

Plasmabehandlung von bahnförmigen Polymerschäumen

Plasma treatment of polymer foam webs

Dr. Peter Palm, Mitbegründer und technischer Leiter der Plasmawerk Hamburg GmbH
Dr Peter Palm, Co-founder und CTO Plasmawerk Hamburg GmbH

EIN WERKZEUG FÜR ALLES? Die klassische Corona ist seit langem der Alleskönner der Vorbehandlung. Das ist unbestritten und doch gibt es immer häufiger Anforderungen, die sich mit der bewährten Technologie nicht oder nur unzureichend lösen lassen. Dies gilt vor allem für Materialien, die mit Ihren Eigenschaften die Form und die Zusammensetzung der bahnförmigen Kunststoffolie verlassen, denn die Corona ist ein Werkzeug, das über die Jahrzehnte für die Vorbehandlung relativ dünner, flexibler Kunststoffolien optimiert wurde. Diese stellen den bei weitem größten Anwendungsbereich dar. Aber die Nischen, für die sich vor 30 Jahren die Entwicklung eines spezialisierten Werkzeugs vielleicht wirtschaftlich nicht lohnte, haben sich entwickelt und stellen heute lohnende Märkte dar. Besonders hervor zu heben sind Metallfolien, Gewebe, Non-Wovens und Polymerschäume, die zwar in gewissen Eigenschaften – z. B. der Tatsache, dass sie als Bahn veredelt werden können – den Kunststoffolien gleichen, in anderen Eigenschaften aber davon abweichen und ein Überdenken der Vorbehandlungslösung verlangen.

KOSTENERSPARNIS DURCH DEN EINSATZ DES RICHTIGEN WERKZEUGS. Die Veredelungsindustrie benutzt immer komplexere Materialzusammensetzungen und, im Unterschied zur Vergangenheit, unterliegt der profitable und wirkungsvolle Einsatz der angewandten Vorbehandlungstechnologie innerhalb der Produktionslinie zunehmend der kritischen Überprüfung. Eine Verlangsamung der Produktion durch die Vorbehandlungseinheit wird von keinem Hersteller länger hingenommen. Auf der Suche nach passgenauen Lösungen hat die Entwicklung von Plasmaquellen eine Reihe von sehr interessanten Ergebnissen hervorgebracht, ganz besonders beim steigenden Bedarf an Vorbehandlungslösungen für Kunststoffschäume, Metallfolien und faserbasierenden Materialien, bei denen die klassische Coronabehandlung zwar teilweise funktioniert aber längst nicht optimale Ergebnisse liefert.

Ziel der Vorbehandlung ist es im einfachsten und häufigsten Fall, die Haftfähigkeit und Benetzbarkeit der vorbehandelten Oberfläche zu erhöhen, weil diese im Rohzustand des Materials für den nachfolgenden Veredelungsprozess nicht ausreichend sind. Diese Zielsetzung ist bei unterschiedlichsten Materialien gegeben und die chemische und physikalische Herangehensweise kann grundsätzlich auch gleich und unabhängig vom Material sein. Wenn auch die Details unterschiedlich sein können.

Die Benetzbarkeit von zu veredelnden Oberflächen sollte im Allgemeinen höher sein als die Oberflächenspannung der netzenden Flüssigkeit. Üblicherweise verwendete Druckfarbenlösungs-

ONE TOOL TO FIX IT ALL? Corona has been seen as the all-rounder of pre-treatment for a long time. Although this is still unchallenged, recently there are more and more applications that cannot be solved perfectly with this well-established technology. This is especially valid for materials whose properties deviate from form and composition of a web based plastics film. For decades, web like materials have been the primary target for the improvement of corona technology, in order to deliver best results for even thinner and more flexible films, since these materials represent the most important applications by far. However, there are materials that differ from the common coordinates in size and components and some of the niches that might not have been economically worth bothering with 30 years ago, have now grown to be profitable markets.

Above all, non polymer film substrates, such as metal foils, polymer foams, and fibre based materials such as textiles and nonwovens that in some of their properties – e.g. to be treatable as web like film - are similar to film, but in other ways differ significantly, and therefore demand to reconsider suitable pre-treatment solutions.

