

Vliv povrchových úprav na pohledové vady vstřikovaných polymerních dílů.

Bc. Martin Parkán, DiS.

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin PARKÁN, DiS.**
Osobní číslo: **T11193**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Řízení jakosti**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vliv povrchových úprav na pohledové vady
vstřikovaných polymerních dílů**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

- povrchové úpravy polymerních dílů, principy a postupy,
- využitelnost povrchových úprav v automobilovém průmyslu s ohledem na portfolio produktů,
- vztah výstupů praktické části a praktického využití,
- mechanismus vyhodnocení jednotlivých zkoušek.

II. Praktická část

- obecný popis mechanismů a cílů naplánovaných experimentů
- popis průběhu zvolených povrchových úprav (ionizovaný vzduch, horký vzduch, plamen, plazma)
- výsledky jednotlivých typů experimentů
- srovnání dosažených výsledků, vyhodnocení účinnosti testovaných povrchových úprav,
- optimalizace procesních podmínek pro vybranou metodu
- závěrečná diskuse z hlediska experimentální efektivnosti a praktické využitelnosti

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Biederman, H. Plasma Polymer Films, London: Imperial College, 2004. ISBN: 1-86094-467-1

Harry, J. E. Introduction to Plasma Technology, WILEY-VCH Verlag and o. KGaA, 2010, ISBN: 978-3-527-32763-8

Roth J. R., Industrial Plasma Engineering - Volume 2 Applications to Nonthermal Plasma Processing, Institute of Physics Publishing Bristol Philadelphia, 2001, ISBN: 0 7503 0545 2

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů


Datum zadání diplomové práce:

8. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

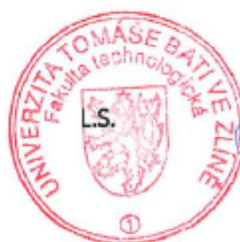
10. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

děkan



prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.

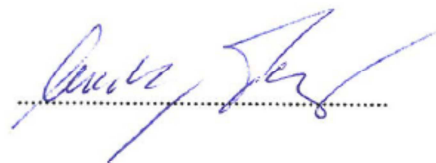
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 6.5.2013



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydávajíc zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédá k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce si klade za cíl porovnat dostupné metody aktivace plazmou a plamenem u polymerních povrchů pro průmyslové využití. Teoretická část popisuje povrchové úpravy, které se používají v automobilovém průmyslu pro plastové díly. Zaměřuje se dále na technologii vakuového pokovení plastových dílů a teoreticky shrnuje přípravu povrchu polymerních dílů plazmou před depozicí finální vrstvy. Praktická část je pak zaměřena na porovnání jednotlivých metod aktivace povrchu a sleduje chování aktivovaného povrchu v čase. V závěru DP je pak navržena optimální metoda pro využití metody v průmyslu.

Klíčová slova: plazma, polymer, povrch, aktivace, depozice

ABSTRACT

Presented diploma thesis try compare methods for plasma and flame activation on polymers surface in industry usage. At the beginning of theoretical part surface treatment which are usually used in automotive industry for plastic parts are described, then vacuum coating technology of plastic parts and pre-treatment of plastic parts surface before deposition of final layer are summarized theoretically. Experimental section is focused on comparison of individual methods of surface activation and evaluation of their activity in a time. In the conclusion of this diploma thesis optimal method for practical usage in industry is proposed.

Keywords: plasma, polymer, surface, activation, deposition

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval kolektivu spolupracovníků, kteří mi poskytli mnoho užitečných rad, informací a konzultací k výsledkům jednotlivých zkoušek, a pomohli mi s realizací experimentální části. Osobně pak děkuji Ing. Tomáši Sedláčkovi PhD., za odborné vedení a ochotu po celou dobu realizace diplomové práce. Děkuji také kolegům ze Zlín Precision Ing. Karlu Černochovi a Ing. Jaromíru Žílovi za vytvoření možností k pochopení celé problematiky.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD.....	12
I TEORETICKÁ ČÁST.....	14
1 DEFINICE POJMŮ	15
2 PRINCIPY A POSTUPY POVRCHOVÝCH ÚPRAV POLYMERNÍCH DÍLŮ	16
2.1 CHEMICKÉ ÚPRAVY POVRCHŮ POLYMERNÍCH DÍLŮ	16
2.1.1 Leptání.....	16
2.1.2 Síťování.....	17
2.2 FYZIKÁLNÍ ÚPRAVY POVRCHŮ POLYMERNÍCH DÍLŮ.....	18
2.2.1 Laminace tenké vrstvy	20
2.2.2 Dvoukomponentní vstříkávání.....	21
2.2.3 Barvení plastů.....	22
2.2.4 Pokovování plastů	23
3 VAKUOVÉ POKOVENÍ.....	25
3.1.1 Vakuové napařování na polymerní substráty	25
3.1.2 Nejčastěji užívané polymerní materiály	26
3.1.3 Plazmová aktivace při procesu vakuového pokovení	26
3.1.4 Aktivace plazmatem a plazma polymerizace u vakuového pokovení	26
3.1.5 Technologie vakuového pokovení hliníkem	27
3.1.6 Plazmová polymerizace při procesu vakuového pokovení	28
3.1.7 Popis plazmové polymerace HMDSO	28
4 METODY AKTIVACE POVRCHU POLYMERNÍCH DÍLŮ	30
4.1 PLAZMA.....	30
4.1.1 Plazmová aktivace polymerních dílů	31
4.2 PLAMEN A TEPELNÁ AKTIVACE	32
4.2.1 Moderní metoda aktivace povrchu plamenem AEROGEN	32
4.3 CHEMICKÁ AKTIVACE POVRCHU	33
5 ZKOUŠENÍ A HODNOCENÍ KVALITY POVRCHU POKOVENÝCH DÍLŮ	34
5.1 POHLEDOVÉ VADY POKOVENÝCH DÍLŮ PRO AUTOMOBILOVÝ PRŮMYSL.....	35
5.1.1 Rozdělení pohledových vad u pokovených dílů	35
5.1.2 Vznik pohledových vad na základě jejich dělení.....	35
5.2 POSUZOVÁNÍ KVALITY POHLEDOVÝCH POKOVENÝCH DÍLŮ V AUTOMOBILOVÉM PRŮMYSLU	36
5.2.1 Určení normálních pozorovacích poloh	36
5.2.2 Určení zón k posuzování defektů	37
6 TEORIE EXPERIMENTŮ A TEORIE MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE.....	39
6.1 STATISTICKÉ METODY VYHODNOCOVÁNÍ EXPERIMENTU	39
6.1.1 DOE – statisticky navržený experiment.....	39
6.1.2 Princip DOE	39
6.1.3 Vyhodnocování DOE	40

6.2	MĚŘENÍ A VÝPOČET POVRCHOVÉ ENERGIE	40
6.2.1	Výpočet povrchového napětí.....	40
6.3	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU, SEDÍCÍ KAPKY, METODA CHARAKTERIZACE POVRCHU	41
6.3.1	Charakterizace smáčivosti povrchu tenkých vrstev	41
6.3.2	Rozestírání.....	41
6.3.3	Smáčení	42
6.3.4	Měření kontaktního úhlu	43
6.3.5	Faktory ovlivňující měření kontaktního úhlu.....	45
II	PRAKTICKÁ ČÁST	46
7	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ, MATERIÁL A TECHNOLOGIE.....	47
7.1	PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH VZORKŮ - POUŽITÝ POLYMER.....	47
7.1.1	Vlastnosti PEI.....	47
7.1.2	Použití PEI	48
7.1.3	Zpracovatelské podmínky PEI při vstřikování.....	49
7.2	PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH VZORKŮ – TECHNOLOGIE VSTŘIKOVÁNÍM.....	49
7.2.1	Popis postupu vstřikování polymerních vzorků	49
8	AKTIVACE POVRCHŮ JEDNOTLIVÝMI METODAMI A JEJICH VYHODNOCENÍ	51
8.1	APLIKACE PLASMY POMOCÍ GENERÁTORU RAANTEC G 12 PDC PLAZMA JET 52	
8.1.1	Experimentální aktivace polymerních vzorků generátorem Plazma Jet ® DC raantec.....	52
8.1.2	Provedení experimentu – aplikace Plazma Jet	53
8.1.3	Měření vzorků v časových odstupech – aplikace Plazma Jet	54
8.1.4	Vyhodnocení experimentu aktivace technologií Plazma Jet.....	57
8.2	APLIKACE PLASMY POMOCÍ STACIONÁRNÍHO PLASMOVÉHO GENERÁTORU KAMEA	58
8.2.1	Experimentální aktivace polymerních vzorků plazmovým generátorem KAMEA	59
8.2.2	Provedení experimentu – aplikace KAMEA generátorem.....	59
8.2.3	Měření vzorků v časových odstupech – aplikace KAMEA generátorem.....	60
8.2.4	Vyhodnocení experimentu aktivace generátorem Kamea.....	61
8.3	APLIKACE PLASMY POMOCÍ GENERÁTORU ATMOSFÉRICKÉ PLASMY ACXYS.....	62
8.3.1	Experimentální aktivace polymerních vzorků generátorem AcXys	62
8.3.2	Provedení experimentu – aplikace AcXys generátorem	63
8.3.3	Měření vzorků v časových odstupech – aplikace AcXys generátorem.....	64
8.3.4	Vyhodnocení experimentu aktivace generátorem AcXys.....	65
8.4	AKTIVACE POLYMERNÍCH VZORKŮ PLAMENEM.....	66
8.4.1	Experimentální aktivace polymerních vzorků plamenem.....	66
8.4.2	Provedení experimentu – aplikace plamenem.....	67
8.4.3	Měření vzorků v časových odstupech – aplikace plamenem	68
8.4.4	Vyhodnocení experimentu aktivace plamenem	71

8.5	ZHODNOCENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH METOD AKTIVACE POLYMERNÍCH POVRCHŮ	72
8.5.1	Návrh optimálního řešení aktivace polymerních dílů	73
8.6	VYUŽITÍ TEORETICKÝCH POZNATKŮ AKTIVACE POVRCHŮ V PRAXI	73
ZÁVĚR		75
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		77
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		79
SEZNAM OBRÁZKŮ		81
SEZNAM TABULEK		82

ÚVOD

Automobilový průmysl v České republice je jedním z nejrozvinutějších průmyslových odvětví v regionu střední a východní Evropy. Na základě dlouhodobé tradice a technickým znalostem se automobilovému sektoru v České republice podařilo rozvinout ve vyspělou Evropskou základnu. Hlavním předpokladem udržení regionální dominance je i udržení atraktivního poměru náklady versus výkony. Jasným důkazem tohoto trendu je i překonání hranice milionu vyrobených motorových vozidel v roce, která byla poprvé překonána v roce 2010.

Na základě rozvoje automobilového průmyslu ve střední Evropě tak v České republice přibývá menších firem, které se etablojí v oblasti výroby přímo pro automobilky, případně pro již zavedené a rozvinuté dodavatele automobilek, tak zvané OE (Original Equipment) dodavatele.

Vzhledem k rozvoji moderních technologií a nových materiálů je kladen velký důraz také na rozvoj bezpečnosti a komfortu automobilů i ostatních dopravních prostředků. Jednou z oblastí, kde se v posledních letech vývoj intenzivně rozvíjí je oblast osvětlovací techniky automobilů. Po letech kdy konstruktéři, a výrobci světel a automobilů experimentovali se zdroji, barvou a tvarem svítivých zdrojů se nyní vývoj upřel na výrobu inteligentní osvětlovací techniky, která je za pomoci čidel a senzorů, schopna poskytovat veškerý komfort řidičům ve vozidlech i řidičům v protijedoucích vozech. Kužely světel se dnes rozšiřují a zužují na základě rychlosti vozidla, sami se také dokáží natáčet při zatáčení vozidla, nebo se dokáží samovolně sklopit či zaclonit při zaregistrování protijedoucího vozu.

K tomu, aby byl světelný kužel dokonalý a plnil svou funkci na základě představ vývojového pracovníka, nebo konstruktéra, musejí být lesklé a zrcadlové plochy a povrchy parabol automobilových reflektorů bez jakýchkoli vad, které by mohly narušit tvar nebo funkci světelného kužele, tak jak byl zamýšlen. Z tohoto důvodu je v současné době enormní tlak na kvalitu výroby komponentů pro osvětlovací automobilovou techniku.

V dnešní době již kovové reflektory kryté sklem nahradily kompaktní plastové reflektory. Lesklý kov nahradily polymerní díly s lesklou povrchovou vrstvou, vytvořenou ve většině případů technologií vakuového pokovení hliníkem. A právě vzhledem ke změně materiálů pro konstrukci reflektorů, se změnila i struktura a definice vad, které se v současné době při výrobě těchto komponentů snaží výrobci identifikovat a řešit.

Jednou z oblastí pro zvýšení kvality polymerních dílů a jejich povrchů je zlepšování technologie a postupů při nanášení již zmíněných povrchových vrstev. Vzhledem k omezeným možnostem modifikace samotné technologie vakuového pokovení je jednou z cest pro zlepšení jakosti polymerních povrchů jejich aktivace, ještě před samotnou depozicí finální vrstvy.

Vývoj v oblasti aktivace polymerních dílů a povrchů vychází ze znalostí a zkušeností u jiných materiálů. Ať už se jedná o chemické, nebo fyzikální postupy, jedná se vždy o modifikované postupy známé z povrchových úprav například kovů nebo skla. Objevují se však i nové postupy, případně postupy výrazně zmodernizované na základě výzkumu, vývoje a nových možností využití současných technologií.

Jednou z moderních oblastí aktivace povrchů polymerních dílů je i využití plazmy. Aktivovat díly pomocí plazmatu lze několika metodami v závislosti na zdrojích a parametrech plazmatického prostředí.

Tato práce se snaží zmapovat některé z těchto metod aktivace polymerních dílů plazmou a porovnat jejich účinnost a náročnost z hlediska implementace procesu aktivace dílů do toku výroby v průmyslu. Při plánování jednotlivých experimentů byl brán zřetel především na dostupnost jednotlivých metod s možností reálného využití. Přesto jsou popsány metody pouze zlomkem možností, které se dnes pro aktivaci dají využít a celá práce by měla sloužit jako úvod do podrobnější analýzy nejen fyzikálních změn při aktivaci, ale především chemických změn na povrchu polymerních dílů. Tento směr pak bude v rámci projektu Centra kompetencí mezi UTB a regionálními plastikářskými firmami, dalším krokem k pochopení možností a výhod předúprav dílů před finálním zpracováním.

TEORETICKÁ ČÁST

1 DEFINICE POJMŮ

Úprava povrchu

je ošetření povrchové vrstvy materiálu nebo dílu a to většinou opracováním, zpracováním nebo nanesením vrstvy jiného materiálu. Je používána pro zlepšení užitečných vlastností povrchu například pro zlepšení odolnosti proti korozi, nebo také za účelem změny designu pro zvýšení atraktivnosti výrobku.

Aktivace povrchu

je fyzikální nebo chemická úprava povrchu a to tak, aby se vytvořily co možná nejvíce optimální podmínky k dalšímu povrchovému zpracování a/či úpravě.

Depozice

je fyzikální proces, který se využívá pro přípravu tenkých vrstev a filmů nanášených na povrch materiálů.

Modifikace

je fyzikální proces, který přímo upravuje nebo přizpůsobuje povrchovou vrstvu materiálu.

DOE

Design of Experiment – statisticky plánovaný experiment pro zmapování a identifikaci vlivů, které mohou působit a ovlivňovat proces.

Optimalizace

Zjednodušování systémů a procesů z pohledu vstupů a výstupů

2 PRINCIPY A POSTUPY POVRCHOVÝCH ÚPRAV POLYMERNÍCH DÍLŮ

Povrchové úpravy polymerních materiálů se provádějí pro nejrůznější účely, jako jsou dekorativní účely, ochrana povrchu nebo fyzikální či chemická změna vlastností materiálového povrchu. Velmi tenkou nebo ultratenkou vrstvu pro zlepšení mechanických, optických, tepelných, bariérových nebo také elektrických vlastností lze lépe nanést na předem upravený (aktivovaný) povrch. Povrchové úpravy materiálů můžeme obecně rozdělit na fyzikální a chemické úpravy.

2.1 Chemické úpravy povrchů polymerních dílů

modifikují chemické složení případně strukturu povrchu polymerního materiálu. Provádí se buď přímou chemickou reakcí s roztokem, takzvaná mokrá úprava, nebo můžeme zvolit metodu povrchového roubování, kdy při využití této úpravy vzniknou kovalentní vazby vhodných chemických skupin, či makromolekulárních řetězců na povrchu materiálu.

