Abhängigkeit von der Düsenverstellschraube (links bis 3 Umdrehungen, rechts bis 1 Umdrehung). 300 L/h Trägergas Luft bei Raumtemperatur (Verdampfer nicht geheizt).

Um die Precursormenge unabhängig vom Nadelhub (und damit der Position der Düsenverstellschraube) regeln zu können, wurde der Druck im Verdampfer gemessen. Dieser Druck kommt zum einen durch das strömende Trägergas und zum anderen durch den verdampfenden Precursor zu Stande. Misst man nun die Druckdifferenz zwischen den beiden Nadelpositionen geschlossen und geöffnet, so erhält man ein nur vom Precursor abhängiges Signal. Eine Auswertung bezüglich des Precursordurchflusses ist nun möglich. Der Zusammenhang ist für einen nicht beheizten Verdampfer (also bei Raumtemperatur) in Abb. 3-47 für verschiedene Zweistoffdüsen dargestellt.



Abb. 3-47: Zweistoffdüse: Precursordurchfluss (Wasser) in Abhängigkeit von der Druckdifferenz. 300 L/h Trägergas Luft bei Raumtemperatur (Verdampfer nicht geheizt).



Abb. 3-48: Zweistoffdüse: Precursordurchfluss (Wasser) in Abhängigkeit von der Druckdifferenz. 300 L/h Trägergas Luft bei Raumtemperatur (Verdampfer nicht geheizt), detaillierte Messungen.

Die Messungen der kompletten Düsencharakteristiken (von Nadel geschlossen bis vollständig geöffnet) erfolgten zunächst mit einem analogen Manometer mit 0,05 bar Skalenteilung. Der für die späteren Versuche relevante Durchflussbereich von 0 - 3 mL/min wurde anschließend bei einer Düse mit einem digitalen Drucksensor (0,01 bar Anzeigegenauigkeit) untersucht (Abb. 3-48). Die gemessenen Werte zeigen einen deutlichen Zusammenhang von Durchfluss und Differenzdruck.

Es ist nun möglich, mit Hilfe eines digitalen Manometers die Düse unter Verwendung der Verstellschraube auf einen Durchfluss von 0 - 3 mL/min einzustellen. Die Messungenauigkeit des Manometers verursacht jedoch in diesem schmalen Druckbereich von etwa 0 - 0,1 bar einen Fehler von einigen zehntel mL/min im Precursordurchfluss und ist deshalb nur für größere Precursordurchflüsse ab 1,5 mL/min sinnvoll.

3.4.3.3 Aufbau der Kapillar- & Düsentechnik

3.4.3.3.1 Kapillartechnik

Aufgrund der positiven Vorversuche mit den Mikro-Schläuchen (siehe 3.4.3.2.2) wurde für ein industrietaugliches System der Einsatz von Kapillarrohren aus Edelstahl getestet (Kap. 3.4.3.2.3). An dieser Stelle soll der Aufbau einer entsprechenden Anlage näher beschrieben werden.

In Abb. 3-49 ist das Schema der Kapillartechnik für eine 8-fache Beschichtungseinheit dargestellt.



Abb. 3-49: Schematische Darstellung der Precursorzuführung mittels Kapillarrohr und Drucktank

Der Precursor wird in den Drucktank gefüllt und anschließend durch Anlegen eines Drucks zwischen 2 und 4 bar mittels Trägergas in den Verdampfer transportiert (Abb. 3-49). Durch Variation des Precursortankdrucks ist eine präzise Dosierung und Verteilung des Precursors auf acht Plasmaerzeuger möglich. Die Unterschiede zwischen den Plasmaerzeugern in der Verteilung waren mit max. ± 10 % vertretbar.

Die Gleichmäßigkeit des Durchflusses unter Verwendung der Kapillarrohre (Innendurchmesser unter 0,2 mm) wurde anhand der Versuche mit Wasser als Precursor gezeigt (Kap. 3.4.3.2.3, Abb. 3-45). Das System wurde zum Großteil aus Edelstahl-Komponenten aufgebaut. Der Verteiler wurde für 8 Verdampfer ausgelegt, ist aber durch Kopplung mit weiteren Verteilerelementen beliebig erweiterbar. Anhand einer optischen Füllstandanzeige kann der Verbrauch an Precursor verfolgt werden. Das Nachfüllen erfolgt einfach und schnell über eine integrierte Schnellkupplung.

Da auch für die Dosierung des Precursors auf einen Durchflussregler (-messer) verzichtet wurde, erfolgt die Einstellung anhand des Precursortankdrucks. Hierbei ist allerdings der im Verdampfer herrschende Gegendruck (bei gegebenem Trägergasstrom und der jeweiligen Betriebstemperatur) zu berücksichtigen, da vielmehr die Druckdifferenz zwischen Kapillaranfang (Tankdruck) und –ende (Gegendruck im Verdampfer) für die fließende Precursormenge entscheidend ist.

Der für einen gleichmäßigen Precursortransport standardmäßig eingestellte Trägergasstrom liegt bei 300 L/h Stickstoff. Bei 8 gleichzeitig betriebenen Düsen entspricht das einem Trägergasstrom von 2400 L/h (entspricht 40 L/min), welcher bei einer Betriebstemperatur von 250 °C mit einem Trägergasvordruck von 1250 mbar erreicht wird (Abb. 3-50 links).

Der aufgrund des strömenden Gases resultierende Gegendruck im Verdampfer ist in Abb. 3-50 rechts dargestellt. Bei 1250 mbar Trägergasvordruck baut sich ein Gegendruck von etwa 0,9 bar im Verdampfer auf. Der eingestellte Tankdruck muss bei diesen Parametern oberhalb von 0,9 bar liegen, damit ein Precursordurchfluss gewährleistet ist. Die genaue Precursormenge kann dann für den jeweiligen Differenzdruck (Tankdruck abzüglich Gegendruck) anhand von Kalibrierkurven ermittelt werden. Bei Veränderung des Trägergasdurchflusses bzw. der Verdampfertemperatur sind die dann jeweils herrschenden Gegendrücke im Verdampfer zu ermitteln und für die Bestimmung der Precursormenge heranzuziehen.



Abb. 3-50: Trägergas Kapillare (Stickstoff): Durchfluss in Abhängigkeit des Vordruckes für 8 Düsen (links) und der daraus resultierende Gegendruck im Verdampfer (rechts) bei einer Betriebstemperatur von 250 °C

3.4.3.3.2 Zweistoffdüsentechnik

Anders als bei der Kapillartechnik (Abb. 3-49) wird für jede Zweistoffdüse ein eigener Precursortank mit Druckausgleich benötigt. Diese Tanks besitzen neben einer optischen Füllstandsanzeige eine Schnellkupplung zum Befüllen. Um einen Betrieb der Zweistoffdüsen mit aggressiven Lösungsmitteln zu gewährleisten, wurden die diversen Dichtungen mit O-Ringen aus Perfluorelastomer ausgerüstet. Nur so kann eine dauerhafte Beständigkeit gegenüber den eingesetzten Precursoren gewährleistet werden. Das Schema der Precursorzuführung mittels Zweistoffdüse ist in Abb. 3-51 dargestellt.



Abb. 3-51: Schematische Darstellung der Precursorzuführung mittels Zweistoffdüse und Druckausgleichstank

Der Bereich zwischen Zweistoffdüse und Verdampfer ist über einen Schlauch mit dem Precursortank verbunden, um einen Druckausgleich herzustellen (Abb. 3-51). Dadurch wird eine Ansaugung des Precursors erst möglich. Diese konstruktive Maßnahme ist erforderlich, da der Precursor ansonsten durch den im Verdampferinneren herrschenden Druck in den Tank zurückgedrückt würde. Des Weiteren ist jede Zweistoffdüse mit einem Steuerluftanschluss versehen, um das Nadelventil öffnen und schließen zu können.

Die gesamte Einstellprozedur für jede einzelne Zweistoffdüse durch sukzessive Veränderungen an der Düsenverstellschraube und Ermittlung des Precursordurchflussmenge ist sehr aufwendig.