EFFICIENCY THROUGH EFFECTIVENESS. Converting is increasingly using more complex material mixes and, maybe different to the past, profitable operation requires that the pre-treatment unit installed in the production line must be best suited to the converting task. Lowering the production speed to compensate for deficiencies of the corona treater is no longer tolerable. In search of better fitting pre-treatment technologies for all common substrates, R&D of specific plasma sources has led to some very effective solutions. In particular, the growing demand for polymer foam, metal foil, and fibre based products has led to new product lines in pre-treatment, optimized for those materials. Since the adhesion and the wettability of the unprocessed surface of the material are not sufficient for the following converting process, pre-treatment aims at increasing these characteristics. As this has to be accomplished for the different materials, while the physical and chemical processes may be quite similar, depending on the treated material they can differ in many details.

In general, the wettability of surfaces to be processed should exceed the surface tension of the wetting liquid. Typical solvents for printing colours such as ethanol (22 mN/m) or ethyl acetate (24 mN/m) are able to wet untreated polymer surfaces, while water (72 mN/m) is unable to do so. Sufficient wetting is an important precondition for dissemination, transfer and – in result – adhesion of e.g. a printing ink, or any other coating

mittel wie Ethanol (22 mN/m) oder Ethylacetat (24 mN/m) benetzen unbehandelte Polymeroberflächen, wohingegen Wasser (72 mN/m) solche Oberflächen nicht benetzt. Ausreichend hohe und angepasste Netzung ist die Voraussetzung von Spreitung, Transfer und Haftung einer Druckfarbe oder eines anderen Beschichtungsgutes. Dies gilt insbesondere für die Verwendung von Druckfarben auf Wasserbasis, welche aus Gründen des Umweltschutzes zunehmende Verwendung finden. Entsprechendes gilt für Kleber und andere Beschichtungen.

PRAXIS: FOLIEN VERSUS SCHÄUME. Mit einer geeigneten Corona-behandlung der Kunststoffoberfläche können Benetzbarkeit und Haftung gezielt eingestellt werden, ohne die Volumeneigenschaften der Polymermatrix zu verändern. Im einfachsten Fall findet chemisch gesehen eine Oxidation der Polymeroberfläche statt. Das Plasma der Corona liefert dabei die Aktivierungsenergie für den Oxidationsprozess und beschleunigt diesen so weit, dass er in Millisekunden statt Jahrtausenden ablaufen kann.

Diesen Oxidationsprozess möchte man nicht nur auf Kunststofffolien, sondern auch auf anderen Kunststoffmaterialien erreichen, in der Praxis ist die klassische Coronatechnik aber auf 2-dimensionale Materialien mit einer Dicke bis zu einigen wenigen Millimetern begrenzt und scheidet damit für die Vorbehandlung dickerer Kunststoffmaterialien aus, wie beispielsweise für Schäume. Alternativ zur herkömmlichen Coronabe-handlung werden insbesondere bei der Vorbehandlung von Formteilen seit einiger Zeit bereits Plasmadüsen-Verfahren verwendet. Obwohl diese Verfahren grundsätzlich für die Vorbehandlung beliebig dicker Materialien geeignet sind, ist ihr Einsatz wegen der komplizierten Skalierung der Düsen über die Breite der Materialbahn, sowie der großen Hitzeentwicklung durch die hohe Energiezufuhr problematisch.

Neben diesen 3-D Plasmatechnologien gibt es bereits eine ganze Bandbreite von Verfahren, die die Aufgabe der Vorbehandlung schlichtweg besser und effektiver bewältigen. Viele dieser Lösungswege basieren auf den hervorragenden Resultaten, die mit dem Einsatz von Atmosphärendruckplasmen erreicht werden können. Diese sollen im Folgenden genauer betrachtet werden.

SCHÄUME. Polymerschäume, hauptsächlich für Klebebänder, spielen im Rahmen der profitablen Veredelungsverfahren eine große Rolle. Da eine Coronabe-handlung bei vielen Schaumtypen jedoch nicht möglich ist, hat sich die Fluorierung als Alternative zur Oxidation mittels Corona seit langem etabliert. Die Reaktionsfreudigkeit des Fluors ermöglicht dabei anders als beim Luftsauerstoff die Durchführung des Prozesses ohne die Aktivierungsenergie einer Coronaentladung. Ökologisch wie ökonomisch ist es jedoch oftmals nicht erlaubt oder sinnvoll fluorierte Schäume zu verwenden, denn die Reaktionsfreude des Fluors ist in kontrollierten Verhältnissen zwar sehr praktisch, macht Fluor aber auch sehr gefährlich und kostspielig zu handhaben.

