



Verchromte Oberflächen wirken modern, kühl und elegant. Deswegen veredeln sie viele Kunststoffbauteile. Eine ausreichend feste Verbindung zwischen Polymeroberfläche und Metallschicht ist allerdings eine Herausforderung (© Pixabay)

## Chrom(VI)-freie Vorbehandlung von ABS

### *Metallisierte ABS-Formteile ohne Chromschwefelsäure-Beize*

Seit dem Stichtag am 21. September 2017 ist EU-weit der Einsatz von Cr(VI)-Verbindungen zum Beizen von ABS-Oberflächen nur nach befristeter Autorisierung möglich. Deswegen wird ein Ersatzverfahren vorgestellt, das in bestehende Prozessketten integrierbar ist und hochwertige, fest haftende Metallschichten ergibt.

Der technische Kunststoff Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymer (ABS) wird in vielen Bereichen eingesetzt. Speziell für die Kunststoffgalvanisierung wurden ABS-Typen entwickelt, die eine sehr feinverteilte kautschukelastische Komponente (Elastomer-Komponente) aus Polybutadien- oder Butadien-Acrylnitril-Copolymer besitzen [1]. Da die Adhäsion von Metallschichten nach der Galvanisation auf Kunststoffen für viele Anwendungen nicht ausreichend ist, werden im klassischen Verfahren speziell auf ABS-Oberflä-

chen durch Beizen mit Chromschwefelsäure gleichmäßig submikroskopische Vertiefungen (Kavernen) ohne oberflächlich sichtbare Unebenheiten erzeugt. Diese winzigen rasterartigen Kavernen bilden die Grundlage für eine mechanische Verankerung der Metallschicht auf der ABS-Oberfläche für dekorative Zwecke, zum Schutz vor Medien oder mechanischen Einflüssen [2].

Die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien innerhalb der EU wird durch die REACH-

Verordnung geregelt. Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) hat 2013 Cr(VI)-Verbindungen als toxisch, krebserzeugend und erbgutverändernd eingestuft und auf die Liste der zulassungspflichtigen Stoffe gesetzt [3]. Nach Inkrafttreten dieser Entscheidung am 21. September 2017 sind Cr(VI)-haltige Verbindungen und folglich auch der Einsatz von Chromschwefelsäure innerhalb der EU verboten. Nach geltenden EU-Richtlinien sind die Cr(VI)-Verbindungen aus Prozessen und Produkten zu eliminieren. Ist ein

Cr(VI)-Ersatz aus technischen und/oder ökonomischen Gründen nicht möglich, benötigen Unternehmen eine Autorisierung der EU, um zeitlich begrenzt weiterhin mit Cr(VI)-Verbindungen arbeiten zu dürfen.

### **Herkömmliche Verfahren zur Oberflächenmodifizierung**

Aus dem Stand der Technik sind zur Oberflächenmodifizierung von Kunststoffen verschiedene Verfahren bekannt. Weit verbreitete Methoden sind die Corona- und die Plasmabehandlung. Durch elektrische Entladung in Luft (Corona) oder im leichten Vakuum (Plasma) werden die Kunststoffe an der Oberfläche durch Bildung polarer Gruppen aktiviert, wodurch eine erhöhte Reaktivität erzielt wird. Derart behandelte Oberflächen führen allerdings nicht zu einer ausreichend hohen Haftfestigkeit zwischen Kunststoff und Metallschicht.

Ein Verfahren zur Modifizierung von Kunststoffoberflächen wurde von Leh-

mann et al. [3] beschrieben. Die Modifizierung erfolgt vorzugsweise im Spritzgießprozess, in dem die Kunststoffschmelze an der Oberfläche unter Nutzung der Schmelzwärme im Kontakt mit einer Modifikatorsubstanz reagiert [4, 5]. Ein Verfahren zum stromlosen Metallisieren eines ABS-Polymers wurde von Garcia et al. [6] beschrieben, bei dem die Oberfläche eines ABS-Probekörpers mit einer speziellen Lösung modifiziert wird.