Abb. 3-52 zeigt den Durchfluss der Düsen bei definierter Verdampfertemperatur und Trägergaseinspeisung unter Verwendung des Precursors Triethylphosphat (TEP). Die Unterschiede sind nur gering und dürften keinen wesentlichen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben.



Abb. 3-52: Zweistoffdüse (SN: Seriennummer): Vergleich von Precursordurchfluss (TEP) der einzelnen Düsen. Verdampfertemperatur 250 °C und Trägergaseinspeisung mit 2 bar

3.4.3.3.3 Integration eines Aktivierungs- und Beschichtungsmoduls in VM2

Am Fraunhofer-IFAM durchgeführte Laborversuche hatten gezeigt, dass der durch Plasmaaktivierung erzielte Aktivierungseffekt nach Wärmeeinwirkung stark abgeschwächt wird und unter simulierten Verstreckbedingungen auf der Folienoberfläche vollständig verloren geht. Eine unter Einsatz von Triethylphosphat mit Hilfe der Plasmapolymerisationstechnik beschichtete Folie zeigte hier deutlich bessere Eigenschaften (Abb. 3-66).

Ziel war es deshalb, in die Folienversuchsanlage bei Treofan eine Plasmaanlage zu integrieren, die sowohl unter den Bedingungen der Aktivierung als auch unter den Bedingungen der Plasmapolymerisation zu betreiben war.

Das Werkzeug AGR 468 C (Abb. 3-22) eignet sich für die lückenlose Aktivierung von Folien in Kombination mit den Breitschlitzdüsenköpfen AGR 413 A, ist aber aufgrund seiner starren Konstruktion weniger geeignet für den Versuchseinsatz mit integrierter Plasmapolymerisation, da hier eine höhere Flexibilität in der Düsenüberlappung erforderlich ist. Außerdem sollte das System flexibel sein bezüglich Breite und Bauart der Düsenköpfe, da der Einsatz an zwei Einbauorten unter Verwendung unterschiedlicher Düsenköpfe sichergestellt werden musste. Dies erforderte die Konstruktion eines für den Einsatz bei Treofan an der Versuchsanlage einsetzbaren Moduls mit einer stufenlosen Verstellung der Düsenabstände, so das im Versuchsbetrieb auch überlappend vorbehandelt bzw. beschichtet werden konnte (Abb. 3-53).



Abb. 3-53: Zeichnung der Versuchsanlage mit Möglichkeit zur Plasmapolymerisation (Seitenansicht). An insgesamt vier Traversen sind jeweils vier Düsen angebracht.

Weiterhin wurde ein Generatorsystem mit insgesamt 32 Düsen aufgebaut (Details siehe Kap. 3.4.2).

3.4.3.3.4 Aktivierungsdüsen

Das in Abb. 3-54 gezeigte System wurde zur Durchführung von Aktivierungsversuchen genutzt. Es besteht aus 16 Düsen, die an vier Traversen über einer gekühlten Walze aufgebaut wurden. Zum Einsatz kamen hier die Breitschlitzdüsenköpfe PT 6623 (Abb. 3-36).



Abb. 3-54: Düseninstallation am Umroller bei Plasmatreat (mit PT-6623-Breitschlitzdüsenköpfen) zur Folienaktivierung

3.4.3.3.5 Beschichtungsdüsen

Zum Aufbau des Beschichtungsmoduls wurde die Precursoreinspeisung an dem in Abb. 3-54 gezeigten Aufbau befestigt (Abb. 3-55).

Der Verdampfer wurde Platz sparend direkt an der Düse befestigt (Abb. 3-33). Ein Heizschlauch zwischen Verdampfer und Düsenkopf konnte auf die Weise entfallen.

Zur Dosierung und Verteilung des Precursors wurden jeweils acht Düsen mit dem Kapillarprinzip (Kap. 3.4.3.3.1) und mit dem Düsenprinzip (Kap. 3.4.3.3.2) aufgebaut. Zum Einsatz kamen hier die Polymerisationsdüsenköpfe PT6591 (Abb. 3-55) sowie PT6762 (Abb. 3-36).



Abb. 3-55: Installation der Kapillar- & Düsentechnik an der Kühlwalze des Umrollers bei Plasmatreat zur Beschichtung

3.4.3.3.6 Beurteilung der verschiedenen Systeme

Kapillarsystem

es wird nur ein Precursortank benötigt, um mehrere Düsen zu betreiben

Verteiler modular erweiterbar

 \rightarrow kostengünstiger Ausbau auf mehr als acht Düsen möglich

→ druckgeregelte präzise Dosierung
→ einfache und schnelle Änderung der Precursormenge

keine Vernebelung des Precursors

Düsensystem

sehr feine Vernebelung des Precursors \rightarrow Aerosol kann im Verdampfer effektiver in die Gasphase überführt werden

aufwändige Einstellung der Precursormengen

■ für jede Düse wird eine eigener Precursortank benötigt
 → Befüllung mit Precursor wird dadurch aufwändiger

Schlauchpumpenprinzip

präzise Dosierung des Precursors

schneller Precursorwechsel (kein Reinigungsaufwand)

extremer Verschleiß der Schläuche (kein Dauerbetrieb möglich)

Fazit: Das Kapillarprinzip ermöglicht die Versorgung der Düsen über einen Tank und lässt außerdem eine druckgeregelte präzise Dosierung des Precursors zu. Weiterhin ist ein kostengünstiger Ausbau auf mehr als 8 Düsen denkbar. Es eignet sich damit gut für den Dauerbetrieb in einer Industrieanlage.

3.5 Folienauswahl für die Oberflächenmodifikationen mittels AD-Plasma

Bei Polypropylenfolien unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Folientypen, die aus ein bis drei Grundkomponenten bestehen: Homopolymer (Homo), Copolymer (Copo) und Terpolymer (Terpo). Der Unterschied zeigt sich in ihrer Siegelfähigkeit. Da Homopolymer nicht gesiegelt werden kann, benötigen Siegelfolien zumindest als Deckschicht eine Copo- oder Terpo-Deckschicht.

Kommerziell erhältliche Folien enthalten neben der Polypropylen-Komponente Zusatzstoffe, die zum Teil nur als Füllstoffe, meist jedoch zur Verbesserung der Folieneigenschaften oder Bearbeitungsmöglichkeiten dienen. Dies können z. B. Antioxidantien, Prozessadditive, Antiblockadditive oder aber auch migrierende Antislipadditive sein. Diese Additive können einen Einfluss auf die Siegelfähigkeit und die Aktivierungseigenschaften haben. Im Verlauf des Projektes eingesetzte Standardfolien waren u.a. GND20 und NNA40^[15].

Für die grundlegenden Untersuchungen wurden zumeist 3-Schichtfolien eingesetzt (hergestellt mit 3 Extrusionsköpfen). Dabei sind während der Extrusion nur wenige Additive beigemischt worden, um ihren Einfluss auf die Behandlungsergebnisse gering zu halten.

3.6 Ermittlung der Prozessfenster für die Folienbehandlung

Für die Untersuchungen des IFAM standen im Rahmen des Projektes verschiedene Anlagen zur Verfügung. Die zum Teil erst im Verlauf des Projektes vom Projektpartner Plasmatreat entwickelten Plasmaquellen (Kap. 3.4) wurden in eine kleine und eine große Laboranlage integriert. Diese Anlagen wurden im Verlauf des Projektes modifiziert und erweitert. Anfängliche Arbeiten konnten auch an einem Laborextruder durchgeführt werden, der mit unterschiedlichen Plasmawerkzeugen erweitert wurde.

3.6.1 Oberflächenbehandlung mit AD-Plasma

3.6.1.1 Einbindung der AD-Plasmabehandlung in den Laborextruder

Am IFAM stand ein Schneckenextruder (Brabender) zur Verfügung, der für die Folienherstellung umgerüstet werden musste. Der Kopf des Laborextruders wurde durch eine flache Austrittsdüse ersetzt, die speziell für unverstreckte PP-Folien, so genannte Vorfolien, geeignet ist und vom Verbundpartner Treofan im Rahmen der Versuche beigestellt wurde.