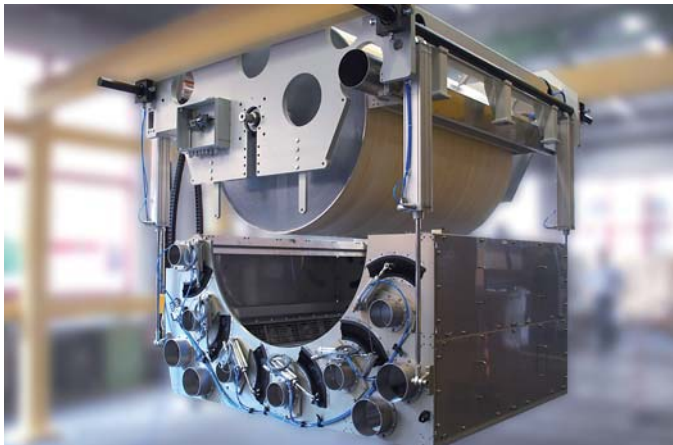
Aber warum ist die ansonsten so praktische Coronabe-handlung bei Schäumen problematisch? Es kommen diverse Faktoren zusammen. Zum einen kann die Dicke der zu behandelnden Schäume im wahrsten Sinne ein Hindernis für die Coronaentla-



material, to a substrate. This is in particular true for the application of water based printing colours, which are to be used more and more often for ecological reasons, but also correspondingly for other adhesives and converting materials.

IN PRACTICE: FILM VS FOAM. The adequate corona treatment ensures the exact wettability and adhesion wanted without changing the volume characteristics of the polymer matrix. In the simplest cases, chemically speaking, the treatment leads to an oxidation of the polymer surface. Delivering the activation energy for the process of oxidation the corona accelerates this process from a timescale of thousands of years to milliseconds. This oxidation process is not only sought after for polymer films but also for synthetic material of all kinds. In practice, however, the corona process is limited to 2D-materials very few millimetres thick and does not apply to the pre-treatment of thicker polymer material such as e.g. foams. Alternatively to common corona treatment, plasma jets are used a lot, especially when treating 3-dimensional parts. But, although this method is in general adequate for the pre-treatment of materials of any thickness, the implementation is quite problematic because of the complex scaling of the jets over the full width of the web, the high temperature and the very high energy needed. Besides these 3D plasma technologies, a full range of treatment methods exist that easily accomplish these requirements better and more effectively. Many of these approaches are based on technologies using atmospheric pressure plasma. We shall look at these methods more closely in the following.

FOAMS. Polymer foams, mostly for adhesive tapes, play an increasingly important role in profitable converting applications. The corona-treatment not being applicable to most types of foam, the use of fluorine has been established as an alternative to oxidation via corona-treatment for quite a while. Contrary to aerial oxygen, fluorine provides fast molecular responsiveness, which allows the process to be accomplished without any need for activation energy provided by the corona discharge. Nevertheless, economy and ecology do not always allow for fluorinated foams, as the fast responsiveness of fluorine is very practical in a controlled environment. However, it poses a risk in handling and is therefore not the most economic approach. But, why can the so convenient method of corona-treatment not be applied to thicker materials? Several factors play a role: On



darstellen. Je größer der Abstand zwischen Coronelektrode und der als Walze ausgebildeten Gegenelektrode, desto größer muss die verwendete Hochspannung sein. Im praktischen Einsatz gibt es für diese aber im allgemeinen Grenzen. Dazu kommt, dass die Coroneentladung liebend gern das Hindernis Schaum umgeht und bevorzugt an den Bahnkanten den ungehinderten Weg von der Hochspannungselektrode direkt zur Gegenelektrode einschlägt. Dabei konzentriert sich die Leistung und damit die Hitzeentwicklung der Corona an den Kanten des Schaums und führt dort zu Anschmelzungen, Verklebungen oder sogar Verbrennungen. Ähnliche Effekte treten bei offenporigen Schäumen überall da auf, wo sich die Coroneentladung einen Weg durch die Poren bahnt. Und selbst bei geschlossenenporigen Schäumen kann sich eine zu hohe Hochspannung einen Weg durch den Schaum schlagen bzw. das Material perforieren.