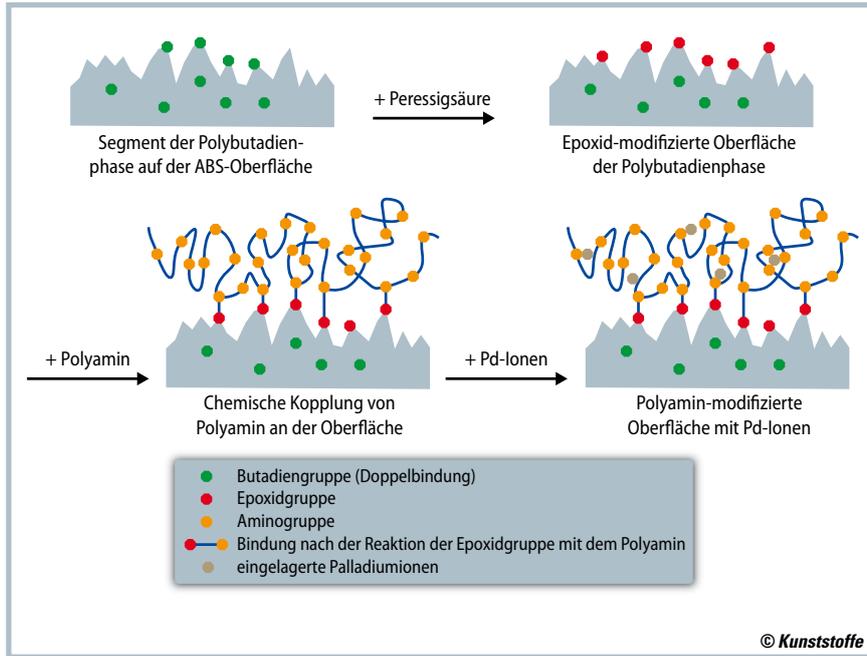
Die aufgeführten Methoden haben sich für die Herstellung galvanischer, gut haftender Metallschichten auf Kunststoffoberflächen jedoch nicht bewährt. Für die Kunststoffgalvanisierung – speziell für ABS – konnte bisher noch kein geeignetes Ersatzverfahren gefunden werden. Um Kunststoffe in der EU weiterhin galvanisieren zu können, dürfen daher Cr(VI)-Verbindungen momentan noch mit Ausnahme- bzw. Sonderregelungen weiter verwendet werden. Im Folgenden wird ein Ersatzverfahren vorgestellt, bei dem kein Beizen der ABS-Formteiloberfläche durch Chromschwefelsäure notwendig

ist. Dieses Verfahren wurde im labortechnischen Maßstab bis zur stromlosen Abscheidung einer Ni-Leitschicht entwickelt.

### **Chemische Modifikation und Nickel-Abscheidung**

Das ABS-Granulat (Typ: Terluran GP 35 natur, Hersteller: Ineos Styrolution Group GmbH) wurde getrocknet und zu ABS-Formteilen (runde Scheibe Ø=50mm, 3mm dick) spritzgegossen. Die Verarbeitung erfolgte unter ABS-typischen Bedingungen.

Im ersten Verfahrensschritt wird das ABS-Formteil in einem Bad (Lösemittel: Eisessig) mit verdünnter Peressigsäure behandelt (**Bild 1**). Die auf der Formteiloberfläche zugänglichen Doppelbindungen der Butadiengruppen des ABS wandeln sich in Epoxidgruppen um. Nach dem Spülen wird in einer zweiten Verfahrensstufe das modifizierte ABS-Formteil in einem Bad mit einer verdünnten Polyamin-Lösung behandelt und anschließend mit des- »



**Bild 1.** Schema zur reaktiven Oberflächenmodifizierung von ABS mit Peressigsäure, Kopplung von Polyamin sowie Einlagerung von Palladiumionen (Quelle: Leibniz IPF)

## Die Autoren

**Dr. Dieter Lehmann** ist Leiter der Abteilung Reaktive Verarbeitung im Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF); Lehmann@ipfd.de

**Dr. Jürgen Nagel** beschäftigt sich mit dünnen Polymerschichten und ist in der Abteilung Reaktive Verarbeitung des IPF tätig.