Jako příklady chemických úprav lze uvést:

2.1.1 Leptání

u mechanické modifikace povrchové vrstvy materiálu je důležitým efektem úpravy povrchové vrstvy leptání povrchu. Matnění a nebo také leptání polymerů jsou chemické postupy, které slouží k docílení změny vzhledu a vlastností povrchu polymerních dílů. Leptání lze aplikovat ze dvou hlavních důvodů:

Mechanická úprava leptáním - dochází ke změně morfologie povrchu a také k nárůstu drsnosti, čímž se zvětší plocha povrchu. Tyto změny jsou přímým důsledkem zvýšení přilnavosti neboli adheze dalšího materiálu. Využívá se toho především pro nanášení povrchové vrstvy, nebo pro spojování materiálů. Metoda leptání se využívá i pro čištění povrchů. V tomto procesu využíváme inertní plyny, jako jsou například neon a argon.

Estetická úprava leptáním - takový postup slouží k vytváření opticky modifikovaných ploch pro různé dekorativní a funkční účely. Tento chemický proces je specifický pro různé plochy polymerních dílů a mezi faktory které ovlivňují výsledný vzhled a kvalitu leptu patří především chemické složení polymeru, doba leptání, teplota a koncentrace směsi kyselin v leptací lázni. Různé polymery vyžadují odlišný přístup a optimální parametry leptání lze zjistit především empiricky. Vrstva hloubky leptu se používá

nejčastěji v rozmezí 50 - 100 μm přičemž již při hloubce leptu $< 10 \mu\text{m}$, lze považovat povrch opticky matný..

2.1.2 Síťování

Pro polymery již dlouho existuje zajímavá alternativa povrchové úpravy a to radiační síťování. Tato úprava modifikuje jak běžné, tak i technické termoplasty, u kterých pak můžeme docílit vlastností, které jinak nejdeme pouze u vysoce jakostních polymerů, a to velmi jednoduchou a levnou úpravou. Energie ze záření se absorbuje do materiálu, vznikají tak radikály, jež vzájemně reagují a při následné chemické reakci vznikají nekonečné trojrozměrné struktury, prostorové sítě, gely. Síťování za pomoci radiace probíhá při běžných teplotách a bez následného namáhání ozařovaných výrobků. Vytvoří se tak síť, která je trvalá a dává materiálu zlepšené vlastnosti [10].

Pro cílené zesíťování polymerů je dnes využíváno hlavně **elektronové beta-záření** (urychlenými elektrony). Občas se pro objemné výrobky používá i **gama-záření** kvůli jeho vyšší hloubce průniku. Reakce síťování pomocí beta záření postihují u semikrystalických termoplastů v makromolekulární rovině hlavně oblasti amorfni popřípadě oblasti méně krystalické, přitom se snižuje pohyblivost molekul závislá na teplotě a rostoucí stupeň zesíťování vede ke zvýšení teploty skelného přechodu. Síťovací reakce vedou k významnému zlepšení užitečných vlastností výrobků z polymerů, zejména jejich pevnosti, tvarové stálosti za tepla a jejich dlouhodobé teplotní odolnosti [10].

Jednou z nejpoužívanějších metod chemických přeměn je **síťování polymerů pomocí UV záření**. Jde o vzájemné spojování polymerních řetězců, za působení UV záření, kdy vzniká polymerní síť. Protože makromolekulární řetězce mají velkou délku, stačí pouze malé množství síťovacího činidla, které je reaktivní při působení UV záření, aby molekulová hmotnost polymeru nekonečně vzrostla [19].

Mezi chemické úpravy povrchů síťováním patří také stabilizace nátěrů (většinou laků) polymerních dílů pomocí UV záření. Plasty samozřejmě lze již přímo vyrobit ve všech barvách a v matném či lesklém provedení povrchu. I přesto je často nutné zvolit lakování, jako další povrchovou úpravu k dosažení vyšší jakosti povrchu. Jsou to především tyto estetické důvody, které upřednostňují lakování plastů:

- individuální barevnost
- vyšší lesk a barevná brilantnost po lakování nebo

- odstranění závad z výroby.

Na straně druhé musí být polymerní díly chráněny, protože jsou každodenně vystaveny povětrnostním vlivům, které vedou k jejich postupné degradaci.

Pro stabilizaci nátěrů se nejčastěji přimíchávají UV stabilizátory k základnímu nátěru. Obsah stabilizátorů se v průběhu času snižuje téměř až na třetinu původní koncentrace a klesá tak ochranný účinek a v konečné fázi dochází pak až ke ztrátě funkčnosti celého nátěru, což může být nežádoucí. Možnosti navázání světelných stabilizátorů na hlavní polymerní řetězec jsou jedním z možných zlepšení. Jako nejlépe využitelný UV stabilizátor se pro síťování jeví typ radikálově polymerizovatelného benzotriazolového UV stabilizátoru ve formě esteru kyseliny methakrylové [10].

2.2 Fyzikální úpravy povrchů polymerních díl

nebo také modifikace povrchu polymerního materiálu lze dělit na dvě základní kategorie:

- Depozice tenké vrstvy na povrch materiálu
- Laminace tenké vrstvy
- Dvoukomponentní vstřikování

Depozice povrchové vrstvy materiálu - tedy způsoby nanášení vrstev jsou plazmochemické metody a to především metoda **naprašování** anebo **plazmová polymerace**. Plazmová polymerace je jednou z nejpoužívanějších technik, pro povrchovou úpravu polymerů, ale také jiných materiálů, jako jsou například keramika, sklo, ale i kov, kdy se na povrch materiálu nanáší tenká vrstvička monomeru, nebo polymeru. Faktory nejvíce ovlivňující kvalitu a charakter polymerní vrstvy jsou hlavně umístění v reakční komoře, frekvence a výkon výboje, průtok monomeru a také tlak. Princip této metody je srážka urychleného elektronu s monomerem při vzniku excitovaných fragmentů, iontů a volných radikálů.

Využití metody naprašování je důležité především pro nanášení anorganických a také polymerních povlaků. Tato technika je vhodná pro úpravu povrchu u všech materiálů. U polymerů to jsou například PC, PA6, PA66, PEI nebo PSU za účelem zlepšení mechanických charakteristik, biokompatibility, nebo snížení povrchového napětí. Důležitým efektem je také ochrana materiálového povrchu, kterou docílíme aplikací tvrdé

vrstvy, čímž zvýšíme odolnost proti otěru a lépe zabráníme poškození, například poškrábání povrchu [1,2].

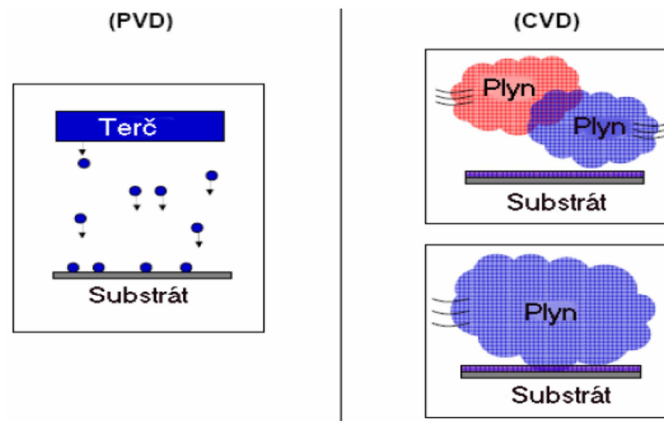
Depozice tenké vrstvy na povrch materiálu - tato metoda se provádí jako poslední operace na již hotovém a tepelně zpracovaném polymerním dílu. Depozice tenkých vrstev také dělíme na dva druhy:

Fyzikální metoda - **Physical Vapour Deposition (PVD)** kdy technologie této metody je založena na fyzikálních principech, a to především odpaření nebo odprášení materiálů které jsou následně obsaženy v povrchové vrstvě například Ti, Al, Si, Cr, atd. Tato technologie je z hlediska ekologie nejvíce šetrná metoda depozice vrstev. Není použit žádný nebezpečného materiálu a v průběhu, ani po skončení procesu se neuvolňují žádné toxické látky.

Chemická metoda - **Chemical Vapour Deposition (CVD)** je metoda využívající pro depozici vrstev směsi chemicky reaktivních plynů jako například CH₄, C₂H₂, které jsou zahřáté na vysokou teplotu 900 – 1100°C. Tyto reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi. Za takto vysokých teplot se následně rozkládají a vlivem heterogenní reakce vzniká tenká vrstva na povrchu polymerního dílce.

Tenká vrstva na povrchu polymerního dílce se vytváří na základě chemických procesů, které probíhají v objemu plazmatu, nebo přímo na rozhraní mezi plazmatem a polymerním povrchem. Výhodou tohoto procesu je vysoká odolnost proti opotřebení a navíc je to proces ekonomicky nejvíce výhodný pro vytváření silných vrstev. Je vhodný i tam, kde je nutné povlakovat špatně dostupné drážky a dutiny [3].

Plazmaticky aktivovaná metoda CVD - upravenou depoziční metodou je **Plazma Enhanced CVD (PECVD)**, což je plazmaticky aktivovaná metoda CVD. Tato technologická metoda je založena na zvýšení energie plynné atmosféry v komoře pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji. Chemicky takto aktivovaná plazma následně umožňuje snížit teplotu, která je potřebná pro vytvoření vrstvy na polymerním povrchu. Dříve vysokoteplotní reakce tak úspěšně mohou probíhat i na materiálech více citlivých na teplotu (substrátech) [3].



Obr. 1: Depozice vrstvy PVD metodou z pevného terče a CVD metodou z plynu

V následujícím textu jsou popsány praktické povrchové úpravy polymerních dílů, uvedené v předchozí kapitole na teoretické bázi, v jaké formě jsou využívány v průmyslu a jak jsou obecně pojmenovány.

2.2.1 Laminace tenké vrstvy

Laminování tenkých vrstev lze rozdělit na dvě základní metody a to:

- **laminace za studena** - studené lamináty jsou většinou přilnavé plastické fólie s pokladovou vrstvou, kde je využíváno lepidlo, které je vypuštěno po odstranění pokladové vrstvy. Aplikací tlaku se vrstva přilepí na výrobek, který byl k laminaci určen.

Tento způsob laminace je ideální pro díly, které jsou vystaveny teplotním vlivům. Metoda nevyžaduje drahé vybavení.

Používá se stroj se sklopným válcem s regulací tepelné kapacity, pro laminaci většího množství dílů. Je-li aplikováno malé množství tepla, tak se rozpustí lepidlo do pórů média, a je tak dosaženo silnější přilnavosti a zároveň zlepšíme i tekutost lepidla.

- **laminace za tepla** - U tenkých vrstev pro laminování za tepla není třeba uvolňovat žádnou podkladovou vrstvu. Lepidlo je aktivováno teplem a aplikováno tlakem, který zajišťuje hladkou a rovnou povrchovou úpravu.

Laminování za tepla není vhodné pro polymery s nízkou tepelnou odolností, protože vysoké teploty rozpouštějí nebo roztahují díly a způsobují jejich deformaci.

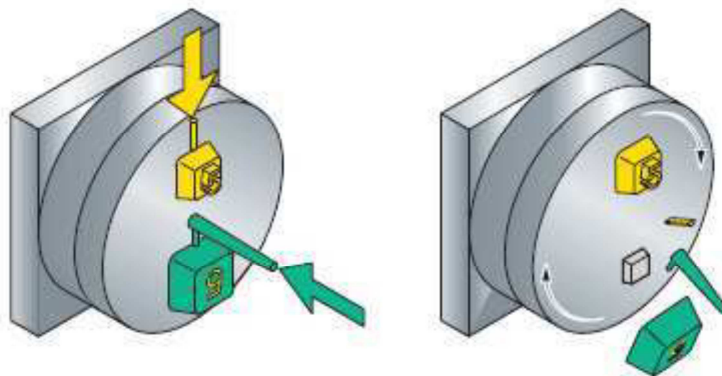
Laminátory s vyhřívanými válci při aplikaci laminovací vrstvy zahřívají oba válce na teploty přes 100 °C.

2.2.2 Dvoukomponentní vstřikování

Technologie dvoukomponentního nebo také dvoubarevného vstřikování umožňuje kombinaci dvou druhů materiálů nebo dvou barev jednoho druhu plastu na jednom výlisku. Pokud má díl nedostatečnou adhezi, musí se provést změna nebo úprava geometrie dílu, aby umožnila „zastříknutí“ spojovaných částí. Dvoukomponentního vstřikování se liší od běžného vstřikování tak, že na vstřikovací formu jsou připojeny dvě vstřikovací jednotky. Takové vstřikování plastů zajistí jasné rozdíly mezi odstíny (či materiály) výrobku [21].

Automatické dvoukomponentní vstřikování se skládá ze dvou poloh, při kterých je součást prvně předlisována a poté dokončena. První fází je nastříknutí prvního materiálu (nebo barvy), následně pak, ve druhé fázi, po přemístění dílu do nové pozice, je vstříknutý druhý materiál, přičemž zde dochází ke spojení obou vstříknutých dílů, jak je zobrazeno na Obr. 2. Jednotky mají samostatně regulované vytápění, ale také dávkování a nastavení technologických parametrů [21].

Důležitou činností u technologie dvoukomponentního vstřikování je přechod dílu z jedné pozice do druhé. Všechny procesy, tedy vstřik, transport, vyhazování jsou automatické kroky pracovního cyklu.



Obr. 2: Příklad dvoukomponentního vstřikování

2.2.3 Barvení plastů

Úpravy barvy povrchu plastových výrobků lze řadit mezi základní způsoby povrchových úprav.

- Nejčastějším způsobem barvení polymerních dílů je použití pigmentů na polymerních nosičích (masterbatchů), které jsou v závislosti na aplikaci a použitém typu polymeru smíchány v určeném poměru přímo do polymerní směsi určené k plastifikaci a následnému vstříknutí nebo extruzi. Tato metoda dosažení barevnosti povrchu je nejjednodušší, avšak z hlediska použití pro tlustostěnné výrobky nemusí být právě ekonomicky výhodná.
- Velká část barevných efektů je dosažena barvami. Vedle požadavků na barevnost a kryvost je velmi důležitá aktivace barveného povrchu a volba správného typu barvy, která obsahuje vhodný typ pojiva pro dosažení potřebné adheze. Potřebujeme-li získat celý povrch výrobku se stejným odstínem nebo jeho větší část, můžeme použít jednu z technik, která se využívá pro nanášení nátěrových hmot. Ve velké míře je však požadována vícebarevná úprava u složitých tvarů, což docílíme upravenými technikami tisku, které se běžně užívají na papíru a textilu.

Metody potiskování plastů můžeme rozdělit na:

- **přímé** jako jsou tisk z výšky, tisk z hloubky nebo sítotisk
- **nepřímé** jsou tisk přenosem nebo též ofset, razítkování a termotisk



Obr. 3: Termotisk plastových karet.

2.2.4 Pokovování plastů

Pokovení nebo také tvorba kovového povlaku na povrchu plastových výrobků se provádí především pro dosažení požadovaného kovového vzhledu a ke změně některých vlastností, jako jsou:

- zlepšení odolnosti vůči tepelnému stability tvaru produktu (odvod tepla, odražení tepla)
- zlepšení mechanických vlastností, především zvýšení odolnost proti otěru
- významná obrana přirozené degradaci plastů z důvodu eliminace atmosférické vlivů
- pokovený plastový díl může sloužit jako elektrické nebo také magnetické stínění (Faradayova klec)
- modifikace elektrostatických vlastností, např. zajištění antistatických vlastností, zvýšení povrchové vodivosti
- úprava bariérových vlastností - snížení navlhavosti, propustnosti kapalin a plynů

Používané technologie pokovení lze rozdělit na:

- **chemické pokovování (bezproudé pokovování)** – kdy se kov na povrch dílce vylučuje z roztoků povlakového kovu působením redukčního činidla které je obsaženo v pokovovací lázni nebo je dodáno pomocí speciálně upravených povrchů předmětů. Chemické pokovování se nejčastěji provádí mědí nebo niklem. Vrstva kovu se vylučuje rovnoměrně a nezávisle na tvaru plastového dílu. Tloušťka vrstvy je závislá na zvoleném způsobu pokovení [20].
- **galvanické pokovování** – důležitá pro tento způsob pokovení je reálná elektrická vodivost pokovovaného plastového dílu a to vytvořením základního konduktivního povlaku obvykle technologií chemického redukčního pokovení. Základní vrstva nejvíce ovlivňuje celkovou drsnost (adhezi) kovového povlaku. Tloušťka, které tak lze dosáhnout je neomezená a může být složena i z několika různých kovů. Nejvíce se touto metodou pokovují díly z ABS, které mají vynikající adhezi k používaným kovům. Můžeme ale pokovovat i mnoho jiných plastů jako například PMMA, PTFE, PS, atd. [20].