Am Ausgang des Extruders an den Abzugswalzen der Vorfolie wurden die unterschiedlichen Atmosphärendruck-Plasmawerkzeuge aufgebaut. Nach ersten Versuchen erfolgte ein Umbau des Extruders. Der Extruderkopf befand sich danach statt parallel senkrecht zur Schnecke und die Schmelze wurde von oben auf die erste Kühlwalze gelegt (Abb. 3-56). Unmittelbar danach ist der Einsatz des Plasmawerkzeuges möglich. Dieser Versuchsaufbau ähnelte dem Aufbau des Laborextruders bei Treofan und hatte den Vorteil, dass die PP-Schmelze gleichmäßiger als in Richtung der Schnecke abgelegt werden konnte.



Abb. 3-56: Umgebauter Laborextruder am IFAM

Die durchgeführten Behandlungsversuche mit AD-Plasma brachten die Erkenntnis, dass die Temperatur des Plasmas ein äußerst wichtiger Parameter ist. Die Temperatur des Plasmastrahls einer Plasmadüse (Standarddüse, Durchmesser der Austrittsöffnung ca. 4 mm) beträgt am Düsenaustritt bis zu 700 °C. Mit zunehmendem Abstand von der Düse verringert sich die Temperatur des Plasmastrahls.

Ein ganz wesentlicher Punkt bei der Extrusion von PP-Folie ist deren Temperatur. Die Vorfolie wird nach der Extrusion abgeschreckt und danach zur weiteren Streckung wieder aufgeheizt. Der zusätzliche Temperatureintrag in die Vorfolie durch die Plasmadüsen beeinflusst diesen Kühl- und Aufheizprozess erheblich.



Abb. 3-57: REM-Aufnahme einer lokal aufgeschmolzenen Folie

Die Abbildung Abb. 3-57 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer durch ein Atmosphärendruck-Plasma thermisch überbehandelten Folie. Deutlich ist ein lokales Aufschmelzen zu erkennen. Die Trübung der Folie rührt von der Brechung des Lichtes an der ungleichmäßig erstarrten Folienoberfläche her.

Die Modifizierungen an den Plasmadüsen, z. B. mit einem von Plasmatreat konstruierten Aufsatz zur zusätzlichen Kühlung mit Druckluft (Abb. 3-18), führten zu einer Reduktion des thermischen Einflusses des Plasmas auf das Substrat. Untersuchungen über die Wirkung der Temperatur auf die Schädigung der Vorfolie bei der Vorbehandlung zeigten dennoch, dass eine gewisse Mindestgeschwindigkeit der PP-Vorfolie notwendig ist, um diese ohne Materialschädigung zu aktivieren. Diese Geschwindigkeit (> 5 m/min) ließ sich mit dem Laborextruder beim IFAM nicht realisieren. Daraufhin wurden an den im IFAM vorhandenen AD-Plasmaanlagen Vorfolien mit Prozessgeschwindigkeiten untersucht, wie sie bei der Extrusion von PP-Folie an den Versuchsanlagen beim Projektpartner Treofan realisiert werden können.

Mit der Standarddüse wurden Oberflächenenergien bis Wasserbenetzbarkeit (72 mN/m) erreicht. Allerdings kam es aufgrund der thermischen Einwirkung des Plasmas zu einem leichten Anschmelzen der Folienoberfläche, so dass Behandlungsspuren zu sehen waren. Eine Erhöhung der Verfahrgeschwindigkeit des Substrates auf über 50 m/min ließ diesen Effekt verschwinden. Mit einer Kühlung der Vorfolie kann der Wärmeeintrag des Plasmas teilweise kompensiert werden. Durch die Verwendung einer Kühlwalze ist eine intensivere Plasmabehandlung möglich und die Oberflächenenergie lässt sich stärker erhöhen, als ohne Verwenden einer Kühlung. Je dicker die Vorfolie ist, desto unempfindlicher ist sie gegenüber dem zusätzlichen Wärmeeintrag durch das Plasma. Die PP-Vorfolie wird bei geeigneten Parametern weder getrübt noch zerstört. Mit Hilfe von XPS-Messungen kann der Einbau von Sauerstofffunktionen in die Oberfläche durch eine Plasmabehandlung detektiert werden. Ein Anfitten des C1s-Peaks ermöglicht es, die polaren Gruppen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu analysieren (Abb. 3-58).



Abb. 3-58: C1s-Spektrum von unbehandelter und plasmaaktivierter PP-Vorfolie

Die Plasmadüsen wurden weiter modifiziert, um den thermischen Einfluss zu reduzieren, den chemischen Prozess der Funktionalisierung jedoch zu erhöhen. Daneben wurde auch die Möglichkeit untersucht, eine Rotationsdüse zu verwenden. Aufgrund der bei der Rotation überstrichenen größeren Fläche sind der lokale Energieeintrag und damit auch die Temperaturerhöhungen der Vorfolie geringer.

Bei Plasmatreat ist als Weiterentwicklung der Standarddüse zunächst ein Breitschlitzdüsenkopf (Abb. 3-19, Abb. 3-20) entwickelt worden. Dieser wurde vom IFAM an einer Versuchsanlage für seine Eignung zur Aktivierung der Vorfolie aus PP untersucht. Aufgrund der guten Vorbehandlungsergebnisse wurde ein komplett neues Werkzeug, das Breitschlitztool (AGR 468 C) entwickelt (Abb. 3-21, Abb. 3-22).

3.6.1.2 Einbindung der AD-Plasmapilotanlage

Abb. 3-59 zeigt die AD-Plasmapilotanlage. Mit dieser Anlage können bis zu 28 Düsen (Abb. 3-60) gleichzeitig betrieben werden. Neben den Standardköpfen konnten durch Wechseln der Aufsätze auch die Breitschlitzköpfe erprobt werden. Durch Umrüsten eines Generators war es möglich, auch das neu entwickelte Breitschlitztool (Abb. 3-21, Abb. 3-22) anzuflanschen und zu testen.

Vorteil dieser Anlage ist, dass neben allen weiteren Parametern insbesondere die Geschwindigkeit der Behandlung in weiten Bereichen variiert werden kann (0 - 300 m/min).



Abb. 3-59: AD-Plasmapilotanlage



Abb. 3-60: AD-Plasmadüsen

Mit den von Plasmatreat entwickelten Breitschlitzdüsenköpfen (Abb. 3-19, Abb. 3-20) wurden, gemessen mit Testtinten, Oberflächenenergien größer als 50 mN/m erreicht. Demgegenüber lag die Oberflächenenergie der unbehandelten PP-Folien zwischen 27 und 30 mN/m.

Insbesondere für den Einbauort 3 nach der Querverstreckung ist das Breitschlitztool AGR 468 C geeignet (Abb. 3-21, Abb. 3-22). Wird als Ionisationsgas Druckluft (DL) verwendet, so wird die Folie nur schwach aktiviert (42 mN/m). Wählt man als Ionisationsgas jedoch Stickstoff (N₂), so erzielt man eine lückenlose und sehr hohe Aktivierung (70 mN/m) (Abb. 3-61). Der gute Aktivierungserfolg konnte durch Einsatz eines neuen Generatortyps (Kap. 3.4.2) noch gesteigert werden.

Der Unterschied im Behandlungsergebnis wird in XPS-Analysen (Abb. 3-63, Abb. 3-64) deutlich. Zwar wird durch das Stickstoffplasma weniger Sauerstoff in der Oberfläche eingebaut, aber dabei werden insbesondere die sehr polaren Carboxyl-Gruppen (289,3 eV) erzeugt. Der vermutete Mechanismus ist, dass der angeregte Stickstoff Radikale in der Oberfläche erzeugt, die anschließend mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft reagieren, während im Druckluftplasma überwiegend angeregte Sauerstoffspezies entstehen, die sich direkt mit den Polymerketten verbinden. Die dabei entstehenden Alkohol- und Carbonyl-Gruppen sind weniger polar als die Carboxyl-Gruppen.



Abb. 3-61: Breitschlitztool AGR 468 C mit den Ionisationsgasen DL (links) und $N_{\rm 2}$ (rechts)

Daneben wird durch eine Behandlung im Stickstoffplasma die Oberflächenrauigkeit des PP, vermutlich durch die gegenüber dem Druckluftplasma höhere Temperatur des Plasmas vergrößert. Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen in (Abb. 3-62) zeigen eine Erhöhung der Rauigkeit im nanoskaligen Bereich durch eine Aktivierung im Stickstoffplasma.