**Philipp Zimmermann, M. Sc.**, absolvierte seine Masterarbeit zum Thema chemische Metallisierung von PEEK und ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Reaktive Verarbeitung des IPF.

### Dank

Die Autoren danken den Mitarbeitern des Leibniz-Instituts für Polymerforschung Dresden e.V., Herrn Christian Lehmann für die Herstellung der ABS-Formteile und Frau Carola Kutschera für deren chemische Oberflächenmodifizierung.

## Service

### Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter [www.kunststoffe.de/4937946](http://www.kunststoffe.de/4937946)

### English Version

- Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at [www.kunststoffe-international.com](http://www.kunststoffe-international.com)

tilliertem Wasser gespült. Die weiteren Prozessstufen bis zur Bildung der Ni-Leitschicht erfolgen wie im klassischen Prozess. Die modifizierten ABS-Formteile werden mit einer Palladiumchlorid-Lösung behandelt und mit destilliertem Wasser gespült. Die Formteile kommen in eine Natriumborhydrid-Lösung. Dabei bilden sich aus den eingelagerten Palladiumionen nach Reduktion zu elementarem Palladium die Katalysatorkeime für die stromlose Ni-Abscheidung. Anschließend werden die Formteile erneut mit destilliertem Wasser gewaschen.

Die chemische Metallisierung, d.h. das Herstellen der Ni-Leitschicht, erfolgt stromlos in einem kommerziell erhältlichen Ni-Bad. Die epoxidierten und mit Polyamin behandelten ABS-Formteile werden für 10 min im Ni-Bad geschwenkt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Ni-Leitschicht ab. Die Formteile werden mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

### Hohe Verbundhaftung durch chemische Kopplung

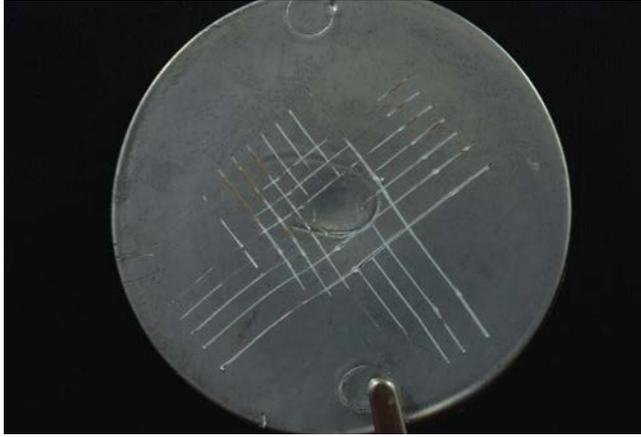
Im klassischen Verfahren bilden sich beim Beizen mit Chromschwefelsäure durch Oxidation und Herauslösen der Kautschukeinlagerung an der Formteiloberfläche gleichmäßige submikroskopische Vertiefungen und Poren als mechanische

Hinterschnidungen. Sie bewirken eine ausreichende Verbundhaftung der Metallschicht auf der Kunststoffoberfläche. Im „Ersatzverfahren“ gewährleistet dagegen eine chemische Modifizierung der Formteiloberfläche die hohe Verbundhaftung. Nur ausreichend fest haftende Metallschichten haben Aussicht auf eine praktische Nutzung bzw. Anwendung. Auf der ABS-Oberfläche kann dies nur durch chemische Kopplung von Polymermolekülen mit funktionellen Gruppen realisiert werden, die in der Lage sind, Edelmetallkeime einzulagern. Ausgehend von diesen Keimen wird stromlos die Ni-Leitschicht abgeschieden. Die Ni-Atome verankern sich in der Polyaminschicht. Die generierte Ni-Leitschicht ist mit Polymerketten durchdrungen und somit auf der modifizierten ABS-Oberfläche fixiert. Wird ein entsprechender Kopplungsgrad des Polymermoleküls mit funktionellen Gruppen auf der ABS-Formteiloberfläche erreicht sowie die Ni-Leitschicht intensiv mit diesen Polymermolekülen durchdrungen, sollte dies eine ausreichende Verbundfestigkeit zwischen der ABS-Oberfläche und der Ni-Leitschicht bewirken. Das wäre experimentell nachzuweisen.