Obr. 4: Příklad galvanicky pokoveného polymerního dílu z elektrolytické lázně

- **napařování ve vakuu** - kdy se hodnota vakua pohybuje v rozmezí 10^{-3} až 1 Pa. Na základě tepelné vodivosti plastů je teplota ploch, kde má kov kondenzovat poměrně nízká a pohybuje se kolem 120 °C. O této metodě se ještě podrobněji zmíníme v samostatné kapitole.
- **katodové napařování** – protože je během této metody použito vyšších tlaků v rozmezí 1 až 10 Pa, je tato metoda vhodná pro plasty, které uvolňují za nízkých tlaků těkavé produkty (PMMA, PVC). Takto vytvořená vrstva dobře přilne k povrchu. Výhodou je možnost pokovování kovy s horší tavitelností, kdy rychlost napařování je poměrně malá [20].
- **žárové stříkání kovů (metalizace)** – tento povlak je od předchozích povlaků rozdílný tím, že je zde vytvořena pórovitá vrstva, která propouští například vlhkost. Metalizací se aplikují na povrch dílců většinou kovy a slitiny, které mají nízkou teplotou tání, tak aby se zabránilo tepelné degradaci polymeru [20].



Obr. 5: Příklad žárové metalizace plastového potrubí

3 VAKUOVÉ POKOVENÍ

Vakuové pokovení je technologie, která je nejvíce používána pro povrchové úpravy polymerních dílů v automobilovém průmyslu. Jedná se především o úpravu plastových komponentů pro automobilové reflektory a dekorativní interiérové díly.

Vakuové pokovení je technologie přes 100 let stará, ale její využití zažívá velké rozšíření až v posledních třiceti letech. Hlavně byly vyvinuty a průmyslově aplikovány technologie pro dosažení ultravysokého vakua, které je velmi důležité pro úspěšný proces pokovení.

Vakuové pokovení lze aplikovat na všechny druhy pevných substrátů, jako jsou plast, kov, papír, sklo, keramika a jiné, a lze také nanášet téměř všechny kovy, slitiny těchto kovů, sloučeniny což jsou běžně nitridy, karbidy, které známe jako povlaky rychlořezných nástrojů anebo oxidy které známe jako antireflexní vrstvy optických součástí dalekohledů, brýlových skel nebo mikroskopů. Poslední dobou se daří pomocí vakua nanášet také polymerní vrstvy.

Každá z těchto aplikací však vyžaduje trochu odlišnou technologii. Jak bylo již uvedeno, rozlišujeme především mezi dvěma základními technologiemi:

- Napařování – což depozice kovu jeho zahřátím na teplotu odpaření a následná kondenzace par kovu na dílech
- Naprašování – neboli depozice kovu jeho odprášením za pomocí iontů Argonu, případně jiného plynu tak, že se kov dostane do plynné fáze a opět zkondenzuje na dílech

U obou těchto technologií je nezbytná práce za snížených tlaků.

Nadále se budeme zabývat pouze vakuovým napařováním na plastové substráty.

3.1.1 Vakuové napařování na polymerní substráty

Nejčastěji se tato technologie využívá pro dosažení požadovaného povrchu u osvětlovacích prvků automobilových reflektorů. Pohledové polymerní díly zpracované vakuovým napařováním jsou dnes nedílnou součástí každého automobilu a to především v předních a zadních reflektorech, ale také ve zpětných zrcátkách či dekoračních interiérových dílech.

Pokovení je tvořeno vrstvou hliníku o vysoké čistotě 99,5% a více. Hliník je jako materiál vhodný zejména pro výbornou odrazivost viditelné části spektra světla a také pro nízkou nákladovost.

3.1.2 Nejčastěji užívané polymerní materiály

Jako vhodné plasty pro vakuové technologie jsou používány zejména:

- polykarbonát (PC)
- akrylnitril butadien styren (ABS)
- směs PC/ABS
- polybutylen tereftalat (PBT)
- polyeterimid (PEI)
- polyetersulfon (PES)

Tyto polymery se, na rozdíl např. od PA, vyznačují sníženou schopností vázat do své struktury vodu, nebo plyny, které by bylo nezbytné před procesem vakuového napaření odstranit z povrchu dílů. Mají také vhodné mechanicko-fyzikální vlastnosti pro výrobu osvětlovacího tělesa, které musí mnohdy odolat vysokým rozdílům teplot -30°C až $+200^{\circ}\text{C}$ a mechanickému namáhání.

3.1.3 Plazmová aktivace při procesu vakuového pokovení

Aktivace polymerních povrchů dílů před nanášením finálních vrstev, bude podrobněji popsána v následující kapitole. Zde je pouze zmíněna jako součást technologie vakuového pokovení.

Kondenzací par kovu na povrchu polymerního dílu vzniká jen velmi slabé spojení mezi vrstvou kovu a plastem. Tuto vrstvu kovu lze většinou velmi lehce odstranit setřením prstem.

Nezbytně se tedy musí zvýšit přilnavost kovové vrstvy na povrchu polymerního dílu. Toho dosáhneme také vakuovým procesem – **plazmovou aktivací** [15].

3.1.4 Aktivace plazmatem a plazma polymerizace u vakuového pokovení

Charakteristiky procesu jsou:

- tlak v komoře 5×10^{-2} mbar
- použité plyny: suchý vzduch
- použitý monomer: hexametylendisiloxan (HMDSO)

- frekvence plazmatu 50 kHz, napětí na elektrodách 130 V, proud 10A
- střídavé plazma mezi dvěma elektrodami
- plazmová polymerizace - tloušťka polymerních vrstev 30nm (0,00003mm) a více

3.1.5 Technologie vakuového pokovení hliníkem

Pro každou novou vsázku se vkládá nový hliník na wolframový drát (ve tvaru spirály, drátu, „obloučků“ viz obrázek). Poté se wolframové vlákno zahřeje el. proudem (stejně jako v žárovce) na teplotu cca 2000-2500°C.

Teplota tání hliníku je 660°C, teplota varu hliníku je 2.500°C. Hliník se tak začne tavit a odpařovat. Páry hliníku, které takto vzniknou se šíří rovnoměrně do všech směrů a zcondenzují na každém povrchu, který je chladnější, tedy i na vložených plastových dílech. Teplota plastového dílu během procesu nepřesáhne 40°C.



Obr. 6: Hliník nasazený na wolframové spirále

Charakteristiky procesu jsou:

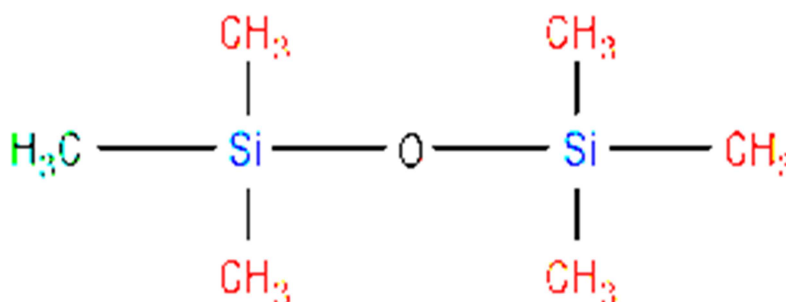
- hliník o čistotě 99,5% a výše
- tlak v komoře 6×10^{-5} mbar
- čas napařování cca 1 min
- množství hliníku 9 g/vsázku
- tloušťka vrstev 70nm (0,00007mm) a více (obvykle 100-150nm)
- odpaření hliníku z wolframového drátu, 9V, 1800 A

3.1.6 Plazmová polymerizace při procesu vakuového pokovení

Hliník na vzduchu podléhá korozi, a proto nanesená vrstva kovu časem ztrácí svoji odrazivost a šedne. Je tedy nutné kovovou vrstvu ochránit před atmosférickými vlivy. Dosáhneme toho nejlépe nanášením polymerní vrstvy pomocí **plazmové polymerizace**.

Výbojem v plynu můžeme generovat celou řadu vysoce aktivních částic, které následně poskytují energii vedoucí k aktivaci nebo až fragmentaci plynných nebo kapalných monomerů, které iniciují polymerizační reakci. Výběrem druhu monomeru, jeho poměru v reakční směsi, tlakem a hustotou energie se dá řídit struktura a chemické složení polymerní tenké vrstvy.

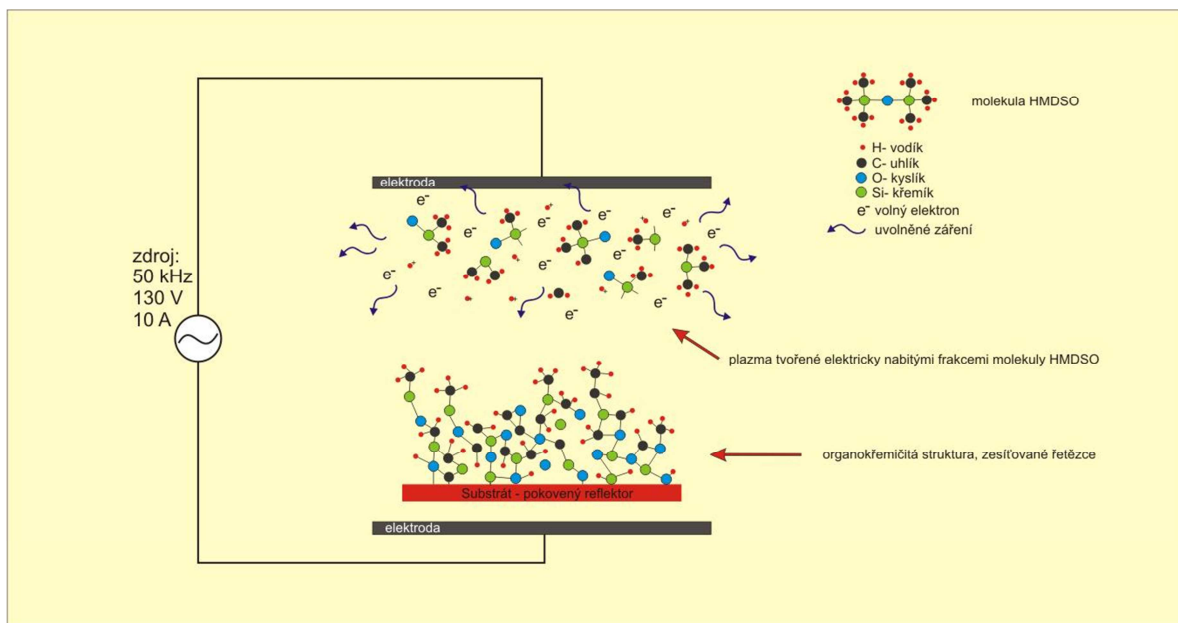
Jedná se o plazmovou polymerizaci hexametyldisiloxanu (HMDSO) kdy účinkem plazmatu a následnou kondenzací a chemickými reakcemi vzniká na povrchu dílu organokřemičitý polymer [4].



Obr. 7: Část polymerního řetězce HMDSO

3.1.7 Popis plazmové polymerace HMDSO

Za sníženého tlaku je mezi 2 elektrody přiveden plyn a HMDSO. Mezi elektrodami je zapálen střídavý výboj, který způsobí ionizaci plynu. Při plazmové polymerizaci elektricky nabitý plyn atakuje povrch plastového dílu a nabourává jej jak mechanicky nárazem tak chemicky. Povrch dílu je značně modifikovaný a stává se smáčivým. Na povrchu dílu dochází ke kondenzaci a síťování aktivovaného monomeru (HMDSO) za tvorby tenkého polymerního filmu. Složení polymeru je silně závislé na procesních podmínkách a není přesně definováno. Jak již bylo zmíněno, jedná se o organokřemičitý polymer [4].



Obr. 8: Schéma procesu při plazmapolymerizaci HMDSO

Charakteristiky procesu jsou:

- tlak v komoře 5×10^{-2} mbar
- použité plyny: suchý vzduch
- použitý monomer: hexametylendisiloxan (HMDSO)
- frekvence plazmatu 50 kHz, napětí na elektrodách 130 V, proud 10A
- střídavé plazma mezi dvěma elektrodami
- plazmová polymerizace - tloušťka polymerních vrstev 30nm (0,00003mm) a více

4 METODY AKTIVACE POVRCHU POLYMERNÍCH DÍLŮ

V předchozí kapitole bylo uvedeno, že pro úspěšné nanášení finálních vrstev na polymerní díly, je často velmi důležitým krokem aktivace povrchu. Většinou se musí zvýšit přilnavost nanášené vrstvy na povrchu polymerního dílu. Toho dosáhneme třemi základními možnými metodami aktivace:

- aktivace plazmou
- tepelná aktivace plamenem
- chemická aktivace povrchu

4.1 Plazma

Jako plazma se označujeme ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů a případně neutrálních atomů a molekul. Ionizovaný plyn vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomů nebo molekul plynu. V přesné definici plazmatu, jsou na ionizovaný plyn navíc kladeny některé doplňující požadavky. Pokud má být ionizovaný plyn označován jako plazma, musí vykazovat kvazineutralitu a kolektivní chování [13].

Kvazineutralita – efekt kdy, ač je plazma směs nabitých částic, tak v makroskopickém měřítku se jeví tato směs jako elektricky neutrální. Z vnějšího pohledu se plazma tedy jeví jako nenabitá tekutina [13].

Kolektivní chování znamená, že plazma je schopné jako celek svými projevy generovat globální elektrická a magnetická pole a na takováto globální pole reagovat.

Skupenství plasmy můžeme dále dělit na:

- Běžné plazma - elektronové obaly atomů jsou částečně poškozené působením vysoké teploty nebo tlaku. Volné elektrony jsou pak zodpovědné za plazmatické vlastnosti látky.
- Termonukleární plazma - atomární obaly již neexistují a látka je směsicí holých jader a volných elektronů. Tento stav plazmatu nalezneme v jádrech hvězd, kde probíhá termojaderná syntéza.
- Nukleonové plazma – působením vysoké teploty nebo tlaku se naruší samotná jádra atomů. Látka je směsí elektronů, protonů a neutronů. Nalezneme ho například ve vnějších obalech explodující supernovy, kde vznik vyvolává stlačení plynů rázovou

vlnou. V obalu krátkodobě probíhají rychlé termonukleární reakce, jež vedou ke vzniku těžkých prvků.

- Kvar-k-gluonové plazma – působením vysokých energií jsou roztaveny samotné nukleony na své konstituenty – kvarky a gluony. Tento stav byl identifikován v látce asi do deseti mikrosekund po vzniku vesmíru což potvrdili zkoušky v urychlovači v CERNu v roce 2000.

Plazma obvykle bývá nazýváno jako čtvrté skupenství hmoty. Výskyt plasmy byl poprvé zjištěn ve výbojové (Crookesově) trubici a byl popsán Williamem Crookesem v r. 1879 jako zářící hmota. Podstata "katodového paprsku" hmoty ve výbojové trubici, byla podrobněji zkoumána anglickým fyzikem J. J. Thomsonem v r. 1897. Irving Langmuir pak byl první, který poprvé použil název "plazma" v roce 1928 proto, že mu to připomínalo krevní plasmu [14].

4.1.1 Plazmová aktivace polymerních dílů

Částice (ionty, elektrony, radikály) atakují plastový povrch a narušují jeho strukturu jak fyzikálními změnami, tak chemickými reakcemi. Dochází k trhání polymerních řetězců a polymery pak reagují s částicemi plazmatu za vzniku nových vazeb. Plastový povrch se výrazně mění a stává se hydrofilním, a tedy zvyšuje se jeho povrchové napětí. Dochází k odstranění adsorbovaných par z povrchu vylisku a plastový díl se stává čistým a aktivním pro následné vakuové pokovení [15].

Povrchová aktivace polymerních materiálů **plazmovou technologií** generuje ovlivnění chemických vlastností povrchu formou, která splňuje ekonomické, ale také kvalitativní požadavky, zároveň je však technologií přátelskou k životnímu prostředí. Při srovnání s ostatními metodami povrchových úprav jako jsou chemické metody nebo tepelná úprava povrchu plamenem má toto řešení další benefity:

- vysoká přidaná hodnota při nízkých provozních nákladech
- úprava povrchu bez mechanického působení
- minimální tepelné ovlivnění povrchu
- homogenita úpravy po celém povrchu výrobku
- poměrně vysoká stabilita aktivace
- zachování vnitřní struktury a objemových vlastností materiálu

4.2 Plamen a tepelná aktivace

Plamen se tvoří, když se smísí hořlavý plyn a vzduch a hoří ve formě intenzivního modrého plamene. Při aktivaci polymerů využíváme modré oxidující části plynového plamene ke vzniku volných atomů kyslíku, které reagují právě s polymerním povrchem. Nejčastěji používaným plynem pro aktivaci polymerních povrchů je propan-butan.