Abb. 3-62: AFM-Aufnahme unbehandeltem und im N₂-Plasma behandeltem PP

Mit der größeren Oberfläche ist zu vermuten, dass sich unmittelbar an der Grenzfläche der PP-Folie zur Luft mehr polare Gruppen anlagern und folglich die OE vergrößert wird.



Abb. 3-63: C1s-Spektrum von plasmabehandeltem PP, Ionisationsgas DL und N2

Nach Aktivierung mit dem AGR 468 C konnte durch XPS (ESCA) Untersuchungen ein Sauerstoffgehalt von bis zu 20 % im PP gefunden werden (Abb. 3-64). Daneben wurde auch der Einbau von Stickstoff in den obersten Schichten des Polypropylen detektiert. Im linken Bild der Abbildung (Abb. 3-64) ist das C1s-Signal des unbehandelten PP (OE < 28 N/m) dargestellt. Das mittlere Bild zeigt die einzelnen durch die Plasmabehandlung im PP (OE = 70 mN/m) erzeugten Sauerstofffunktionen, das rechte die Stickstofffunktionen. Im mit AD-Plasma behandeltem PP sind mittels XPS bis zu zweifach höhere Sauerstoffkonzentrationen als bei korona-oder flammenbehandelten Folien gefunden worden.



Abb. 3-64: Mit XPS ermittelte polare Gruppen in plasmabehandelter PP-Vorfolie

Im weiteren Herstellungsprozess der Folien werden die Vorfolien zunächst längs und dann quer verstreckt. Das Strecken der Vorfolien findet bei höheren Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt von PP statt. Ausgewählte am IFAM aktivierte Muster wurden bei Treofan verstreckt. Das Ergebnis war, dass die bisher erzielten Oberflächenaktivierungen noch nicht ausreichten. Nach einer Längs- und Querverstreckung im Brückner-Karo-Rahmen (Kap. 3.2.2) beim Projektpartner Treofan waren keine funktionellen Gruppen an der Oberfläche der plasmabehandelten Folie mehr nachweisbar.

Versuche zeigten, dass allein die beim Strecken eingetragene Wärme die Oberflächenenergie wieder verringert. Auslagerungen im Ofen für drei Minuten zeigten z. B. für ein Copolymer ein Absinken der Oberflächenenergie ab 80°C. Bei einer Auslagerungstemperatur von 120°C fiel die Oberflächenenergie auf das Ausgangsniveau zurück. Verantwortlich für diesen Abfall könnten "Umklappprozesse" sein. Es ist bekannt, dass bei steigender Temperatur die Kettensegmentbeweglichkeit im PP zunimmt ^[16, 17]. Somit können im AD-Plasma erzeugte polare Gruppen in das Substratinnere drehen, da dies der energetisch günstigere Zustand für das PP ist. Der Abfall der Oberflächenenergie hängt von der Temperatur und Zeit der Auslagerung im Ofen ab. Der Umklappprozess ist reversibel. Eine längere Lagerung der behandelten Substrate in einem polaren Medium bestätigte diese Vermutung, da die Oberflächenenergie dadurch wieder zunahm.

3.6.1.3 Stabilisierung der Oberflächenenergie

Ein Ansatz, das Abfallen der Aktivierung durch Drehen der erzeugten polaren Gruppen in den Polymerketten bei Erwärmung nach Innen zu verhindern, ist ein Fixieren der Gruppen. Es konnte gezeigt werden, dass sich durch eine Schutzgruppenchemie die Aktivierungen auch bei hohen thermischen Belastungen an der Oberfläche halten lassen. Die Schutzgruppenchemie wirkt selektiv auf die einzelnen polaren Gruppen des Substrates. Alkohole eigenen sich als Aktivierungsschutz besonders gut, da diese mit den verstärkt nachgewiesenen Carboxyl-Gruppen wechselwirken. Der Einsatz der Schutzgruppenchemie wurde zum Patent angemeldet (Siehe gemeinschaftliche Schutzrechtsanmeldung "Verfahren zur Stabilisierung der Oberflächenspannung", DE 10302067.5)^[18].

Da jedoch bei Anwendung der Schutzgruppenchemie eine Schutzgruppe vor dem Streckprozess aufgebracht wird, um hinterher wieder entfernt zu werden, sind zwei zusätzliche und aufwändige Produktionsschritte erforderlich. Es wurde daraufhin nach einer wirtschaftlicheren Lösung gesucht, eine thermisch stabile Aktivierung zu erhalten. Eine Möglichkeit bietet die in vielen Bereichen bereits erfolgreich eingesetzte Plasmapolymerisation.

3.6.2 Oberflächenmodifikation über Plasmapolymerisation

Für die Plasmapolymerisation wurden zur Vernetzung geeignete Precursoren in das Plasma eingespeist, um eine permanente Aktivierung auf der Oberfläche zu erhalten, die sowohl temperaturstabil ist, als auch nach der Querverstreckung größtenteils erhalten bleibt. Mit der Plasmapolymerisation gelang es, Schichten abzuscheiden, deren hohe OE (72 mN/m) bei Erwärmung erhalten bleibt. Beim nachfolgenden Streckprozess sank die OE sehr stark ab. Die Ursache für das Absinken der OE liegt vermutlich an der Änderung der Topographie. In Abb. 3-65 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme einer solchen mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) erzeugten Schicht abgebildet. Die



Schicht zeigt eine sehr feste Bindung zum Polymer, da sie beim Strecken reißt, jedoch am Polymer verankert bleibt. Der glasähnliche Charakter der Schicht wird bei den XPS Untersuchungen deutlich. Die chemische Zusammensetzung der Schicht ist Kohlenstoff (8 Atomprozent), Sauerstoff und Silizium. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium beträgt annähernd 2:1. Diese hochvernetzten Schichten sind sehr spröde.

Abb. 3-65: Glasähnliche Schicht nach Strecken unter dem Lichtmikroskop

Durch Einsatz neuer Techniken und anderer Precursoren gelang es, weniger stark vernetzte Schichten zu erzeugen, die trotzdem eine sehr hohe Oberflächenenergie auch nach Erwärmung aufweisen. Unter einer Auswahl von diversen getesteten Substanzen erwies sich Triethylphosphat (TEP) als die wirkungsvollste. In Abb. 3-66 sind jeweils die OE ohne und nach einer Wärmeeinwirkung (7 min bei 120° C) dargestellt. Die Werte ausschließlich aktivierter Oberflächen sind den Werten beschichteter Folien ohne und mit vorherigem Aktivierungsschritt gegenübergestellt. Durch eine Beschichtung mit TEP bleibt eine OE von 60 mN/m nach Erwärmen erhalten. Wird die Folie in einem vorgeschalteten Prozessschritt zusätzlich aktiviert, so ist überhaupt kein Abfall der OE nach Wärmeeinwirkung zu beobachten.





Mit Streckversuchen an mit TEP beschichteter PP-Folie im Brückner Karo Rahmen bei Treofan konnte gezeigt werden, dass die durch eine Aktivierung erhöhte OE zum Teil erhalten bleibt, solange das Steckverhältnis nicht zu hoch gewählt wird.

3.6.3 Wirkung verschiedener Vorbehandlungen auf die Lackhaftung

Ob eine in Laborversuchen durchgeführte Vorbehandlung auf eine OE von mehr als 50 mN/m ausreicht, um mit einem wasserbasierten Farbsystem diese Folien zu bedrucken, sollte in einem Lackhaftungstest geklärt werden.

Abb. 3-67 zeigt Folien, die mit einem wasserbasiertem Lack lackiert worden sind. Nach dem Abtrocknen der Farbe wurde ein Klebestreifen aufgebracht und wieder abgezogen (Kap. 3.3.3). Der Klebestreifen wurde zur Übersicht links neben das Muster geklebt.