EDGE FÜR MATERIALIEN BELIEBIGER DICKE. Mit dem EDGE Verfahren der Firma Plasmawerk werden die lang bewährten Vorzüge der Coronechnik für verschiedenste Materialien beliebiger Dicke anwendbar. EDGE steht dabei für Enhanced Discharge GEometrie, was auf die neuartige Erzeugung der Coroneentladung hinweist. Dabei sind unabhängig von der Materialdicke niemals überhöhte Spannungen für den Betrieb der Coroneentladung erforderlich, da die Entladung nicht nur coronatypisch zwischen der Hochspannungselektrode und der als Walze ausgebildeten Gegenelektroden betrieben wird, sondern durch zusätzliche Pilotentladungen innerhalb der EDGE-Elektroden das Zünden der Hauptentladung vereinfacht, gleichmäßig und stabilisiert wird. Durchschläge und damit Perforation des Materials sind daher nicht mehr möglich und an den Bahnkanten kann die Entladung zur Walze, und damit verbundene Beschädigungen der Bahn, vollständig vermieden werden. Die Stärke der EDGE Technologie liegt bei der Behandlung von Schäumen. In offenporigen Schäumen besteht mit EDGE keine Gefahr für lokalisierte Vorzugsentladungen und geschlossenenporige Schäume werden nicht perforiert oder an den Materialkanten beschädigt. Die hohe Effizienz der Plasmaquelle, sprich die geringe erforderliche Leistung, ermöglicht auch die Behandlung thermisch sehr empfindlicher Materialien.

KONTROLLIERTE OBERFLÄCHENCHEMIE. In Anlehnung an CAPS-Verfahren (Controlled Atmosphere Plasma System), ermöglicht auch die EDGE Technologie die Verwendung kontrollierter Gas-

the one hand the thickness of the material can be a true handicap for the corona discharge. The bigger the distance of the corona electrode to the roller, the higher the voltage needed. However, we are finding limits to this in practical operation. On top of that the corona discharge is quite willing to avoid the barrier of the foams and finds its way from the high voltage electrode right to the counter electrode using a shortcut around the edge of the web. By concentrating the full power and therefore the full heat on the edges of the foam, this leads to melting of the foam edge and subsequent sticking to the roller and even to burning of the foam. Similar effects can be found treating open cell foams when the corona discharge finds its way through the cells. And even when treating closed cell foams a standard corona can perforate the foam when a very high voltage is used.

EDGE FOR TREATING MATERIALS OF ANY THICKNESS. With the development of EDGE, Plasmawerk Hamburg utilizes the advantages of corona treatment for the treatment of various materials of any thickness. EDGE stands for Enhanced Discharge GEometry referring to a new type of corona discharge. No matter what material is to be treated, at no time an excessive voltage will be needed since the discharge is not only operated between the high voltage electrode and the roller used as counter electrode, but the ignition of the main discharge is stabilized, equalized and simplified through added pilot discharge within the EDGE electrodes. Disruptive discharges and perforation of the material as well as discharges at the edges, and the following damage of the web can be avoided completely. Treating foam in a proper way is the EDGE technology's strong suit. Local streamers will not damage open-cell foams. Closed-cell foams do not run the risk of being burned or perforated. The high efficiency of the plasma source, i.e. the very low power needed, leads to very interesting treating possibilities for thermally delicate materials.

CONTROLLED SURFACE CHEMISTRY. Following the concept of CAPS technology (Controlled Atmosphere Plasma System) the EDGE technology also allows the appliance of a controlled gas atmosphere inside the electrode. This way control of the chemical processes in plasma and on the surface to be treated is permitted, resulting in functional coatings on the outer polymer monolayer, typically 0.3 to 0.4 nm, made of e.g. amido, imido or amino groups that are covalently bonded to the upper polymer chains. These groups allow the adhesion of the polymer surface to adhesives and other coatings that exceed the results of common corona treatment by far.

CONCLUSION. Pre-treatment of polymer foams has been strongly affected by the use of ecologically and economically problematic fluorination. Not being able to transfer the advantages of coronatreatment - established in the field of thin and flexible polymer film for decades - to the treatment of foams, EDGE now leads to a new field of treating possibilities without using the not at all harmless effects of fluorination. The systems can easily be integrated into existing extrusion- or converting lines, treating material widths up to 3000 mm in standard. High-speed solutions, well known from the pre-treatment of web like materials, have led to best results in operation. The efficiency of corona treatment is now applicable to polymer foams without any restraint.

atmosphären im Elektrodensystem. Damit ist es möglich, die chemischen Vorgänge im Plasma und letztlich an der zu behandelnden Oberfläche gezielt zu steuern. Das Ergebnis sind funktionale Beschichtungen im Bereich der äußersten Polymer-Monolage, typischerweise 0,3 bis 0,4 nm, aus beispielsweise Amido-, Imido- oder Aminogruppen, die kovalent chemisch an die obersten Polymerketten gebunden sind. Diese Gruppen ermöglichen Verbundhaftung des Polymers zu Klebern und anderen Beschichtungen, die weit über die Möglichkeiten einer herkömmlichen Coronabehandlung hinaus gehen.