Je to poměrně efektivní metoda s krátkou expozicí. Pomocí této metody aktivace se dají na povrch nanášet také jiné funkční skupiny a látky. K tomu se využívají kromě propan-butanu i jiné hořlavé plyny. Jejich použití se pak liší nejen chemickým složením plamene, ale také teplotou, intenzitou hoření a barvou plamene.

Co se týká účinnosti této metody, pokles povrchového napětí probíhá rychleji než u materiálů zpracovaných plazmatem. Výraznou předností metody je vypálení mnoha nečistot na povrchu materiálu.

Tato metoda se hojně využívá při aktivaci velkých plastových dílů (například karoserie) před depozicí laku na díl.

4.2.1 Moderní metoda aktivace povrchu plamenem AEROGEN

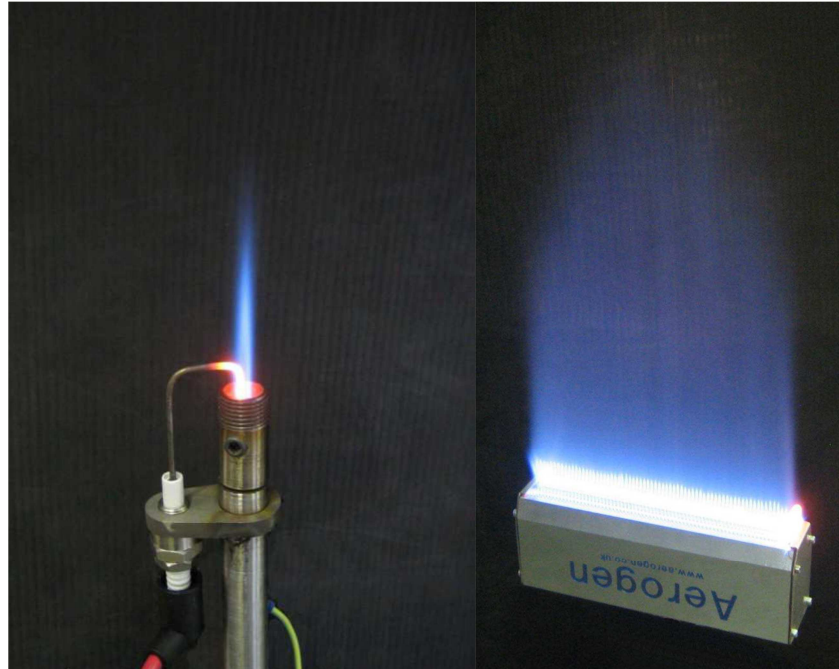
Moderní metodu práce s plamenem představuje nové zařízení pro tvorbu a kontrolu plamene AEROGEN.

Tato technologie byla navržena speciálně pro tvorbu různých profilů plamene, které jsou ideální pro tepelnou aktivaci a změnu povrchové adheze, bez změny mechanických vlastností polymerního povrchu. Aktivace plamenem výrazně zlepšuje adhezní vlastnosti plastů pro dosažení kompatibility mezi substrátem a finální vrstvou.

Aplikace plamenem zajišťuje dostatečně dlouhou životnost aktivace a je vhodná pro aktivaci 3D povrchů. Velikost a tvar hořáku mohou být navrženy tak, aby vyhovovali specifickému povrchu polymerního dílu (viz Obr. 9). Výhodou je také možnost plné integrace trysky nebo, lišty přímo do linky [16].

Přes řadu uvedených výhod této technologie a také s přihlédnutím na ekonomiku a dostupnost této technologie je několik faktorů, na které je třeba brát ohled. Důležité je přesně stanovit intenzitu plamene a vzdálenost hořáku od dílu, aby nedocházelo k mechanickým a fyzikálním změnám povrchu. Dále je také nutné si uvědomit, že tato

metoda není vhodná pro všechny materiály. Je nutné předem stanovit, zda materiály nejsou sami o sobě hořlavé, případně zda neobsahují hořlavou složku [16].



Obr. 9: Příklady profilů hořáků pro různé typy povrchů.

4.3 Chemická aktivace povrchu

Chemické metody úpravy povrchu jsou již popsány v předchozích kapitolách. Jsou to především

- leptání
- radiační síťování

Těmito metodami lze v podstatě nejen provádět povrchovou úpravu, ale také aktivaci povrchu před jinými typy povrchových úprav, například fyzikálními (naprašování, laminace,...). Postupy aktivace jsou identické a není třeba je znovu popisovat.

K chemickým úpravám polymerních povrchů mokrou cestou pro zlepšení vlastností pak ještě můžeme řídit **očistění**, případně **odmaštění** vhodným chemickým roztokem.

5 ZKOUŠENÍ A HODNOCENÍ KVALITY POVRCHU POKOVENÝCH DÍLŮ

Pokovené díly plní nejen funkci estetickou, ale musí vykazovat i jisté technické parametry. Mezi technické parametry patří především odrazivost pro viditelnou část světelného spektra, korozní odolnost vůči vlivům okolního prostředí a přilnavost vrstvy na plastovém vylisku.

Odrazivost je možno zkoušet reflexometrem, nicméně jako rychlé a velmi účinné vyhodnocení postačí vyhodnocení pohledem lidského oka. Lidské oko dokáže odhalit i velmi malý rozdíl v odstínu vrstvy. Případně stačí porovnání výrobku s referenčním povrchem.

Korozní odolnost je testována v korozních komorách (nebo také klimakomorách), kde je simulováno prostředí, jakému může být díl vystaven v dané aplikaci. Jedná se především o tepelné namáhání, namáhání vlhkem a roztokem solí, případně kombinace obojího.

Přilnavost vrstvy je zkoušena pomocí lepicí pásky o definované přídržné síle. Případně je povrch před testem „nařezán“ nožem, kdy vrypy mají definovaný tvar a rozteč. Na takto připravený povrch se přiloží lepicí páska a pod určitým úhlem se strhne. Nemělo by dojít ke strhnutí pokovené vrstvy.



Obr. 10: Klimakomora pro simulaci vlivů prostředí

Pro účely přesnějšího definování nanosených vrstev slouží složitější analytické metody jako např. elektronová mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, elipsometrie, případně pro sledování samotného procesu pak spektrální spektroskopie.

Všechny tyto metody již není možné většinou použít v technické praxi a slouží zejména pro prvotní nastavení výrobní technologie.

Těmito přístroji disponují vědecká pracoviště a speciální laboratoře.

5.1 Pohledové vady pokovených dílů pro automobilový průmysl

5.1.1 Rozdělení pohledových vad u pokovených dílů

Pohledové vady u pokovených dílců se rozdělují podle procesu vzniku těchto vad. Na kvalitu povrchu dílců má vliv několik faktorů, které lze rozdělit následovně:

Mechanické vady – škrábance, oděrky, deformace, otisky

Technologické vady – studené spoje, šlíry, přetoky, nedotečené tvary, šlíry, prskance, tečky

Fyzikální vady – mlžiny, spektrální dělení povrchu (slangově nazývané jako jarová voda)

5.1.2 Vznik pohledových vad na základě jejich dělení

Mechanické vady vznikají především odíráním dílů při jejich odformování, dále mohou vznikat od automatických manipulačních zařízení. Škrábance a oděrky pak mohou vznikat také při nešetrném ukládání do balících jednotek anebo při samotném transportu dílů k zákazníkovi. Nezřídká je za vznik těchto vad zodpovědný operátor, který je může generovat při neodborné manipulaci s dílci, kdy může dojít k poškrábání dílců, nebo na dílcích zůstanou otisky prstů či obalového materiálu.

U **technologických vad**, jak již vyplývá z názvu, jde především o chyby procesu a materiálu. Nejčastěji lze tyto vady odstranit změnou technologických parametrů na výrobním zařízení. Jedná se o vady s největším výskytem a jejich odstranění také bývá nejjednodušší z hlediska ekonomických nákladů na proces.

Skupinou vad, která má nemalý podíl na defektivitě výrobků a u kterých není výskyt jednotlivých vad sofistikovaně popsán, jsou **vady vznikající z fyzikálních příčin**. Mezi tyto fyzikální vlivy řadíme například vlhkost, teplotu, statický elektrický náboj (jeho vznik

a výskyt), povrchové napětí dílů anebo vnitřní materiálové napětí po zpracování. Je známo, jak jednotlivé fyzikální vlivy na dílce působí a jaké jsou důsledky působení těchto vlivů. Co však není jasně definováno, je například proč dochází ke srážení vlhkosti při rozdílných teplotách pouze na některých místech polymerního povrchu a zda na tomto jevu má nějaký podíl povrchová energie nebo elektrický náboj. Nelze také s určitostí stanovit, zda povrchové napětí s vnitřním materiálovým napětím, mají přímou spojitost po ochlazení dílce s výskytem pohledových vad s ohledem na exponovaná místa.

5.2 Posuzování kvality pohledových pokovených dílů v automobilovém průmyslu

S rostoucími nároky našich zákazníků na „kosmetickou“ kvalitu výrobků bylo nezbytné stanovit pravidla pro posuzování těchto kvalitativních charakteristických znaků.

Byl tak vytvořen dokument, který stanovuje základ pro určení „kosmetických“ kritérií kvality mezi dodavateli a jejich zákazníky. Současně byly brány ohledy i na zajištění ekonomicky uskutečnitelné průmyslové výroby.

Vzhledem k tomu, že má konstrukční uspořádání společně s výrobními procesy vliv na konečnou kvalitu zpracování, zhotovují se pro posuzování v denní praxi dodatečně hraniční vzorky (kritéria vzhledové kvality), které se v případě nutnosti konzultují se zákazníkem.

5.2.1 Určení normálních pozorovacích poloh

Po zabudování do sestavy nejsou pro pozorovatele všechny plochy výrobku zvenčí viditelné ve stejné míře. Jako normální pozorovací polohy byly definovány 3 polohy pro vnější pohled na vozidlo a výrobek. Slouží k definování „kritických“ a „méně kritických“ ploch (posuzovacích zón) na charakteristické znaky.

- Pozice A
 1. vzpřímený pozorovatel,
 2. úroveň očí ~1,7 m a pozorovací vzdálenost ~ 1,0 m
 3. normální pozorovací podmínky.

- Pozice B
 1. předkloněný pozorovatel,
 2. úroveň očí ~ 1,0 m a pozorovací vzdálenost ~ 1,0 m
 3. normální pozorovací podmínky.
- Pozice C
 1. pozorování z úrovně země, pozorovací vzdálenost ~ 1m
 2. normální pozorovací podmínky

5.2.2 Určení zón k posuzování defektů

U jednotlivých komponentů výrobku jsou jejich viditelné plochy roztríděné do zón. V zásadě přitom podléhají zóny, které jsou ze stanoviště pozorovatele bezprostředně viditelné, přísnějším měřítkám kvality než zóny, které jsou viditelné méně nebo jsou v zabudovaném stavu skryté.

Určení zón probíhá zásadně v zabudované poloze (design position).

Hranice takto definovaných ploch výrobku jsou vizualizovány pomocí vzorků nebo nákresů, které budou uloženy ve výrobním závodě zodpovědném za dodávky a rovněž u zákazníka.



Definice:

Červené zóny existují při splnění následujících podmínek:

- Pozorovatel v pozici A a s přímým pohledem na výrobek a jeho komponenty.
- Plochy viditelných komponentů mají hladký, nestructurovaný povrch.

Žluté zóny existují při splnění následujících podmínek:

- Pozorovatel v pozici B a s přímým pohledem na výrobek a jeho komponenty. Plochy viditelných komponentů mají hladký, nestrukturovaný povrch.
- Pozorovatel v pozici A a s přímým pohledem na výrobek. Plochy viditelných komponentů jsou strukturované.

Zelené zóny existují při splnění následujících podmínek:

- Pozorovatel v pozici C a s přímým pohledem na výrobek.

Bílé zóny existují při splnění následujících podmínek:

- Pozorování probíhá mimo definovanou pozorovací pozici, např. povrchové plochy nebo komponenty, které jsou viditelné pouze při otevřené kapotě nebo v nenamontovaném stavu.

6 TEORIE EXPERIMENTŮ A TEORIE MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE

Plánování experimentů není jen teoretickou disciplínou pohybující se v oblasti moderní matematiky. Významný potenciál tkví především v možném využití jak v předprojektové přípravě, tak také v běžném provozu, kde lze díky experimentálním závěrům uspořit mnoho času a experimentální práce například při zkoumání vazeb mezi kvalitou polymerních povrchů a stanovením a dávkováním aktivačního média, při optimalizaci aktivace povrchu, nebo nastavení vhodného režimu aktivačních metod.

6.1 Statistické metody vyhodnocování experimentu

K základním cílům aplikované statistiky patří sběr dat, grafická prezentace a analýza dat, na základě které děláme rozhodnutí, jenž vedou k řešení problémů, návrhu nových produktů a procesů výroby. Vyhodnocování dat patří k inženýrské praxi, a proto základní znalost statistických technik je nezbytná.

Statistické metody nám pomáhají popsat a pochopit variabilitu sledovaných jevů a tím identifikovat faktory, které ji způsobují [18].

6.1.1 DOE – statisticky navržený experiment

Jako statisticky navržený experiment označujeme většinou strategii řešení úkolů pomocí vhodně stanovených a vyhodnocených experimentů. Takový experiment bývá často označován zkratkou DOE - Design of Experiments. DOE slouží jako nástroj pro optimalizace procesů a významně jej lze použít i při návrhu nových výrobků. Nejčastějšími oblastmi pro využití DOE jsou tradičně průmyslové oblasti a to především průmysl chemický, farmaceutický a zpracovatelský [18].

6.1.2 Princip DOE

Na proces nebo produkt, který chceme optimalizovat, působí řada vlivů. Některé z těchto vlivů dokážeme řídit. Říkáme jim faktory. Lze tedy očekávat, že jsme na výstupu procesu dostali to, co bylo jeho cílem (případně cílem zákazníka). Těmto výstupům, které lze měřit říkáme odezvy. Úkolem DOE je najít takovou kombinaci faktorů, aby hodnota odezvy (nebo několika odezev) byla co nejvíce příznivá. Za tímto účelem experimentátor zkoumá odezvu v několika bodech experimentálního prostoru. Je nutné si při tom uvědomit, že se pracuje s omezenými prostředky a prozkoumání každého bodu je časově i ekonomicky

náročné. Z toho důvodu je prioritní umístit „sondy“ v experimentálním prostoru co nejúčelněji [5, 18].

6.1.3 Vyhodnocování DOE

Jednoduché a účinné experimenty lze navrhovat, provádět a vyhodnocovat za pomoci Excelu. Chceme-li se pustit do metody odezvoových ploch, nelze se obejít bez statistického softwaru. Je velmi důležité, abychom vždy rozuměli krokům, které za nás provádí počítač. Vytvoříme-li empirický model procesu, software je schopen nabídnout řadu prostředků k ověření platnosti tohoto modelu. Ty bychom měli vždy využít [5].

6.2 Měření a výpočet povrchové energie

Povrchové napětí je efekt, při kterém se povrch tekutin chová jako elastická fólie a snaží se dosáhnout co možná nejhladšího stavu s minimálním rozpětím. Znamená to, že se povrch tekutiny snaží dosáhnout stavu s nejmenší energií.

Povrchové napětí je výsledkem vzájemné interakce přitažlivých sil molekul nebo atomů, z nichž se skládá povrchová vrstva. Jedná se o kohezní síly vzájemného přitahování molekul uvnitř jedné fáze a o adhezní síly charakterizující vazbu molekul z jedné fáze na povrch druhé fáze – adsorpci. Molekuly na rozhraní stýkajících se fází se tedy nacházejí v jiném energetickém stavu než stejné molekuly uvnitř dané fáze. Chceme-li zvětšit plochu fázového rozhraní (povrchu), je třeba převést molekuly z nitra do povrchové vrstvy, tedy vykonat práci [13].

Pro měření povrchového napětí se používá několik metod:

- metody založené na měření kontaktního úhlu
- dyne test metody - smáčení povrchu měrnými kapalinami se známou hodnotou povrchového napětí
- test pro stanovení úpravy aktivační technologií nebo jinou metodou - water-break test

6.2.1 Výpočet povrchového napětí

Známe několik přístupů, která lze použít pro výpočet povrchového napětí, neboli také volné povrchové energie pevných látek, jež byly v minulosti rozvíjeny na mnoha vědeckých pracovištích. Platí zde, že celková povrchová energie pevných látek a kapalin je

závislá na několika typech molekulárních interakcí, především jako jsou disperzní (van der Waals), polární, a acidobazické interakce. Metody výpočtu se mohou lišit v počtu jednotlivých komponentů anebo parametrů, jež obsahují [12].