Die Folie auf der linken Seite ohne Vorbehandlung zeigte eine vollständige Ablösung des Lacks, die mittlere Folie ist mit einer Korona behandelt und weist ebenfalls eine schlechte Lackhaftung auf, bei der rechten vorbehandelten Folie ist der Lackfilm zu fast hundert Prozent erhalten geblieben. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass eine mit dem Breitschlitztool aktivierte Folie mit einem wasserbasierten Farbsystem bedruckt werden kann. Um sicherzustellen, dass mit diesem Farbsystem in der Praxis bedruckt werden kann, wäre ein Aufbringen über Druckrollen notwendig, für die die Menge aktivierter Folie nicht ausreichte.



Abb. 3-67: Wasserbasiertes Lacksystem auf PP-Folien; links ohne Vorbehandlung, Mitte Korona-behandelt, rechts vorbehandelt mit Breitschlitztool

4 Ergebnisse der Folienbehandlung an unterschiedlichen Orten der boPP-Herstellung

In diesem Kapitel wird der praktische Teil des Projektes, wie er an den Versuchsanlagen bei Treofan durchgeführt wurde, behandelt. Beschrieben wird das up-scaling vom Laborextruder / Streckrahmen über die kleine Versuchsanlage VM1 bis zur großen Versuchsanlage VM2, die aufgrund ihrer technischen Daten durchaus als kleine Produktionsanlage angesehen werden kann.

4.1 Erste Versuche am Laborextruder und Karo Streckrahmen

Zu Beginn des Projektes waren zunächst keine Versuche an Folienanlagen bei Treofan vorgesehen. Es zeigte sich aber, dass die Extrusionsaufbauten beim IFAM und Treofan nicht zu vergleichen waren, deshalb sollte schon in diesem Stadium die erste Plasmaanlage (Abb. 3-17) auch an einer Anlage von Treofan getestet werden. Hierfür kam primär der Laborextruder in Frage. Der Aufbau am Extruder mit Abzugswalze und Wickler sah folgendermaßen aus (Abb. 4-1):



Abb. 4-1: Aufbau Plasmaanlage am Laborextruder (Extruder durch Plasmaaufbau verdeckt)

4.2 Übertragung auf die VM1

Im Anschluss an die Versuche an Laborextruder/Streckrahmen wurde die folgende Plasmaanlage (siehe auch Abb. 3-21) direkt an der kleinen Versuchsanlage VM1 installiert. Dieses zweite Tool (AGR 468 C) wurde ausschließlich zur Aktivierung verwendet (ohne Möglichkeit zur Polymerisation). Es verfügte über Breitschlitzdüsen, die eine gleichmäßige Behandlung über die gesamte Breite zuließen. Da ein Ziel des Projektes darin bestand, die Aktivierung nach Möglichkeit an einer Stelle des Herstellungsprozesses zu integrieren, an der die Folie noch nicht ihre maximale Breite hat (aus rein ökonomischen Gründen), wurde als Installationsort eine kühlbare Walze nach der Längsverstreckung (MDO) gewählt (Abb. 4-2).



Abb. 4-2: Installation der Plasmaanlage nach der MD-Streckung

An dieser Stelle wurden verschiedene Versuche durchgeführt, wobei neben Plasmaparametern nun auch Folienparameter (Geschwindigkeit, Rohstoffe) variiert wurden.

4.3 Übertragung auf die VM2

An der VM2 kam ein flexibles System zum Einsatz, welches sich sowohl für die Aktivierung als auch für die Polymerisation eignet (Kap. 3.4.3.3.3, Seite 44). Variiert wurde an der VM2 unter anderem der Einbauort, wobei neben dem Einbau zwischen MDO und TDO (Abb. 4-3, Einbauort wie an der VM1) auch ein Einbau am Ende des Folienherstellungsprozesses nach TDO realisiert wurde (Abb. 4-4).



Abb. 4-3: Plasmatool an VM2 vor TDO (MDO befindet sich unterhalb des Geländers)



Einheit zur Aktivierung und Beschichtung

behandeltes Teilstück

Abb. 4-4: Plasmatool an VM2 nach TDO, Detailansicht; Folienbahn aufgeteilt und Teilstück behandelt

An der VM2 wurden verschiedene Folientypen mit unterschiedlichen Anlagenparametern aktiviert. Zur Polymerisation wurden die Precursoren TEP und HMDSO eingesetzt.

5 Ergebnisse der Up-Scaling Versuche

Nach dem kurzen Überblick über die an den verschiedenen Anlagen durchgeführten Versuche zur Vorbehandlung mittels AD-Plasma, wird in diesem Kapitel nun eingehender auf die Ergebnisse Bezug genommen.

5.1 Versuche am Laborextruder und Karo Streckrahmen

Die Versuche am Laborextruder bei Treofan dienten dazu, die Arbeiten am IFAM (Kap. 3.6.1.1) bei sehr niedrigen Extrusionsgeschwindigkeiten zu unterstützen. Hier konnte eine Vorfolie hergestellt werden, die mit ca. 150 mm wesentlich breiter und gleichmäßiger war, als bei den Versuchen am IFAM. Obwohl hier bei etwas erhöhter Geschwindigkeit als am IFAM extrudiert werden konnte und die Vorfolie einen besseren Kontakt zur Kühlwalze hatte, gelang es nicht, eine Aktivierung des PP ohne Anschmelzen der Oberfläche zu erreichen.

Versuche an den Plasmaanlagen beim IFAM zeigten, dass mittels AD-Plasma eine hohe Aktivierung von Polypropylenfolien ohne Schädigung der Oberfläche erreichbar ist. Die dafür benötigte Mindestgeschwindigkeit konnte an der VM1 eingestellt werden. Die Arbeiten an der VM1 dienten insbesondere dem Erkenntnisgewinn einer Plasmabehandlung an direkt extrudierter Folie im In-line-Prozess.

5.2 Versuche an der kleinen Technikumsanlage (VM1)

Für die ersten Untersuchungen an der VM1 wurde eine 3-schichtige Folie verwendet, deren Aufbau angelehnt war an eine Standardverpackungsfolie Treofans. Der Aufbau der Folie war Terpo1 / Homo / Terpo2, wobei Terpo2 vorbehandelt wurde. Beide Terpolymere verfügten neben den üblichen Antioxidantien ebenfalls noch über Antiblockmittel. Das als Basis verwendete Homopolymer war zusätzlich mit Antislipadditiven ausgestattet, die zur Gruppe der migrierenden Additive zählen.

Die Arbeiten dienten dazu, die Plasmabehandlung in den Extrusionsprozess zu integrieren. Dabei sollten die guten Vorbehandlungsergebnisse an den Anlagen des IFAM auf verschiedenen Folienmustern in den kontinuierlichen Prozess übertragen werden.

Das primäre Ziel war es, eine hohe Oberflächenenergie zu erreichen, die über eine entsprechend hohe Langzeitstabilität verfügen sollte. In der folgenden Abbildung sind die Oberflächenenergien nach Plasmabehandlung bei unterschiedlichen Extrusionsgeschwindigkeiten der OE einer unbehandelten Folie gegenübergestellt (Abb. 5-1). Die Oberflächenenergien wurden mittels Kontaktwinkelmessungen ermittelt und deren polare und disperse Anteile berechnet.



Abb. 5-1: Oberflächenenergie von an der VM1 bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten aktivierten Folien, Methode: Kontaktwinkelmessung

Mittels Plasmaaktivierung ließ sich bei Geschwindigkeiten von 19 – 33 m/min eine Oberflächenenergie deutlich über 60 mN/m erreichen. Dabei entfielen auf die polaren Anteile jeweils mehr als 40 mN/m. Nach Untersuchungen mittels XPS-Analyse des IFAM hat sich der Gehalt an Sauerstoff in den obersten Schichten der Folie im Vergleich zur unbehandelten Folie stark erhöht. Daneben konnte gezeigt werden, dass dabei insbesondere polare sauerstoffhaltige Gruppen gebildet werden.

Neben der Höhe der Oberflächenenergie ist die Langzeitstabilität für die Praxis entscheidend. Im Normalfall werden Verpackungsfolien für einen Zeitraum von 3 bis 6 Monaten für eine bestimmte Oberflächenenergie spezifiziert (meist ca. 36 mN/m). Deshalb wurde die Stabilität der erzielten Aktivierung bei einigen Mustern über diesen Zeitraum verfolgt (Abb. 5-2).