ZUSAMMENFASSUNG. Die Vorbehandlung von Polymerschäumen ist seit langem durch die kostspielige und ökologisch nicht unbedenkliche Fluorierung geprägt. Die Vorzüge einer Coronabehandlung, die im Bereich dünner Kunststofffolien seit vielen Jahrzehnten etabliert ist, konnten bisher nicht in vollem Maße auf Schäume übertragen werden. Mit EDGE ist nun der Funk-

tionalisierungseffekt der Coronabehandlung auch für Schäume nutzbar, so dass in weiten Bereichen auf eine Fluorierung verzichtet werden kann. Die Systeme können leicht in unterschiedlichste Extrusions- und Veredelungslinien integriert werden, Behandlungsbreiten bis 3000 mm sind standardmäßig verfügbar und auch hohe Bahngeschwindigkeiten stellen kein Hindernis dar, die Ökonomie der Coronabehandlung nun auch für Polymerschäume verfügbar zu machen.

Plasmawerk Hamburg GmbH, D-22419 Hamburg,
www.plasmawerk.de

NEW PRESIDENTS OF GRAFITALIA AND CONVERFLEX 2013. Two prominent figures from the graphic and converting industry are to lead the next edition of the two exhibitions organized by Centrexpo Spa (May 7–11, Fieramilano exhibition center) Vincenzo Boccia for Grafitalia, Simona Michelotti for Converflex: as is tradition, exhibition organizer Centrexpo Spa's choice of presidents for the 2013 edition of its exhibitions fell on two of the most influential users of the two events dedicated to graphic arts and converting, respectively. Mr Boccia's appointment is particularly significant since, in addition to leading the family industry – which has just celebrated 51 years of successful activity – he is also vice-president of Confindustria and national president of the association of small-size companies. Based in Salerno, Arti Grafiche Boccia's business defies the crisis and continues to grow in spite of the severe difficulties affecting the industry. «I am honoured to be appointed as president of Grafitalia – says Mr Boccia – as the exhibition is a great opportunity for the Italian graphic industry to explore the services it ought to add to its portfolio. This is especially true at a time when the manufacturing industry is experiencing a particularly challenging scenario, made worse for the graphic sector by unresolved issues of complementarity with the media. A web-based business development is the real challenge Italian graphic companies are faced with today, while the majority of them are struggling with financial hardship. While draining resources from traditional media, the Internet is giving us a key opportunity to expand the scope of our business: it enables graphic companies to tap into distant markets previously viewed as beyond their reach. Our exhibition will be a crucial source of answers to an uncertain future for all graphic industry leaders and professionals. As the market expands, so does competition – concludes Vincenzo Boccia – this is why the issue of technological update discussed at Grafitalia is vital for the future success of the sector.» The concerns voiced by Mr Boccia are no less valid for the converting industry, where packaging – more and more often used as a means to convey key product information such as traceability – increasingly calls for more quality and integration among different printing solutions. Converflex, the natural showcase of printing technology, also boasts a president who is highly representative of the industry. Simona Michelotti is a leading businesswoman in the field of flexible printed packaging and is CEO of the SIT Group, a company active since more than 40 years in the Republic of San Marino with offices in Italy. The Group uses both rotogravure and flexogravure technology and enjoys constant growth due to consistent investment in technology and quality, resulting in significant partnerships with top Italian and global companies. Simona Michelotti's expertise is testified by the leading roles she held in Giflex – the Italian association gathering manufacturers of flexible printed packaging working with both rotogravure and flexogravure – and in San Marino's National Industrial association, of which she was president up until 2009. «In a highly competitive scenario which requires the converting industry to adopt best practices in areas such as quality, safety and ethics, particularly in the food segment, the introduction of new technology can create key opportunities for companies to provide adequate answers matching the challenges they are faced with today. This is why – explains Simona Michelotti – today more than ever an exhibition like Converflex plays a crucial role in representing the state of the art of both converting machinery and materials.»

CENTREXPO S.p.A., I-20154 Milano (Italia), www.centrexpo.it



Simona Michelotti



Vincenzo Boccia