Jako nejpoužívanější metody výpočtu povrchové energie lze uvést:

- **Zismanova teorie** - měření kontaktních úhlů pro sérii kapalin, na stejném pevném vzorku zpravidla polymeru
- **Fowkesova metoda** - při kontaktu dvou libovolných fází se uplatňuje Lifshitz - van der Waalova složka mezipovrchového napětí γ_{LW} . Fowkes metoda spočívá v tvrzení, že mezipovrchové interakce mezi dvěma objemovými fázemi se mohou vyskytovat pouze mezi silami stejného typu, tj. disperzní-disperzní, polární-polární, vodíkové můstky-vodíkové můstky [11].
- **Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) metoda** - metoda počítá povrchovou energii v jednom kroku. K určení volné povrchové energie stačí dvě kapaliny se známými polárními a disperzními komponentami - pár polární a nepolární kapalina [11].

6.3 Měření kontaktního úhlu, sedící kapky, metoda charakterizace povrchu

6.3.1 Charakterizace smáčivosti povrchu tenkých vrstev

Pokud umístíme kapku kapaliny (A) na rozhraní dvou fází, kdy jedna fáze je tuhá látka (B) a druhá fáze plyn(C), (viz Obr. 10), může nastat několik možností. Tyto možnosti jsou dány adhezními a kohezními vlastnostmi všech tří fází [6].

6.3.2 Rozestírání

Je-li mezifázová energie γ_{BC} větší než součet $\gamma_{AB} + \gamma_{AC}$,

$$\gamma_{BC} \geq \gamma_{AB} + \gamma_{AC} \quad (1)$$

dochází tak k rozestírání. Nastane takové uspořádání, při němž se kapalina (A) rozetře ve fázovém rozhraní (BC), viz Obr. 11. To znamená, že mezi fázemi (B) a (C) vytvoří film,

který je energeticky výhodnější. Fázové rozhraní (BC) je tak nahrazeno dvěma rozhraními, (AC) a (AB), kdy každé z nich má stejnou plochu jako původní rozhraní, avšak celková energie systému je nižší [7].



Obr. 11: Roztírání kapaliny ve fázovém rozhraní pevná látka a vzduch.

6.3.3 Smáčení

Je-li mezifázová energie γ_{BC} menší než součet $\gamma_{AB} + \gamma_{AC}$,

$$\gamma_{BC} \geq \gamma_{AB} + \gamma_{AC} \quad (2)$$

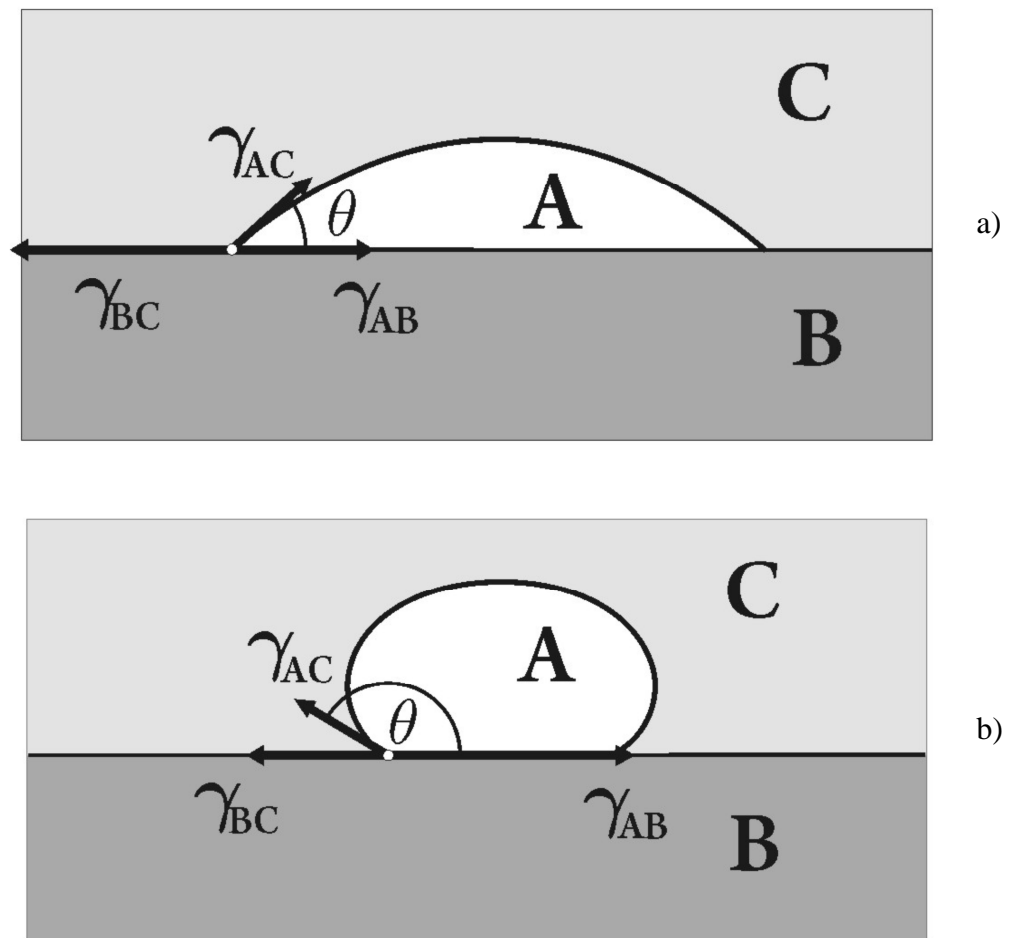
pak k rozestírání nedojde a kapka kapaliny (A) zaujme ve fázovém rozhraní rovnovážný tvar, charakterizovaný úhlem smáčení, který závisí na velikosti energií γ_{BC} a γ_{AC} . Podle toho lze identifikovat dobré nebo špatné smáčení. Jednotlivé fáze (A), (B) a (C) se stýkají na křivce, označované jako linie smáčení [7].

Rovnovážný tvar kapky je charakterizován úhlem smáčení, tzv. kontaktním úhlem θ , mezi nímž a jednotlivými mezifázovými energiemi platí Youngova rovnice:

$$\gamma_{BC} - \gamma_{AB} = \gamma_{AC} \cos\theta, \quad (3)$$

Pokud $\gamma_{BC} > \gamma_{AB}$, je úhel smáčení ostrý. Hovoříme o dobré smáčivosti povrchu tuhé látky kapalinou. Povrchy takovýchto látek jsou obecně označovány jako lyofilní. Je-li kapalinou voda, pak hydrofilní (viz. Obr. 12a).

Pokud $\gamma_{BC} < \gamma_{AB}$, je úhel smáčení tupý. V takovémto případě kapalina povrch tuhé látky nesmáčí. Povrchy těchto látek obecně označujeme jako lyofobní. Je-li kapalinou voda, pak hydrofobní (viz. Obr. 12b) [7].

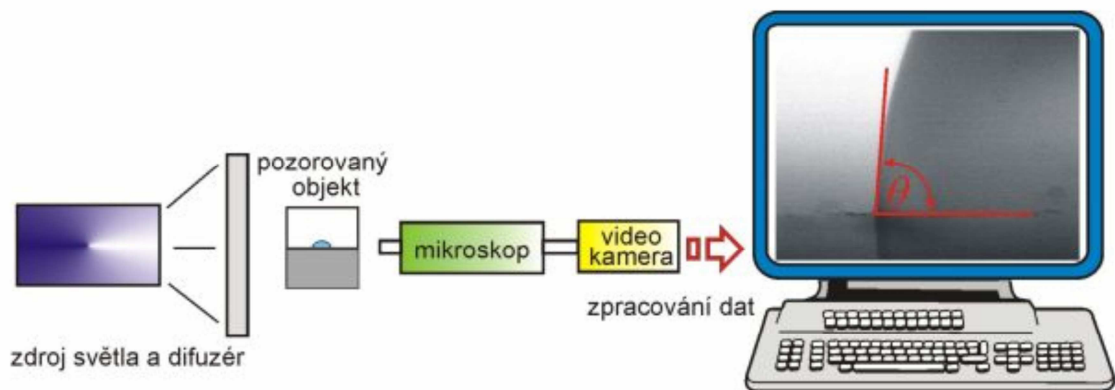


Obr. 12: Znázornění smáčení povrchu a) smáčivý povrch, b) nesmáčivý povrch.

6.3.4 Měření kontaktního úhlu

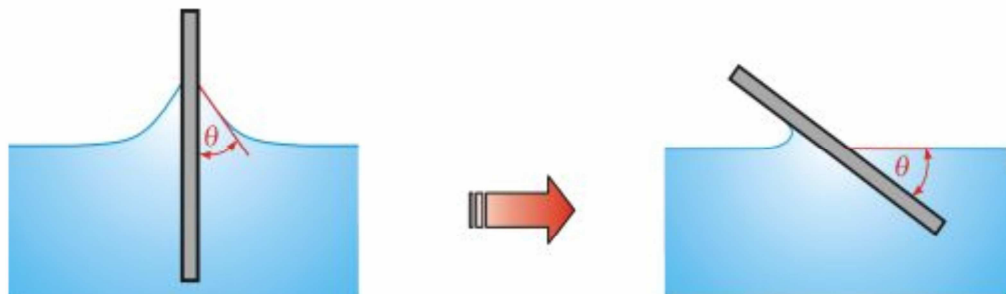
Úhel smáčení je přímo měřitelná vlastnost fázového rozhraní. Pro měření kontaktního úhlu byla vypracována řada technik:

1. Měření kontaktního úhlu přímo na kapce kapaliny umístěné na rovinném povrchu tuhé fáze, osvětlené svazkem paprsků, který je rovnoběžný s povrchem. Profil kapky je zaznamenán na digitální fotoaparát a kontaktní úhel je následně měřen pomocí speciálního programu v počítači. Tato zařízení dohromady tvoří sestavu, znázorněnou na Obr. 13.



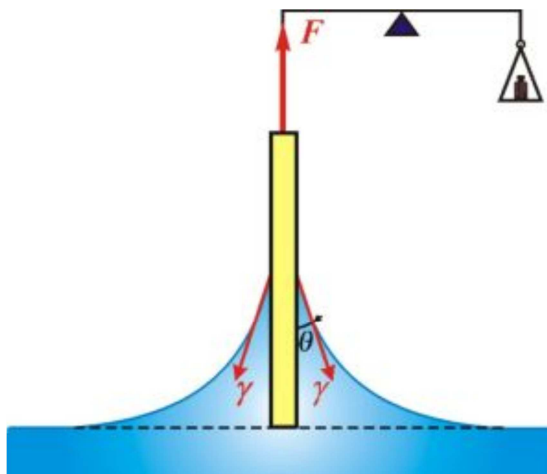
Obr. 13: Sestava pro přímé měření kontaktního úhlu

2. Měření kontaktního úhlu mezi nakloněnou deskou z měřeného materiálu a vodorovným povrchem. Destička se ponoří do kapaliny a naklání tak dlouho, až je povrch kapaliny rovný až k čáře styku mezi deskou a kapalinou (Obr. 14).



Obr. 14: Měření kontaktního úhlu na nakloněné desce.

3. Metoda vyvažování destičky. Měří se síla, potřebná k vyvážení destičky nebo výška, do níž vzlíná kapalina na vertikální destičce vnořené do kapaliny (Obr. 15).



Obr. 15: Měření kontaktního úhlu metodou vyvažování destičky.

6.3.5 Faktory ovlivňující měření kontaktního úhlu

Hodnoty kontaktního úhlu mohou být v průběhu měření ovlivněny například nečistotami, přítomností naadsorbovaných plynů a par, případně nerovnostmi tuhého povrchu. Kontaktní úhel je možné také ovlivnit případnou interakcí tuhé látky s kapalinou (chemickou reakcí, rozpouštěním nebo botnáním). Dále je nutné pamatovat na hysterezi. Smáčecí úhel kapaliny, jenž postupuje po tuhém povrchu (při vnořování tuhé fáze do kapaliny) je větší než úhel na ustupujícím rozhraní (při vynořování) [8].

Přímé měření kontaktního úhlu na sedící kapce může také ovlivňovat teplota. Kapka se při působení zvýšené teploty vypařuje, zmenšuje tak svůj objem a tím ovlivňuje hodnotu kontaktního úhlu. Nezanedbatelným parametrem je také tíha, tedy velikost kapky. Pod vlivem gravitace se větší a těžší kapky více rozpije a naměřená hodnota kontaktního úhlu je tak nižší. Pro porovnatelné výsledky jednotlivých měření, je nezbytné nanášet kapky o stejné velikosti a měřit kontaktní úhel při stejné teplotě a ve stejných časových intervalech [17].

PRAKTICKÁ ČÁST

7 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ, MATERIÁL A TECHNOLOGIE

Prvním krokem experimentální části byla příprava polymerních vzorků, na kterých se prováděla aktivace a následná měření. Ačkoli cílem bylo provádět tyto činnosti přímo na konkrétních výrobcích určených pro následné vakuové napařování hliníku, nebyl tento postup možný z důvodu velké tvarové a prostorové dispozice, která bránila jak aplikacím některých metod aktivace povrchu vzorků, tak i objektivnímu vyhodnocování.

Z důvodu, že primárním cílem práce je nalézt optimální metodu aktivace vstřikovaných, polymerních dílů za účelem odstranění povrchových vad v obecné rovině tak, aby se následně tato metoda dala aplikovat v průmyslovém prostředí, bez ohledu na tvar, povrch a materiál polymerního dílu, byla zvolena alternativa přípravy plochých zkušebních destiček, které lépe vyhovovaly plánovaným experimentům.

7.1 Příprava polymerních vzorků - použitý polymer

Důležitá hlediska pro výběr polymerního materiálu pro experimentální část byla následující:

- běžné užití polymeru v průmyslové praxi
- předpoklad následné povrchové úpravy (v našem případě vakuové napařování hliníkem)
- komplikovaná výroba s výskytem povrchových vad

Na tomto základě byl nakonec vybrán polymer s vysokou teplotní odolností pro výrobu vstřikovaných předních reflektorů – Polyetherimid (PEI).

7.1.1 Vlastnosti PEI

Polyetherimid patří do rodiny amorfních termoplastických materiálů. Nabízí zvýšenou tepelnou odolnost, vysokou pevnost a tuhost, a širokou chemickou odolnost. Pro testování byl vybrán PEI pod obchodním názvem ULTEM, jehož producentem je firma Sabic. Ultem je k dispozici v transparentní i netransparentní s možností výběru vlastních barev, stejně jako s možností volby stupně plnění sklem. Ultemu zajišťuje pak ještě vyšší tepelnou,

chemickou a mechanickou odolnost. Ultem, díky svým mechanickým vlastnostem, nabízí konstruktérům výjimečnou flexibilitu a svobodu.

Mezi hlavní užité vlastnosti PEI tedy patří:

- dlouhodobá tepelná odolnost - vynikající stabilita fyzikálních a mechanických vlastností při zvýšených teplotách, díky vysoké teplotě skelného přechodu 217 ° C.
- pevnost a tuhost - vynikající pevnost mezi amorfními termoplasty a dostupnými alternativami. Předvídatelná tuhost a pevnost až do teploty 200 ° C.
- rozměrová stabilita – patří mezi nejvíce rozměrově stabilní termoplasty, nabízí předvídatelnost v širokém rozsahu teplot. Na rozdíl od většiny ostatních amorfních termoplastů, PEI udržuje pevnost a je odolný vůči praskání při vystavení zátěži.
- hořlavost - výjimečně obtížný k zapálení, omezená na základě kyslíkového čísla (LOI) 47. Je extrémně nízkě kouřivý a obstojí i při evoluční kouřové zkoušce NBS.
- zpracovatelnost - může být zpracováván lisováním, teplem, extruzí a vstřikováním.

7.1.2 Použití PEI

Polyetherimid je pro svou tepelnou, chemickou a mechanickou odolnost využíván ve velké škále průmyslových odvětví. Ať už se jedná o výrobu komponentů pro letecký, automobilový, elektrotechnický nebo obalový průmysl, tak navíc je tento materiál využíván i k výrobě vláken, které se následně používají jako speciální výztuže do pracovních oděvů a pomůcek nebo i do oděvů a pomůcek pro volnočasové aktivity. Jako příklad uveďme skelety outdoorové obuvi nebo obroučky ochranných slunečních brýlí pro extrémní teploty tropických pásem.

7.1.3 Zpracovatelské podmínky PEI při vstřikování

Tabulka 1. Doporučené parametry PEI pro vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka
Vstřikování		
Teplota sušení	150	°C
Doba sušení	4 - 6	hod
Doba sušení (kumulativně)	24	hod
Maximální obsah vlhkosti	0.02	%
Teplota taveniny	350 - 400	°C
Teplota trysky	345 - 400	°C
Teplota zóny 3 - výstupní	345 - 400	°C
Teplota zóny 2 - střední	340 - 400	°C
Teplota zóny 1 - vstupní	330 - 400	°C
Teplota formy	135 - 165	°C
Zpětný tlak	0.3 - 0.7	MPa
Rychlost šneku	40 - 70	rpm
Velikost dávky ve válci	40 - 60	%
Velikost odvodušnění	0.025 - 0.076	mm

7.2 Příprava polymerních vzorků – technologie vstřikováním

Na přípravu vzorků byla použita technologie vstřikování. Stejnou technologií jsou vyráběny také polymerní díly, jejichž zlepšená povrchová kvalita je cílem této práce.