Abb. 5-2: Oberflächenenergie von PP-Folie als Funktion der Zeit

Deutlich zu erkennen ist, dass die Oberflächenenergie von mittels AD-Plasma aktivierten Folien im Laufe von 6 Monaten nur geringfügig von 64 mN/m auf ca. 59 mN/m abfällt. Eine weitere Messung nach ca. einem Jahr ergab keinen weiteren Abfall in der Höhe der Aktivierung. Im Vergleich dazu ist in der unteren Kurve die Verringerung der Oberflächenenergie auf einer mit Korona behandelten Folie innerhalb von 6 Monaten dargestellt. Hier fällt die Aktivierung insbesondere im ersten Monat sehr stark ab, um sich danach auf einem Niveau von ca. 38 mN/m zu stabilisieren.

Betrachtet man die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenergien getrennt voneinander, so kann man erkennen, welche Anteile für den Abfall der Oberflächenergie verantwortlich sind (Abb. 5-3).



Abb. 5-3: Disperse und polare Anteile der Oberflächenenergie einer MOPP- Folie in Abhängigkeit von der Zeit nach der Aktivierung

Die Darstellung zeigt, dass ausschließlich der polare Anteil der Oberflächenenergie abgebaut wird, während der disperse Anteil sich leicht erhöht. Dies könnte an der Migration von unpolaren Inhaltsstoffen der Folie an die Oberfläche liegen. Dadurch würde sich der Anteil der funktionellen polaren Gruppen an der Oberfläche verringern. Eine weitere Ursache könnten die in den Untersuchungen des IFAM gefundenen "Umklappprozesse" sein (Kap. 3.6.1.2).

Die bisher gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf eine nur monoaxial verstreckte Folie (MOPP), d.h. die Aktivierung fand am Einbauort 2 nach der Längsverstreckung statt.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde die Folie nach der Aktivierung quer verstreckt. Nach der Querverstreckung konnte an der Endfolie keine Aktivierung mehr gemessen werden. Die Oberflächenenergie sank auf den Wert einer unbehandelte PP-Folie (ca. 27 - 30 mN/m). Die Ursache hierfür lag größtenteils im Temperatureintrag während des Streckprozesses begründet (Abb. 5-4).



Abb. 5-4: OE einer MOPP-Folie in Abhängigkeit der Lagertemperatur (Lagerung im Ofen für 25 s), Methode: Kontaktwinkelmessung

Die hierbei verwendeten Parameter (25 s, bis 140 °C) entsprechen bezüglich Zeit und Temperatur den Parametern, die in der Produktion Anwendung finden. Die Einwirkdauer ist jedoch kürzer und die Temperatur geringer als bei den Vorversuchen mit dem Brückner Karo Rahmen.

Aus den Messungen wird deutlich, dass bereits ab einer Temperatur von 120 °C eine merkliche Verringerung der Oberflächenenergie eintritt. Bei 140°C fällt die gesamte Oberflächenenergie auf unter 45 mN/m. Dabei fällt der polare Anteil aufgrund von Umklappprozessen deutlich ab.

Die bisherigen Versuche dienten dazu, die Plasmabehandlung an einem Ort zu testen, an dem der Einsatz mit möglichst geringem Aufwand und Kosten verbunden wäre. Um hohe Aktivierungen der Folien zu erhalten, ist an der VM1 auch der dritte Einbauort im Auslauf der Folienherstellung nach der Querverstreckung als Option untersucht worden. Zur Simulation des Einbauortes 3 wurde eine bereits fertig hergestellte, jedoch unbehandelte Folie nachträglich per AD-Plasma vorbehandelt. Bei der verwendeten Folie handelte es sich ebenfalls um eine 3-schichtige Folie mit dem Aufbau Homo1/Homo2/Homo1, wobei hier ebenfalls neben den notwendigen Additiven (Antioxidantien, Prozessadditive) auch Antiblockadditive und migrierende Additive (Antislip) vorhanden waren.

In Abb. 5-5 ist die erzielte Oberflächenenergie in Abhängigkeit von dem Abstand zwischen Folie und AD-Plasmadüsen dargestellt. Die BOPP-Homopolymerfolie konnte auf ein über mehrere Monate stabiles OE Niveau von 58 mN/m aktiviert werden. Je geringer der Abstand der Plasmadüsen zur Folie ist, umso höher ist die erzielte Oberflächenenergie.



Abb. 5-5.: Oberflächenenergie einer BOPP-Homopolymerfolie nach Plasmabehandlung in Abhängigkeit vom Behandlungsabstand

Die Versuche an der VM1 hatten gezeigt, dass mittels Vorbehandlung im AD-Plasma eine hohe und stabile Aktivierung von Polypropylenfolien erreichbar ist. Der Vorbehandlungseffekt nimmt unter Einfluss von Temperatur und Verstrecken ab. Basierend auf diesen Ergebnissen erfolgten Untersuchungen am IFAM zur Möglichkeit, mit Hilfe einer Schutzgruppenchemie die Aktivierung zu schützen (Kap. 3.6.1.3). Diese Reaktivierung hätte aber einen erheblichen Aufwand im Rahmen des Folienherstellungsprozesses aufgrund von zwei zusätzlichen Prozessschritten, dem Aufbringen und Entfernen der Schutzgruppen, bedeutet. In Hinblick auf die dabei entstehenden Kosten konzentrierten sich die weiteren Arbeiten auf eine Stabilisierung der erzielten Vorbehandlung mit Hilfe einer permanenten plasmapolymeren Schicht. Die in den Voruntersuchungen am IFAM gefundene Lösung zum Erhalt der Oberflächenenergie nach Temperaturerhöhung durch Plasmapolymerisation fand erst an der großen Technikumsanlage VM2 Anwendung. Dort war es möglich, die Prozessgeschwindigkeit gegenüber der VM1 wesentlich zu erhöhen und damit den Wärmeeintrag durch das AD-Plasma auf die Folie weiter zu verringern.

5.3 Versuche an der großen Technikumsanlage (VM2)

Auch für die Vorbehandlung an der VM2 kamen die beiden möglichen Einbauorte vor und nach der Quervertreckung in Frage. Die Versuche an der VM1 ließen einen Einbau erneut vor der Querverstreckung zunächst nicht sinnvoll erscheinen (völliger Verlust der OE nach dem Verstreckprozess). Laborversuche zur Plasmapolymerisation mit Hilfe von Triethylphosphat als Precursorsubstanz hatten aber positive Ergebnisse erbracht (Kap. 3.6.2). So zeigte eine Folie, die mit diesem Precursor behandelt und anschließend einer hohen Temperatur ausgesetzt wurde nur einen geringen Abfall der OE nach Wärmeeinwirkung. Selbst eine vierfache Verstreckung einer auf diese Weise aktivierten Folie führte nicht zum vollständigen Verlust der OE. Vielmehr konnte ausgehend von einer OE > 60 mN/m auch nach dem Verstreckvorgang noch eine OE von etwa 42 mN/m gemessen werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Plasmaanlage mit Polymerisation auch vor der Querverstreckung installiert.

5.3.1 Plasmabehandlung vor Querverstreckung

Es wurde für diesen Versuchsabschnitt die in Kapitel 3.4.3.3.3 (Seite 44) beschriebene Konstruktion verwendet. Die Anlage wurde so eingestellt, dass jeweils die eine Seite mittels Plasmapolymerisation, die andere Seite als reine Plasmaaktivierung betrieben werden konnte, wodurch direkte Vergleichsmöglichkeiten bez. der erzielten OE auf derselben Folie vorhanden waren.

Die ersten Versuche wurden mit einer 3-Schichtfolie unternommen, wobei die zu behandelnde Seite entweder ein Homo-PP oder ein Copo war (beide jeweils ohne migrierende Additive).

Unabhängig vom verwendeten Material wurde deutlich, dass mit der Aktivierung gegenüber der Polymerisation eine etwas höhere Oberflächenenergie erreicht werden konnte (Abb. 5-6).