Durch eine chemische Modifizierung wurden auf der ABS-Formteiloberfläche mit einer gleichmäßig und fein verteilten Elastomorphase die oberflächlich zugänglichen Doppelbindungen dieser Elastomorphase in Epoxidgruppen überführt. Die Epoxidierung erfolgte in einem Bad mit Peressigsäure. Nach der Reaktion der Epoxidgruppen mit Aminogruppen des Polyamins (PEI: Polyethylenimin,  $M_n = 60\,000\text{ g mol}^{-1}$ , hochmolekular, verzweigt) lag das PEI auf der ABS-Formteiloberfläche chemisch gebunden vor.

Basierend auf diesem Schema wurden die Versuche zur Modifizierung bis zur Abscheidung der Ni-Leitschicht durchgeführt. Zur Keimbildung wurden die oberflächenmodifizierten ABS-Formteile mit einer Palladiumchloridlösung behandelt. Nach der Reduktion des Pd(II)-Salzes zu Edelmetallkeimen bildete sich auf der chemisch mit Polyamin modifizierten Formteiloberfläche eine leicht bräunlich-gräuliche Verfärbung. Die Ausbildung der Ni-Leitschicht wurde mit einer kommerziellen Ni-Badlösung durchgeführt. Schon nach kurzer Zeit war durch die stromlose Ni-Abscheidung eine Graufärbung zu erkennen. Am Ende des

**Bild 2.** ABS-Formteiloberfläche mit der Ni-Leitschicht nach Gitterschnitt-Test und Klebebandabzug (© Leibniz IPF)



Prozesses hatte sich eine matt-graue Ni-Leitschicht auf der ABS-Formteiloberfläche gebildet.

Für die qualitative Beurteilung der Verbundfestigkeit zwischen ABS-Formteil und abgeschiedener Ni-Leitschicht wurde ein Gitterschnitt-Test mit anschließendem Klebebandabzug (braunes Paketklebeband) durchgeführt (**Bild 2**). Sowohl beim Gitterschnitt-Test als auch beim Kle-

bebandabzug kam es zu keinerlei Delamination der Ni-Leitschicht (Bewertung mit dem Kennwert 0).

### Fazit

Die Ergebnisse belegen, dass fest haftende Ni-Leitschichten auch ohne das Beizen mit Chromschwefelsäure herstellbar sind. Die Modellvorstellungen in **Bild 1** haben

sich in praktischen Versuchen belegen lassen. Abgeleitet von den IPN-Strukturen unter Einbeziehung komplex-chemischer Betrachtungen wurde ein neues, Cr(VI)-freies Verfahren im Labormaßstab entwickelt. Aus gegenwärtiger Sicht können die Anlagen aus dem kommerziell-klassischen Verfahren mit geringen Anpassungen weiter verwendet werden, was für kleine und mittelständische Unternehmen ein wichtiges Kriterium ist.

Die Prozessschritte wurden so entwickelt, dass sie nach einer verfahrenstechnischen Anpassung schnell in die Praxis überführbar sind. Dieses auf Laborebene entwickelte „Ersatzverfahren“ zur Kunststoffgalvanisierung von ABS ist somit eine vielversprechende Alternative zur Vorbehandlung mit Chromschwefelsäure. Aufgrund der individuellen Struktur von Polymerwerkstoffen ist dieses Verfahren nicht ohne Weiteres auf andere Kunststoffe übertragbar. An Lösungen für Kunststoffe wie Polycarbonat (PC) und Polyetheretherketon (PEEK) wird intensiv gearbeitet. ■