7.2.1 Popis postupu vstřikování polymerních vzorků

Zajištění polymerního materiálu PEI s obchodním názvem ULTEM 1020 ve formě granulátu. Pro výrobu vzorků byl stanoven vstřikovací stroj MITSUBISHI MEtIII serie, umístěný v prostorách Centra polymerních systémů Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně.

V první fázi bylo provedeno sušení materiálu dle doporučení výrobce. Teplota sušícího zařízení byla nastavena na 150°C, čas byl nastaven na 5 hodin před začátkem vstřikování. K vysušení materiálu bylo použito sušící zařízení k odstranění vlhkosti pro hydrokopické materiály s kapacitou 160 litrů přímo u stroje.

Dalším krokem bylo nastavení teploty formy. Jako tvar vzorku, jak již bylo popsáno, byla stanovena plochá destička o rozměrech užité plochy 60 x 65mm z trojúhelníkovou nástavbou tvořenou filmovým vtokem, která umožňovala lepší manipulaci s díly. (viz Obr. 16). Forma byla temperována na 140°C pomocí zařízení Tricoolthermal pro olejovou temperaci vstřikovacích forem, extruderů a válců s horní hranicí výstupní teploty 160°C.



Obr. 16: Polymerní vzorek z Polyetherimidu Ultem

Po nezbytných krocích teplotních nastavení a úprav materiálu a formy bylo provedeno nastavení parametrů stroje. Jako první nastavení byly zvoleny parametry, podle doporučení výrobce granulátu, tak jak jsou uvedeny v Tabulce 1. V průběhu výroby pak byly tyto parametry v rámci tolerancí upraveny pro dosažení maximální možné kvality povrchu vstříkovaných vzorků. Konečné nastavení parametrů a teplot je uvedeno v Tabulce 2..

Tabulka 2. Nastavené parametry vstříkovacího stroje při přípravě vzorků

Parametr	Hodnota	Jednotka
Vstříkování		
Teplota sušení	150	°C
Doba sušení	4	hod
Maximální obsah vlhkosti	0.016	%
Teplota taveniny	400	°C
Teplota trysky	400	°C
Teplota zóny 3 - výstupní	390	°C
Teplota zóny 2 - střední	385	°C
Teplota zóny 1 - vstupní	380	°C
Teplota formy	140	°C
Zpětný tlak	0,7	MPa
Rychlost šneku	70	rpm

8 AKTIVACE POVRCHŮ JEDNOTLIVÝMI METODAMI A JEJICH VYHODNOCENÍ

Tato kapitola se zabývá jednotlivými metodami aktivace povrchu polymerních vzorků, jejich nastavením a vyhodnocením. Veškerá měření probíhala za stejných podmínek na stejném zařízení. Vzorky byly vyhodnocovány na účinnost aktivace ihned po aplikaci na polymerní vzorek a další měření pak byla prováděna s časovým odstupem pro zhodnocení trvanlivosti aktivace v čase.

Z důvodu objektivity vyhodnocení byly stanoveny i pravidla pro manipulaci, kdy bylo možné s díly manipulovat pouze v textilní rukavici nebo v místě kde se neprováděla žádná měření. Také podmínky pro skladování vzorků po celou dobu jejich sledování byly stanoveny v temperovaných prostorech. Vzorky byly uloženy tak, aby neležely na sobě a byly co možná nejlépe chráněny před vnějšími vlivy jako jsou prašnost, vlhkost, přímé sluneční záření.

Abychom mohli porovnávat výsledky aktivace polymerních dílů, bylo nutné nejdříve naměřit hodnoty smáčivosti, tedy kontaktního úhlu a následně povrchové energie na neaktivovaných vzorcích, které stanovili výchozí hodnoty měřených veličin. Tyto vzorky jsou dále v textu uváděny jako „referenční“ a naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3. Naměřené hodnoty referenčních vzorků

číslo ref. vzorku	měření 1		měření po 7 dnech		měření po 14 dnech	
	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]
1	80,74	23,21	79,62	24,98	76,93	27,61
2	80,45	24,14	80,06	24,56	79,57	24,56
3	79,54	24,54	80,33	24,04	77,47	25,86

8.1 Aplikace plasmu pomocí generátoru Raantec G 12 PDC Plazma Jet

Při tomto experimentu byl použit palsmový generátor Raantec G12 PDC, pro tvorbu atmosferické palsmy. Tento systém je komerčně známý jako Plazma Jet® DC raantec (Obr. 17). Jedná se o mobilní plazmový generátor o maximálním výkonu 1000W. Tento výkon však nelze užívat dlouhodobě. Optimální nastavení pro dlouhodobé užívání je stanoveno v polovině maximálního výkonu tedy na hranici 500W. Jako médium je používán stlačený vzduch v rozsahu 1 až 3 kPa. Plazmová tryska je vibrační z důvodu pokrytí větší plochy při aplikaci plasmu na plochu polymerního dílce.



Obr. 17: Palsmový generátor Raantec G12 PDC

8.1.1 Experimentální aktivace polymerních vzorků generátorem Plazma Jet® DC raantec

V první fázi bylo provedeno plánování experimentu. Vzhledem k omezeným možnostem nastavení Plazma Jetu byly jako proměnné parametry stanoveny výkon plasmu a vzdálenost vzorku od trysky. Naopak jako konstantní byl stanoven čas expozice a tlak stlačeného vzduchu.

U každého experimentu bylo provedeno měření smáčivosti metodou měření kontaktního úhlu sedící kapky jako metody pro charakterizaci aktivace povrchu. Jak již bylo popsáno, tato měření se opakovalo v časových odstupech z důvodu zhodnocení trvanlivosti aktivace v čase.

8.1.2 Provedení experimentu – aplikace Plazma Jet

Polymerní vzorky byly označeny čísly v rozsahu 1 až 9. Ke každému číslu vzorku byly přiděleny parametry pro samotnou aplikaci plazmy, tak jak je popsáno v Tabulce 4.

Tabulka 4. Nastavení parametrů pro aplikaci Plazma Jet

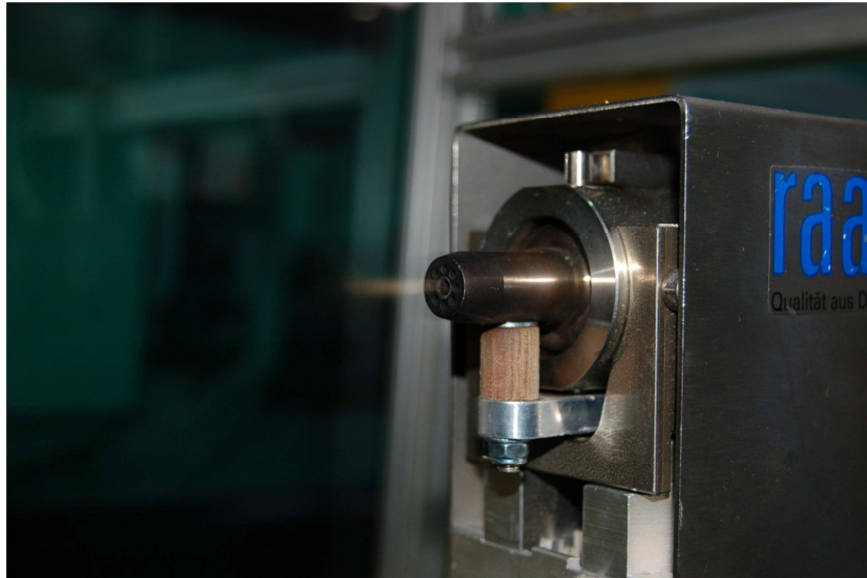
Číslo vzorku	Výkon plazmy	Vzdálenost trysky	Čas expozice	Tlak vzduchu
	(W)	(mm)	(s)	(kPa)
1	300	70	3	1,6
2	300	50	3	1,6
3	300	30	3	1,6
4	400	70	3	1,6
5	400	50	3	1,6
6	400	30	3	1,6
7	500	70	3	1,6
8	500	50	3	1,6
9	500	30	3	1,6

Aplikace plazmy na povrch polymerního vzorku probíhala postupně tak, aby byl celý povrch vzorku exponován po definované dobu 3 sekund.

Výkon Plazma Jetu byl stanoven na 300W, 400W a nakonec 500W. Hodnoty byly stanoveny na základě technických možností Plazma Jetu stanovených pro dlouhodobý provoz zařízení.

Důvod proč byly vzdálenosti stanoveny na 70 mm následně 50 mm a nakonec 30 mm je následující.

- 70 mm – předpoklad homogenního plazmatického prostředí bez přímého styku polymerního vzorku s plazmatickým plamenem
- 50 mm – předpoklad plazmatického prostředí s nižší homogenitou, ale vyšší koncentrací plazmatu v exponovaných místech bez přímého styku s plazmatickým plamenem
- 30 mm – přímá aktivace plazmatickým plamenem, jehož délka při stanoveném tlaku vzduchu dosahuje v průměru právě 30 mm (Obr. 18)



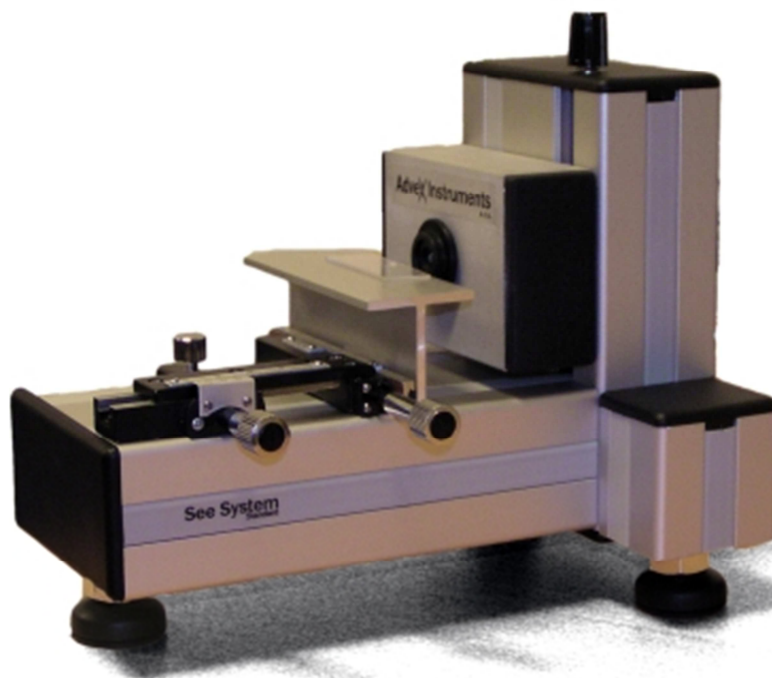
Obr. 18: Délka plazmatického plamene na vibrační trysce.

8.1.3 Měření vzorků v časových odstupech – aplikace Plazma Jet

Jak již bylo popsáno, po provedení aktivace vzorků stanoveným médiem následovalo měření kontaktního úhlu sedící kapky, jinak také smáčivosti povrchu. Doba mezi jednotlivými měřeními stanovena empiricky na základě zkušeností s aktivací povrchů polymerních dílů z předchozí doby.

Měření se provádělo na zařízení SEE Sytem (Surface Energy Evaluation System) od výrobce Advex Instruments (Obr. 19). SEE System je přenosné počítačem kontrolované zařízení určené především pro měření kontaktního úhlu a stanovení povrchové energie. Skládá se z robustního hliníkového těla, barevné USB 2.0 kamery s rozlišením 1.3MPix která je pohyblivá ve svislém směru i 2D horizontálním směru na pohyblivém stolku pro vzorky. Dodávaný software zpracovává všechny operace:

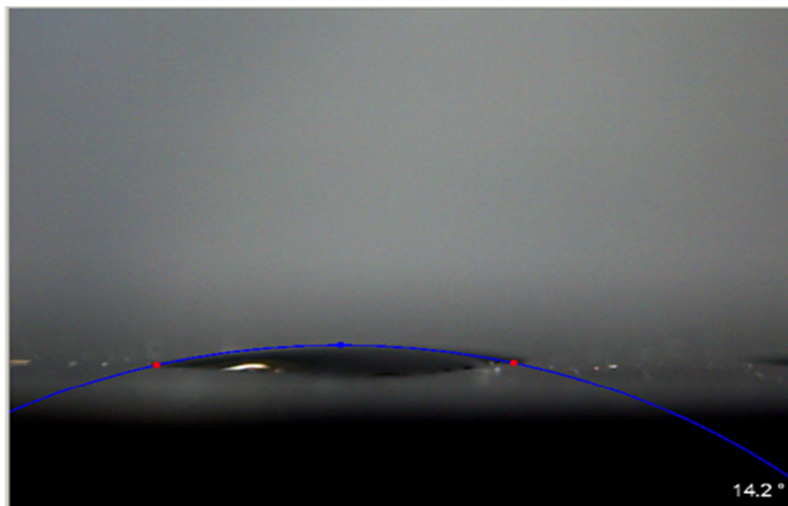
- ukládání obrazů
- analýza poklesu profilu a kontaktního úhlu
- stanovení povrchové energie na základě různých výpočtových modelů (např. Neumann, Wu, OWRK, LW/AB, atd.)



Obr. 19: Systém pro vyhodnocování povrchové energie SEE System

K vyhodnocení smáčivosti pomocí metody měření kontaktního úhlu sedící kapky bylo testováno několik kapalin. V užším výběru nakonec zůstaly destilovaná voda a ethylen glykol. Po prvních pokusech byl však i ethylen glykol vyhodnocen jako nevyhovující, z důvodu že většina aktivovaných vzorků měla povrch natolik smáčivý, že ethylen glykol byl již neměřitelný metodou měření kontaktního úhlu sedící kapky. Měření se tedy provádělo pouze s jednou kapalinou, destilovanou vodou.

Na aktivovaný polymerní vzorek se vždy pomocí poloautomatické odměřovací pipety nanaslo pět kapek. U těchto kapek se změřil kontaktní úhel pomocí software SEE Systém (viz Obr. 20). Výsledná hodnota kontaktního úhlu je průměrem těchto pěti měření. Po proměření kontaktních úhlů SEE Systém automaticky vypočítal povrchovou energii. V tabulce jsou pak uvedeny vždy hodnoty průměrného kontaktního úhlu a výpočtu hodnoty povrchového napětí na základě provedených měření.

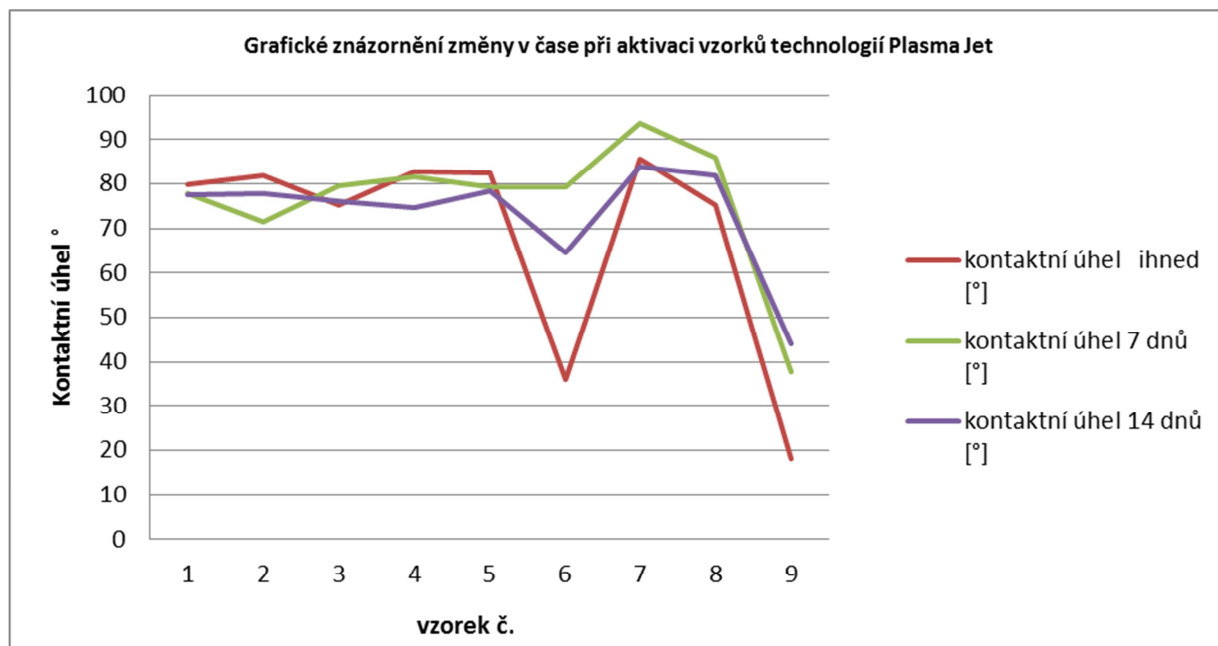


Obr. 20: Vizualizace měření kontaktního úhlu pomocí SEE Systém

Naměřené a vypočítané hodnoty pro vzorky aktivované technologií Plazma Jet bezprostředně po aktivaci a následně hodnoty po jednom týdnu a po dvou týdnech jsou uvedeny v Tabulce 5.