Abb. 5-6: Oberflächenenergie von VM2-Folien nach Aktivierung und Plasmapolymerisation; alle: 80 m/min, Methode: Kontaktwinkelmessung Dieser Unterschied wurde auch bei Änderung der Foliengeschwindigkeit auf Homo-PP und Copo deutlich (Abb. 5-7).



Abb.: 5-7: Oberflächenenergien von VM2-Folien nach Aktivierung und Plasmapolymerisation bei verschiedenen Geschwindigkeiten, Methode: Kontaktwinkelmessung

Die beiden verschiedenen Rohstofftypen in Kombination mit unterschiedlichen Behandlungsgeschwindigkeiten zeigen ein leicht unterschiedliches Verhalten. Bei reiner Aktivierung sind die Oberflächenenergien des Homo-PP nahezu unabhängig von der Geschwindigkeit, beim Copo lässt sich ein Einfluss der Geschwindigkeit feststellen. Mit zunehmender Geschwindigkeit nimmt hier die OE ab. Bei der Polymerisation sind die Oberflächenenergien insgesamt gesehen niedriger, bei beiden Folientypen zeigt sich jetzt aber ein umgekehrter Trend. Mit steigender Geschwindigkeit nimmt die OE zu. Die Ursache könnte darin zu sehen sein, dass bei niedrigeren Geschwindigkeiten die Zeit während der Polymerisation ausreicht, um eine geschlossene Schicht mit geringerer OE auf der Folie abzuscheiden. D.h., dass eine Beschichtung der Folie überwiegt und der reine Aktivierungscharakter in den Hintergrund rückt. Damit wird insgesamt eine niedrigere Oberflächenenergie erreicht. Bei höheren Geschwindigkeiten und damit kürzeren Zeiten, die die Folie dem Plasma ausgesetzt ist, wird vermutlich keine geschlossene Schicht abgeschieden und die Oberflächenenergie nähert sich dem Wert an, wie er bei der ausschließlichen Aktivierung erzielt wurde.

In einem nächsten Schritt sollte nach der Polymerisation eine Querverstreckung erfolgen, um zu ermitteln, ob die OE der so beschichteten Folien den Streckprozess übersteht. Es konnten an der VM2 jedoch keine Parameter gefunden werden, die zu einem positiven Ergebnis führten. Anzumerken ist hier jedoch, dass die am Fraunhofer-IFAM durchgeführten Versuche nur bei einem Verstreckungsverhältnis von 1:4 eine messbare OE nach dem Verstreckungsprozess lieferten, während die Versuche an der VM2 aus technischen Gründen nur ein minimales Verstreckungsverhältnis von 1:6,6 zuließen. Die mechanische Belastung der Folienoberfläche ist bei diesem Verstreckungsverhältnis anscheinend zu hoch.

Im Zusammenhang mit dem Verlust der erreichten Aktivierung mittels Plasmapolymerisation nach der anschließenden Querverstreckung wurden Plasma / Korona Kombinationsversuche durchgeführt. Es wurde bei diesen Versuchen zusätzlich zur Plasmabehandlung vor der Querverstreckung eine Koronabehandlung bzw. Flammenvorbehandlung nach der Querverstreckung eingesetzt (Abb. 5-8). Ziel war es, durch die abschließende Koronabehandlung eine "Reaktivierung" der OE zu erzielen.



Abb. 5-8 Oberflächenenergien von verschiedenen Folien nach kombinierter Plasma / Koronabehandlung mit und ohne Polymerisation (verschiedene Parameter) 60m/min, Methode: Kontaktwinkelmessung

Es wurden verschiedene Muster ausgewählt (Homo- und Copo-PP). Üblicherweise kann mit Koronavorbehandlung eine Oberflächenenergie von maximal 42 - 44 mN/m erreicht werden. Alle Muster, die eine Koronabehandlung zusätzlich zu der Plasmabehandlung erfahren hatten, zeigten danach Oberflächenenergien, die deutlich über diesem Wert lagen ^[19]. Im Mittel war die OE um 4 - 6 mN/m, teilweise auch um 10 mN/m höher, d.h. die OE lag zwischen 48 und 54 mN/m. Hierbei war es unerheblich, welche Einstellungen bezüglich Folienanlage oder Plasmatool gewählt wurden, die Vorbehandlung war immer höher als die entsprechende Referenz einer Koronabehandlung. Eine Erklärung könnte sein, dass durch die Koronabehandlung die durch das Plasma induzierten funktionellen Gruppen zum Teil wieder reaktiviert wurden. Dies würde auch im Einklang stehen mit den Untersuchungen am IFAM zur Reaktivierung der Oberflächenenergie mittels Lagerung in polaren Lösungsmitteln (Kap. 3.6.1.2).

Nicht gezeigt wurden hier Versuche mit Flammenvorbehandlung. Auch hier konnten durch eine zusätzliche Behandlung etwas höhere Oberflächenenergien erzielt werden als mit der ausschließlichen Flammenbehandlung. Die Differenz war aber immer kleiner als bei der Koronabehandlung (Flamme allein circa. 40 mN/m, zusätzlich zur Plasmabehandlung 44 mN/m).

Der zeitliche Verlauf der Oberflächenspannung ist in Abb. 5-9 für die Koronabehandlung dargestellt.



Abb. 5-9.: Oberflächenenergien von an der VM2 hergestellten Homo-PP Folien nach Plasma- und /oder Koronabehandlung, Methode: Kontaktwinkelmessung

Der Verlauf der Abnahme der OE verhält sich bei beiden Vorbehandlungen ähnlich, auch die absolute Verringerung ist in etwa identisch. Dieses Verhalten zeigte sich auch bei allen anderen Mustern, die entsprechend vorbehandelt wurden. Die Stabilität der kombinierten Korona-/Plasmabehandlung lässt sich also nicht mit der reinen Plasmabehandlung vergleichen, die in den ersten 60 - 70 Tagen keine Verringerung der Oberflächenenergie zeigte.

Der Vorteil der Kombibehandlung ergibt sich dadurch, dass das Niveau der Behandlung von Beginn an höher ist und die OE nach 6 Monaten damit immer noch deutlich über der einer nur mit Korona vorbehandelten Folie liegt.

5.3.1.1 Bedruckungsversuche

Die Oberflächenspannung stellt keine hinreichende Vorraussetzung für eine gute Farbhaftung dar. Um eine objektive Beurteilung der Haftung von Druckfarben auf den behandelten Folien zu ermöglichen, wurden entsprechende Bedruckungsversuche (Handdruckversuche) durchgeführt. Dazu wurde eine handels- und industrieübliche Druckfarbe mit Hilfe eine Handrakels auf die Folie aufgebracht und nach Trocknung der Farbe die Haftung mit Hilfe des sog. Tesa-Testes überprüft. Je mehr Farbe dabei am Klebstreifen haften bleibt, desto schlechter ist die Folie für die Verwendung mit dieser Farbe (bzw. der Gruppe dieser Farben) geeignet.

Im Rahmen dieser Versuche wurden zwei verschiedene Farben auf Lösemittelbasis verwendet, wie sie als Standardbedruckungsfarben bei Treofan routinemäßig eingesetzt werden: eine Farbe auf Basis einer Mischung von Ethylacetat und Isopropanol (Farbe EthAce-Isopr), eine Farbe nur auf Basis von Isopropanol (Farbe Isopr).

Letztere stellt dabei die kritischere Farbe dar. Sie stellt die höheren Anforderungen an die Folienoberfläche. In der folgenden Abbildung sind verschiedene Fotos eines solchen Druckversuches zusammengefasst (Abb. 5-10), gezeigt sind jeweils die bedruckten Folien mit der auf Tesafilm abgezogenen Farbe.



Abb. 5-10: Tesa-Test an verschiedenen an der VM2 vorbehandelten Folien nach Handbedruckung mittels Farbe EthAce-Isopr (links nur Korona, rechts kombibehandelt)

Wie man erkennen kann, unterscheiden sich die allein mit Korona behandelten Muster nicht sehr stark von den Mustern, die mit der Kombination Plasma / Korona vorbehandelt wurden. Die Farbhaftung bewegt sich zwischen 85% und 95%.

5.3.2 Plasmabehandlung nach Querverstreckung

Im Rahmen dieser Versuche wurde auf den Einsatz der Plasmapolymerisation mittels TEP verzichtet, einige Versuche wurden mit HMDSO durchgeführt.