Tabulka 5. Naměřené hodnoty aktivace pomocí PlazmaJet

Vzorek č.	měřeno ihned po aktivaci		měřeno po 7 dnech		měřeno po 14 dnech	
	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]
1	79,86	25,05	77,71	29,74	77,49	26,94
2	81,86	24,48	71,48	35,23	77,72	26,77
3	75,12	32,05	79,63	29,13	75,99	28,08
4	82,65	23,25	81,45	20,25	74,51	29,22
5	82,41	22,11	79,28	21,87	78,52	26,17
6	36,06	69,54	79,13	22,56	64,42	37,31
7	85,67	27,37	93,77	16,64	83,76	22,37
8	75,26	30,49	85,91	24,17	81,83	23,74
9	18,09	82,49	37,78	43,19	44,12	53,71



Obr. 21: Grafické znázornění změny v čase aktivací vzorků Plazma Jetem

8.1.4 Vyhodnocení experimentu aktivace technologií Plazma Jet

Z tabulky i z grafu je patrné, že k aktivaci polymerního vzorku z PEI je nutný dostatečný výkon Plazma Jetu a přímá aktivace plazmatickým plamenem.

Během měření bezprostředně po aktivaci vykazovali zvýšenou aktivaci povrchu pouze vzorek 6 (výkon 400W a vzdálenost 30mm) a vzorek 9 (výkon 500W a vzdálenost 30mm). U ostatních vzorků které byly aktivovány dle parametrů uvedených v Tabulce 2 k aktivaci došlo jen v malé míře a nelze tedy hovořit o významné změně povrchových vlastností polymerního vzorku.

V průběhu měření aktivace dílů v čase (po 7 a po 14 dnech) pak trend ukázal, že aktivace a tím tedy i smáčivost povrchu ustupuje a povrchové napětí klesá. Při druhém měření prováděném po 7 dnech bylo povrchové napětí zvýšené pouze u vzorku č. 9, ale bylo patrné snížení povrchového napětí o přibližně 50% hodnoty naměřené při prvním měření. Ostatní vzorky vykazovali buď stejné výsledky, jako v případě prvního měření, nebo návrat na hodnoty povrchové energie, kterou měly neaktivované referenční vzorky.

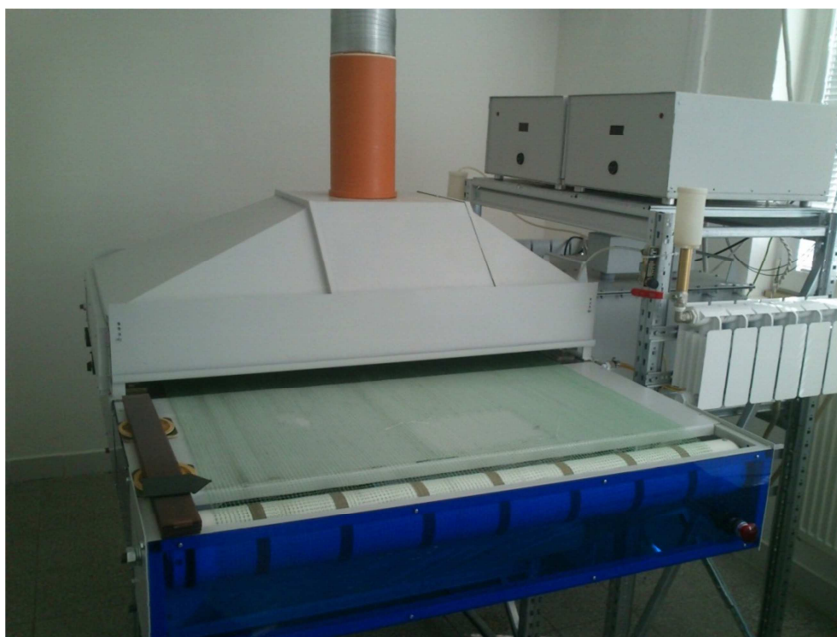
Změny bylo lze pozorovat při měření po 14 dnech, kdy u většiny vzorků došlo samovolně k pozitivní změně hodnot kontaktního úhlu o cca 5% a tím i k mírnému nárůstu povrchového napětí. Tuto změnu lze přikládat k relaxaci dílů v čase a sycení povrchu polymerního vzorku, za působení běžných atmosférických podmínek. Tento jev bylo

možné částečně pozorovat také u referenčních vzorků. Povrch polymerních dílů Plazma Jetem nebyl nijak narušen, tedy nebyly pozorovány žádné změny v morfologii povrchu vzorků.

8.2 Aplikace plazmy pomocí stacionárního plasmového generátoru KAMEA

Jako druhá varianta byla provedena aktivace povrchu pomocí stacionárního plasmového generátoru KAMEA ve slovenských Piešťanech (Obr. 22)

Jedná se o prototyp laboratorního zařízení vyvinutého a vyrobeného firmou KAMEA. Plazma vzniká mezi dvěma elektrodami o šířce 170 mm. a do generátoru je přiváděn suchý vzduch. Zdrojový výkon je nastaven na 2000W. Vzorky jsou posunovány po nekonečném plastovém pásu ve formě sítě. Na rozdíl od Plazma Jetu kde se jedná o ohraničenou aktivaci v závislosti na velikosti trysky a nelze tak zaručit stejnoměrnou aktivaci, u plasmového generátoru KAMEA se jedná o plošnou aktivaci vzorku, kde lze tvrdit že celý povrch je aktivován za stejných podmínek. Firma KAMEA disponuje také zařízením na měření kontaktního úhlu sedící kapky, bylo tedy možné provést první měření bezprostředně po aktivaci povrchu polymerního vzorku, stejně jako u ostatních experimentů.



Obr. 22: Prototyp plasmového generátoru KAMEA

8.2.1 Experimentální aktivace polymerních vzorků plazmovým generátorem

KAMEA

Stejně jak v případě Plazma Jetu bylo nutné naplánovat experiment z hlediska možností nastavení parametrů procesu aktivace.

Tentokrát byl jako konstanta stanoven výkon generátoru, který zůstal po celou dobu testování na stejné hodnotě. Jako proměnné parametry byly pak stanoveny rychlost a vzdálenost od elektrody.

8.2.2 Provedení experimentu – aplikace KAMEA generátorem

Polymerní vzorky byly označeny čísly v rozsahu 1 až 9. Ke každému číslu vzorku byly přiděleny parametry pro samotnou aplikaci plasmu, tak jak je popsáno v Tabulce 6.

Tabulka 6. Nastavení parametrů plazmového generátoru KAMEA

Číslo vzorku	Výkon plasmu [W]	Vzdálenost trysky [mm]	Čas expozice [s]
1	2000	4	21
2	2000	14	21
3	2000	24	21
4	2000	4	43
5	2000	14	43
6	2000	24	43
7	2000	4	86
8	2000	14	86
9	2000	24	86

Jak již bylo popsáno, výkon plazmatického generátoru byl nastaven na 2000W. Toto nastavení bylo konstantní pro všechny vzorky.

Na plastový pás se položily dva vzorky a pás se spustil rychlostí 240mm/min. Vzorky vjely pod trysku, kde proběhla aktivace vzorků. Po vyjetí vzorků na druhém konci stroje byl vždy jeden vzorek odebrán a druhá se zpětným chodem za stejné rychlosti poslal aktivovat pod trysku ještě jednou, čímž se zdvojnásobil čas expozice.

Tento postup byl opakován třikrát, vždy při změněné vzdálenosti vzorku a trysky, která byla nastavena na:

- 4mm – přímá, ale nerovnoměrná aktivace pod tryskou, nejvyšší nastavení výšky pásu stroje
- 14mm – střední nastavení výšky pásu, plazma v této vzdálenosti je více homogenní, rovnoměrná aktivace vzorku
- 24mm – nejnižší nastavení výšky pásu, plazma je také homogenní, ale vzhledem ke vzdálenosti vzorku od trysky je předpoklad sníženého účinku aktivace

Změna výšky jako variabilní parametr byl stanoven z důvodu, že pokud by bylo uvažováno o tomto způsobu aktivace dílů, nejednalo by se o rovinné vzorky, ale o profilované díly. Proto jsou výsledky aktivace v jednotlivých vzdálenostech vzorku od trysky důležitým ukazatelem vhodnosti technologie pro průmyslové využití.

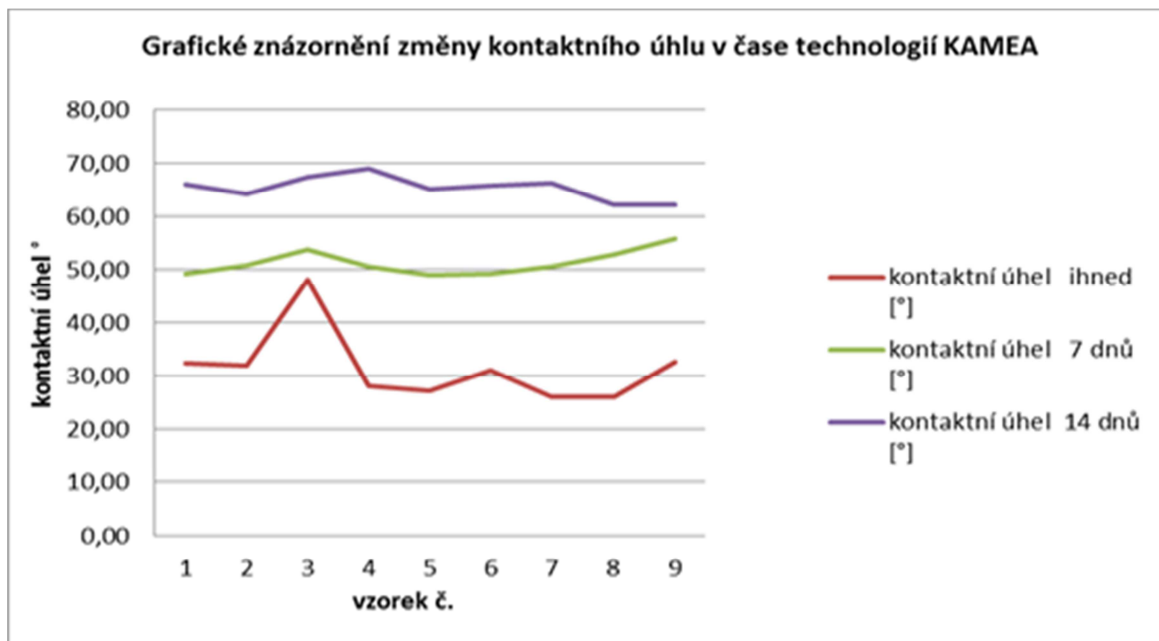
Další tři vzorky pak byly aktivovány při dvojnásobném zrychlení pásu tedy při nastavené rychlosti 480mm/min. Čas expozice vzorku se tedy zkrátil na polovinu. I při této rychlosti se měnila výška pásu, stejně jako je popsáno u předchozích vzorků.

8.2.3 Měření vzorků v časových odstupech – aplikace KAMEA generátorem

Naměřené a vypočítané hodnoty pro vzorky aktivované bezprostředně po aktivaci a následně hodnoty po jednom týdnu a po dvou týdnech jsou uvedeny v Tabulce 7

Tabulka 7. Naměřené hodnoty aktivace pomocí generátoru KAMEA

Číslo vzorku	měřeno ihned		měřeno po 7 dnech		měřeno po 14 dnech	
	kontaktní úhel ihned [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel 7 dnů [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel 14 dnů [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]
1	32,38	57,51	49,35	49,64	65,96	36,04
2	31,96	58,05	50,72	48,54	64,11	35,57
3	48,21	50,56	53,71	47,02	67,39	34,89
4	28,25	61,54	50,70	48,56	68,93	33,64
5	27,29	62,85	48,98	49,93	65,07	36,78
6	31,17	58,79	49,14	49,80	65,78	36,20
7	26,17	64,15	50,53	48,70	66,17	35,88
8	26,05	63,95	52,78	46,87	62,15	39,18
9	32,73	57,22	55,83	44,39	62,16	39,17



Obr. 23: Grafické znázornění změny v čase aktivací vzorků technologií KAMEA

8.2.4 Vyhodnocení experimentu aktivace generátorem Kamea

Tato technologie zajišťuje rovnoměrnější aktivaci polymerního povrchu. Vzorky se, při dostatečném čase expozice a vzdálenosti od plazmatické trysky, na povrchu aktivují na hranici měřitelnosti kontaktního úhlu. Znamená to tedy, že povrchové napětí a tím tedy i smáčivost povrchu po aplikaci plasmu jsou vysoké.

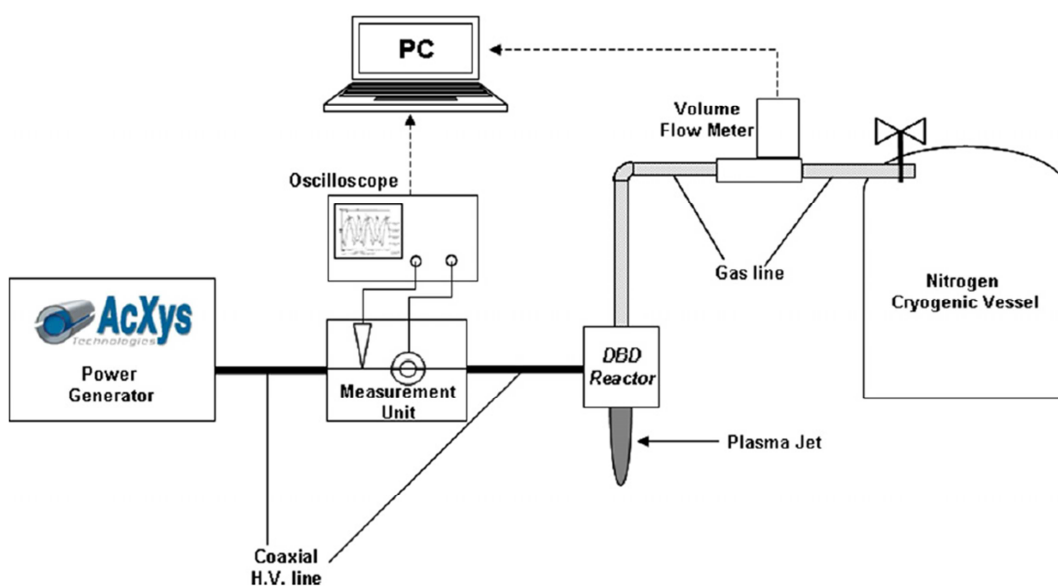
Pokud však budeme hodnotit aktivaci povrchu v čase, je z naměřených výsledků i grafického výstupu jasně patrné, že není trvalá. Měření po 7 a následně i po 14 dnech jasně prokázala úbytek povrchového napětí formou nárůstu kontaktního úhlu, který byl u většiny vzorků rovnoměrný.

Podíváme-li se na výsledky měření z hlediska nastavených parametrů je patrné, že míra aktivace byla v tomto případě závislá na vzdálenosti vzorku od plazmatické trysky. Vzorky, které byly vzdáleny 24 mm od zdroje, jsou objektivně méně aktivovány na svém povrchu, než vzorky ve vzdálenosti 4 a 14 mm. Tato skutečnost je pak evidentní u vzorku č. 3, kde je aktivace ve spojení s krátkou dobou expozice vzorku, povrchové napětí nejnížší ze všech vzorků aktivovaných touto technologií.

8.3 Aplikace plazmy pomocí generátoru atmosférické plazmy AcXys

Atmosférický plazmový generátor AcXys ULD 120 je zařízení pro tvorbu plazmy při sycení N_2 , tedy dusíkem s možností přimíchávání druhého plynu, což byl v případě následujícího experimentu O_2 tedy kyslík. Oba plyny byly do trysky přiváděny z tlakových lahví a jsou řízeny průtokoměrem. Stejně jako v případě plazmového generátoru KAMEA je distribuce plazmy u generátoru atmosférického plazmatu AcXys plošně homogenní na celý povrch polymerního vzorku.