Wie erwartet, zeigte sich hier das große Potenzial der Plasmavorbehandlung. Praktisch unabhängig von verwendetem Rohstoff, Geschwindigkeit der Folie und Düsenabstand konnte eine gleichmäßig hohe Vorbehandlung auf im Vergleich zur Koronabehandlung deutlich höherem Niveau erzielt werden. Eine Auswahl verschiedener Muster ist in Abb. 5-11 angegeben.

Auffällig ist, dass die erzielte Oberflächenenergie weitgehend unabhängig vom verwendeten Rohstoff, dem Düsenabstand und der Geschwindigkeit ist. Einen Einfluss hat z. B. der Abstand (2 – 4 mm) nur auf die Optik der Folie. Bei kürzeren Abständen ist der Energieeintrag höher und die Oberfläche der Folie zeigt eine leichte Wellenbildung.



Abb. 5-11: Oberflächenenergien von an der VM2 hergestellten Folien nach Plasmabehandlung, Methode: Kontaktwinkelmessung

Betrachtet man den Verlauf der Oberflächenenergien einiger Folien über einen längeren Zeitraum (hier: 4 Monate nach Herstellung, Abb. 5-12), so ergibt sich ein geringfügiger Abfall der OE.



Abb. 5-12: Oberflächenenergien einiger an der VM2 aktivierter Folien in Abhängigkeit von der Zeit nach Herstellung, Methode: Kontaktwinkelmessung

5.3.2.1 Bedruckungsversuche

Auch hier stellt sich nun wieder die Frage, wie sich eine reale Bedruckung auf den Folien verhält. Daher wurde wiederum per Handdruckversuch auf Folien (komplette Reihe bezüglich Rohstofftyp, Geschwindigkeit und Abstand sowie als Vergleich unbehandelte, plasmabehandelte Muster) mittels der beiden Farbsysteme die Haftung der Farben überprüft.



Abb. 5-13: Tesa-Test an verschiedenen an der VM2 vorbehandelten Folien nach Handbedruckung mittels Farbe EthAce-Isopr (links unbehandelt, rechts plasmabehandelt)

Die in der Abb. 5-13 dargestellten Fotos der Farbhaftungsversuche mittels TESA Test zeigen einen repräsentativen Ausschnitt der Versuche. Ganz deutlich zeigen die nach der Querverstreckung plasmabehandelten Muster das beste Ergebnis bzgl. der Farbhaftung. Beide Farben zeigten auf allen Mustern eine 100 %ige Farbhaftung.
6 Zusammenfassung

Für das Bedrucken von boPP-Folien ist eine Vorbehandlung notwendig. Die derzeit eingesetzten Verfahren, Korona- und Flammbehandlung, sind bzgl. Höhe und Langzeitstabilität der erzielbaren Aktivierung begrenzt.

Projektziel war es, ein noch junges Vorbehandlungsverfahren auf Basis der Atmosphärendruckplasmatechnik für diesen Anwendungsbereich weiterzuentwickeln. Es sollte aufgezeigt werden, dass die Implementierung eines Atmosphärendruckplasma-Systems zur boPP-Folienaktivierung in den industriellen Fertigungsprozess möglich ist. Dabei sollte das Potenzial einer Plasmabehandlung nicht nur auf der Endfolie, sondern auch während der Streckprozesse untersucht werden.

Im Projekt konnte eine neue Plasmaanlage entwickelt werden, die auf größere Breiten skalierbar ist. Mit dieser Anlage konnten auf unterschiedlichen Polypropylenfolien sehr hohe Oberflächenaktivierungen erzielt werden. Wird die Plasmabehandlung am Auslauf der Folien statt einer Korona- oder Flammbehandlung durchgeführt, so lässt sich die Oberflächenenergie der Folien auf mehr als 60 mN/m erhöhen. Im Unterschied zu den derzeit eingesetzten Techniken ist diese Aktivierung langzeitstabil. Messungen über einen Zeitraum von einigen Monaten zeigten kaum ein Abfallen der Oberflächenenergien. Diese hohen Aktivierungen reichen voraussichtlich aus, um neue Farbsysteme zum Bedrucken zu verwenden.

Es wurde gezeigt, dass eine Aktivierung grundsätzlich auch vor einer Querverstreckung möglich ist. Zwar fällt die Oberflächenspannung durch die bei den Streckprozessen auftretenden Temperaturen wieder ab, jedoch ist es möglich, mit plasmapolymeren Beschichtungen diesen Abfall der Oberflächenenergie zu verhindern. Mit zunehmendem Streckverhältnis während der Querverstreckung nimmt die Aktivierung trotz Stabilisieren der Oberflächenenergie wieder ab. Bis zu einem Streckverhältnis von 1:4 konnte dennoch eine Aktivierung nachgewiesen werden.

Im Projekt wurden Geräte entwickelt, die es ermöglichen, mehrere Düsen gleichzeitig zur Beschichtung einzusetzen. Damit sind die Prozesse auf größere Breiten skalierbar.

Die voraussichtlich wirtschaftlich interessanteste Möglichkeit, hohe langzeitstabile Aktivierungen auf boPP-Folien zu erzielen, ist ein Kombinationsverfahren. Eine Plasmaaktivierung vor der Querverstreckung verbunden mit einer herkömmlichen Korona- oder Flammbehandlung nach der Querverstreckung, führt zu zeitstabilen hohen Aktivierungen. Diese Methode ist zum Patent angemeldet worden. Zusammen mit den Folienverarbeitern wird von den industriellen Partnern dieses Verfahren auf Praxistauglichkeit geprüft.

7 Literaturverzeichnis

- [Lit. 1] Fourches, G.; Polymer Engineering and Science, 06/1995, Vol.35, Nr.12, S. 968 ff.
- [Lit. 2] Mensitieri, G., Rassegna dell'Imballaggio, 7 (1999), S. 44 f.
- [Lit. 3] Gerstenberg, K. W.; Korona-Vorbehandlung zur Erzielung von Benetzung und Haftung, Sonderdruck aus COATING 7/1990
- [Lit. 4] Theiwes, M.; Corona- und Gasflammenvorbehandlung von Kunststoffoberflächen für Tampon- und Siebdruck, Tagung – Oberflächenmodifizierung von Polymeren für Verbundsysteme, Franz-Patat-Zentrum, Braunschweig, 11/1999
- [Lit. 5] Shuttleworth, R.; Proc.Phys.Soc., A63, 1950, 444 ff.
- [Lit. 6] Internetseite, www.kruess.de
- [Lit. 7] Internetseite, www.dataphysics.de
- [Lit. 8] Rabel, W.; Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und die Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren; Farbe und Lack, 77 Nr.10 (1971); S. 997 ff.
- [Lit. 9] Ström, G. et al.; Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving hydrocarbon surface; J. Colloid Interf. Sci. 119 No.2 (1987); S. 352 ff.
- [Lit. 10] DIN 53364: Prüfung von Kunststofffolien; Benetzbarkeit von PE- und PP-Folien, 06/1975
- [Lit. 11] ASTM F2029-00: Standard practices for making heatseals for determination of heatsealability of flexible webs as measured by seal strength
- [Lit. 12] ASTM D3359-02: Standard test method for measuring adhesion by tape-test.
- [Lit. 13] "Vorrichtung zur Oberflächen-Vorbehandlung von Werkstücken", DE 19532412 C2, 09/1999
- [Lit. 14] SQM300 Surface Quality Monitor, Operating Manual, Photo Acoustic Technology, Inc.
- [Lit. 15] Treofan, Interim nomenclature packaging films (05.2004)
- [Lit. 16] Truica-Marasescu, F., et al.; Plasma Processes and Polymers, 06/2004, Nr.1, S.153 163
- [Lit. 17] Garbassi, F., et al.; Polymer Surfaces, 01/2000, S.317 ff.
- [Lit. 18] "Verfahren zur Stabilisierung der Oberflächenspannung", DE 10302067.5, 01/2003
- [Lit. 19] "Biaxial orientierte Polyolefinfolien mit verbesserten Oberflächeneigenschaften", 102005052441.9, 11/2005