V případě generátoru AcXys se jedná o více sofistikované laboratorní zařízení pro tvorbu plazmatického prostředí, kde nastavení všech parametrů vstupů a výstupů je řízeno přes PC (viz Obr. 24). Zařízení je vybaveno pojízdným stolkem pro umístění polymerních vzorků s nastavitelnou rychlostí a velmi omezeným nastavením výšky, která určuje vzdálenost vzorku od plazmatické trysky. Dalším parametrem, který lze na vstupu ovlivnit nastavením je výkon, který se pohybuje v rozmezí 1000 – 1600W.



Obr. 24: Experimentální sestava pro aplikaci plazmy AcXys

8.3.1 Experimentální aktivace polymerních vzorků generátorem AcXys

V případě laboratorního zařízení AcXys jsme určili jako konstantní nastavení výkon generátoru.

Jako proměnné parametry experimentu byly stanoveny tentokrát rychlost expozice vzorku a vzdálenost vzorku od trysky.

V případě zařízení AcXys, kde je možné provádět sycení generátoru dvěma plyny, bylo pak stanoveno, že první sada vzorků bude aktivována pouze jedním primárním plynem, což byl dusík a druhá sada vzorků pak byla aktivována směsí plynů v určeném směšném poměru.

Ostatní parametry nastavení u směsi plynů zůstali identické jako v předchozím experimentu, při sycení jedním plynem.

8.3.2 Provedení experimentu – aplikace AcXys generátorem

Polymerní vzorky byly označeny čísly v rozsahu 1 až 8. Ke každému číslu vzorku byly přiděleny parametry pro samotnou aplikaci plasmu, tak jak je popsáno v Tabulce 8.

Tabulka 8. Nastavení parametrů atmosferického generátoru AcXys

Číslo vzorku	Výkon plasmu [W]	Vzdálenost trysky [mm]	Rychlost expozice [m/min]	Průtok N ₂ [l/min]	Průtok O ₂ [l/min]
1	1600	31	1	120	ne
2	1600	30	1	120	ne
3	1600	31	0,5	120	ne
4	1600	30	0,5	120	ne
5	1600	31	1	120	0,1
6	1600	30	1	120	0,1
7	1600	31	0,5	120	0,1
8	1600	30	0,5	120	0,1

Jak je uvedeno v tabulce, konstantní nastavení výkonu generátoru bylo nastaveno pro všechny polymerní vzorky na 1600W.

Sadu osmi vzorků jsme si rozdělili na dvě poloviny po čtyřech vzorcích.

První sada vzorku 1 - 4 byla aktivována generátorem AcXys při sycení generátoru pouze dusíkem N₂ při průtoku 120 litrů za minutu. Nejprve jsme exponovali dva vzorky při rychlosti 1 metr za minutu. První vzorek byl při průjezdu od trysky vzdálen 31mm,

následně pak druhý vzorek byl za stejného nastavení vzdálen při průjezdu pouze 30mm. U třetího a čtvrtého vzorku byla rychlost expozice snížena na polovinu tedy na 0,5 metru za minutu. Stejně jako u prvních dvou vzorků se měnila vzdálenost od trysky, kdy třetí vzorek byl vzdálen 31mm a čtvrtý vzorek 30mm.

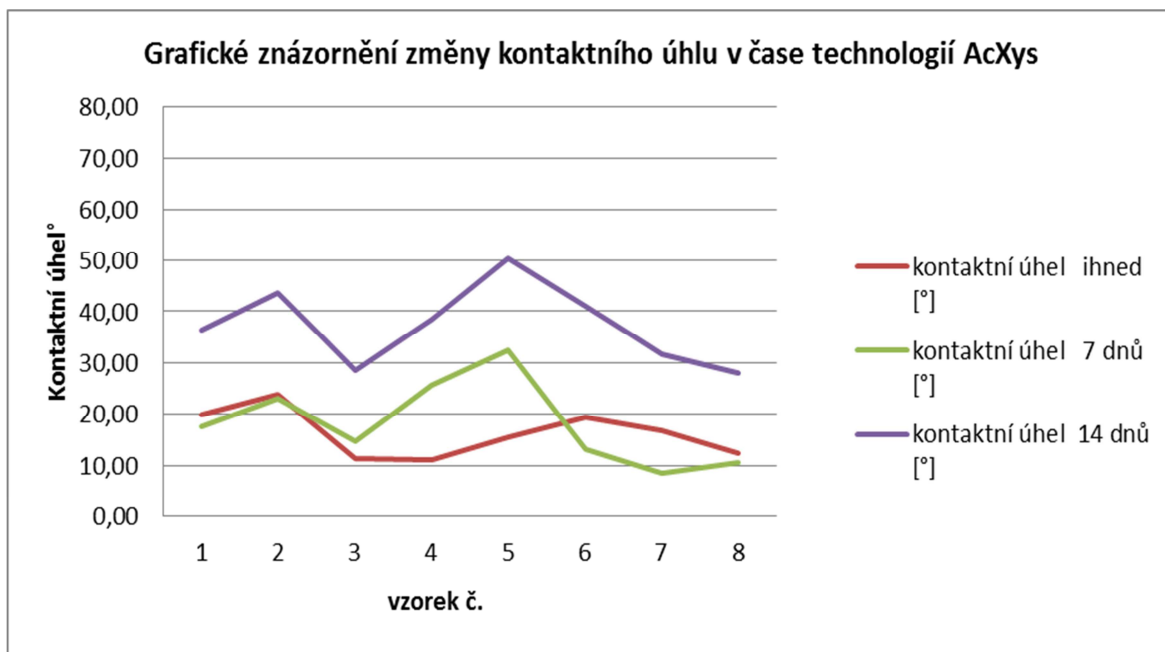
U druhé sady vzorků 5 – 8 byl dodržen naprosto identický postup. Jediný rozdíl ve vstupních parametrech byl, že generátor byl sycen dvěma plyny, což byly dusík N₂ a kyslík O₂ ve směsi kdy průtok dusíku zůstal 120 litrů za minutu a k tomu byl pomocí směšného ventilu přimíchán kyslík při průtoku 0,1 litru za minutu.

8.3.3 Měření vzorků v časových odstupech – aplikace AcXys generátorem

Postup měření kontaktního úhlu a následných operací zde byl již popsán v prvním experimentu a i v tomto případě je identický a není tedy třeba jej znovu popisovat. Byly tedy opět zaznamenány naměřené a vypočítané hodnoty pro vzorky aktivované bezprostředně po aktivaci a následně hodnoty po jednom týdnu a po dvou týdnech jsou uvedeny v Tabulce 9.

Tabulka 9. Naměřené hodnoty aktivace pomocí atmosférického generátoru AcXys

Číslo vzorku	měřeno ihned		měřeno po 7 dnech		měřeno po 14 dnech	
	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]
1	19,85	78,66	17,47	69,48	36,25	59,39
2	23,91	66,69	23,10	67,08	43,64	54,07
3	11,27	71,40	14,84	70,39	28,50	64,24
4	11,00	71,47	25,76	65,74	38,48	57,14
5	15,59	70,15	32,47	61,87	50,50	48,72
6	19,51	68,68	13,11	70,92	41,09	55,98
7	16,75	68,74	8,42	72,02	31,70	62,34
8	12,33	71,84	10,58	71,33	28,10	64,47



Obr. 25: Grafické znázornění změny v čase aktivací vzorků technologií AcXys

8.3.4 Vyhodnocení experimentu aktivace generátorem AcXys

Metoda aktivace polymerních vzorků pomocí atmosférického generátoru plazmy AcXys je ze zvolených metod aktivace plazmou nejvíce účinná a zároveň i nejvíce odolná v závislosti na čase.

Kontaktní úhel u jednotlivých vzorků ihned po aktivaci byl velmi malý. Největší kontaktní úhel byl u vzorku číslo 2. a to $23,91^\circ$. Tak malý kontaktní úhel u některých metod ani nebyl dosažen. Samotné rozdíly výsledků v závislosti na nastavení parametrů významné rozdíly při měření bezprostředně při aktivaci neukázali. Aktivovaný povrch vykazoval variabilitu kontaktního úhlu 14° , což je i vzhledem k variabilitě měřící metody malý rozsah.

Z grafického znázornění měření v čase lze pozorovat, že ke stabilizaci vzorků dochází až po určitém čase. V tomto případě vykazují měření po 7 dnech a po 14 dnech téměř identickou křivku, kdy rozdíl úbytku povrchového napětí, byl pak mezi těmito křivkami stejný u všech vzorků.

Pokud bylo uvedeno, že ke stabilizaci vzorků dochází až po určitém čase, je nutné si také všimnout dalšího efektu a to hlavně u vzorků aktivovaných kombinací dvou plynů, že při měření po 7 dnech měly vzorky 6 – 8, vyšší povrchové napětí, potažmo nižší kontaktní úhel než bezprostředně po aktivaci.

8.4 Aktivace polymerních vzorků plamenem

Pro aktivaci povrchu polymerních vzorků nebyla použita žádná sofistikovaná laboratorní aparatura, ale jednoduché zařízení, vytvořené pro možnost expozice vzorků plamenem v určitých vzdálenostech. Jednoduchá aparatura se skládala pouze z propan-butanového hořáku s možností neřízené regulace intenzity plamene (viz Obr.26) a laboratorního stojanu, na kterém byly vyznačeny tři vzdálenosti naměřené od plamene. Vzhledem k tomu, že tato metoda byla aplikačně nejméně exaktní, byla provedena aktivace dvou sad vzorků, které pak byly vyhodnoceny podle metodiky popsané u předchozích metod, ale následně byly ještě porovnány tyto dvě sady mezi sebou.



Obr. 26: Tryska propan-butanového hořáku pro aktivaci vzorků

8.4.1 Experimentální aktivace polymerních vzorků plamenem

Jak již bylo popsáno, intenzitu plamene propan-butanového hořáku bylo možné regulovat, ale regulaci nebylo možno žádným způsobem exaktně řízeně nastavit. Proto byla pro experiment aktivace polymerních vzorků plamenem stanovena maximální možná intenzita plamene, kterou bylo na hořáku možné nastavit.

Při tomto nastavení byla následně změřena délka plamene a byly stanoveny vzdálenosti vzorků od plamene při jejich expozici.

Tyto vzdálenosti pak byly přeneseny na laboratorní stojan a vyznačeny permanentním fixem. Na stojan pak byla připevněna svorka, do které byl polymerní vzorek uchycen při samotné expozici plamenem.

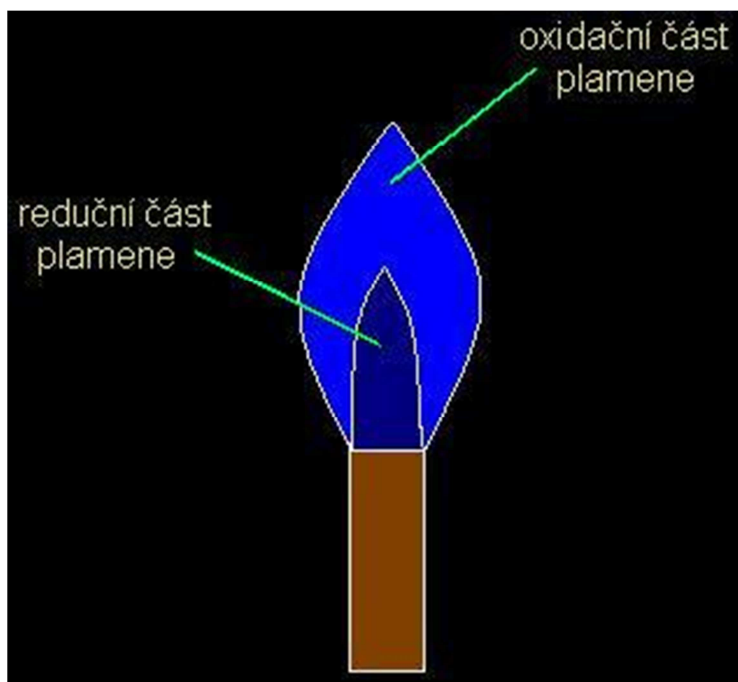
8.4.2 Provedení experimentu – aplikace plamenem

Dvě sady vzorků byly označeny čísly v rozsahu 1 až 3, respektive 1a až 3a . Ke každému číslu vzorku byly přiděleny parametry pro samotnou expozici plamenem, tak jak je popsáno v Tabulce 10.

Tabulka 10. Nastavení parametrů pro aktivaci plamenem

Číslo vzorku	intenzita plamene	Vzdálenost trysky [mm]	Doba expozice [s]
1	max	90	2
2	max	60	2
3	max	30	2
1a	max	90	2
2a	max	60	2
3a	max	30	2

Stanovení vzdáleností vzorků od plamene bylo určeno na základě proměření délky plamene hořáku při maximálním nastavení. Délka plamene dosahovala 60mm. plamen samotný pak byl rozdělen ještě na dvě poloviny a to na část plamene redukční, která byla ve vzdálenosti 30mm od trysky a část plamene oxidační, jehož vzdálenost dosahovala avizovaných 60mm (viz Obr. 27).



Obr. 27: Rozdělení plamene při hoření v trysce

Jednotlivé vzdálenosti byly tedy definovány následovně:

- **Vzorek 1.** – vzdálenost 90 mm od trysky, tedy 30 mm od oxidační části plamene, vzorek není v přímém kontaktu s plamenem, teplota však dosahuje v této vzdálenosti až 700°C.
- **Vzorek 2.** – vzdálenost 60 mm od trysky, vzorek je tedy v přímém kontaktu se špičkou oxidační části plamene a teplota zde dosahuje až 1540°C.
- **Vzorek 3.** – vzdálenost 30mm od trysky, vzorek je tedy exponován na rozhraní redukční a oxidační části plamene a teplota zde dosahuje přibližně 550°C-

Polymerní vzorek pak byl umístěn do svorky na laboratorním stojanu a byla nastavena vzdálenost vzorku od trysky. Poté byl pod polymerní vzorek umístěn propan-butanový hořák na dobu určenou pro expozici vzorku.

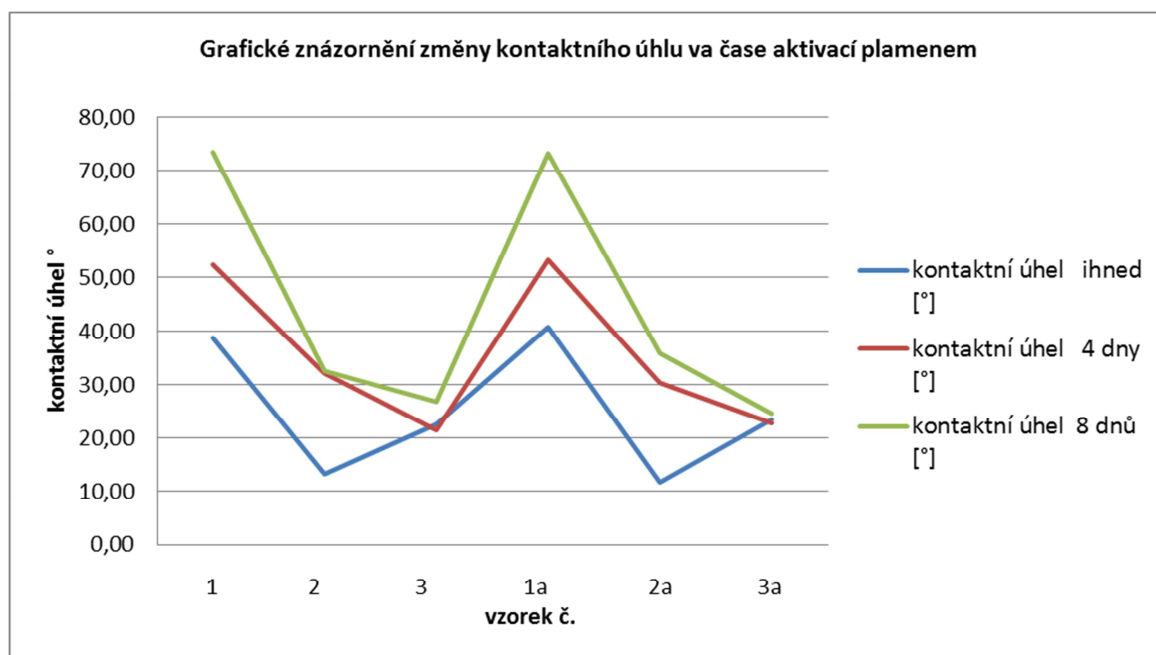
8.4.3 Měření vzorků v časových odstupech – aplikace plamenem

Postup měření kontaktního úhlu, zůstal opět zachován a byl již popsán v předchozím textu a není tedy třeba jej znovu popisovat. Znovu také byly zaznamenány naměřené a

vypočítané hodnoty pro vzorky aktivované bezprostředně po aktivaci a následně hodnoty po jednom týdnu a po dvou týdnech jsou uvedeny v Tabulce 11.

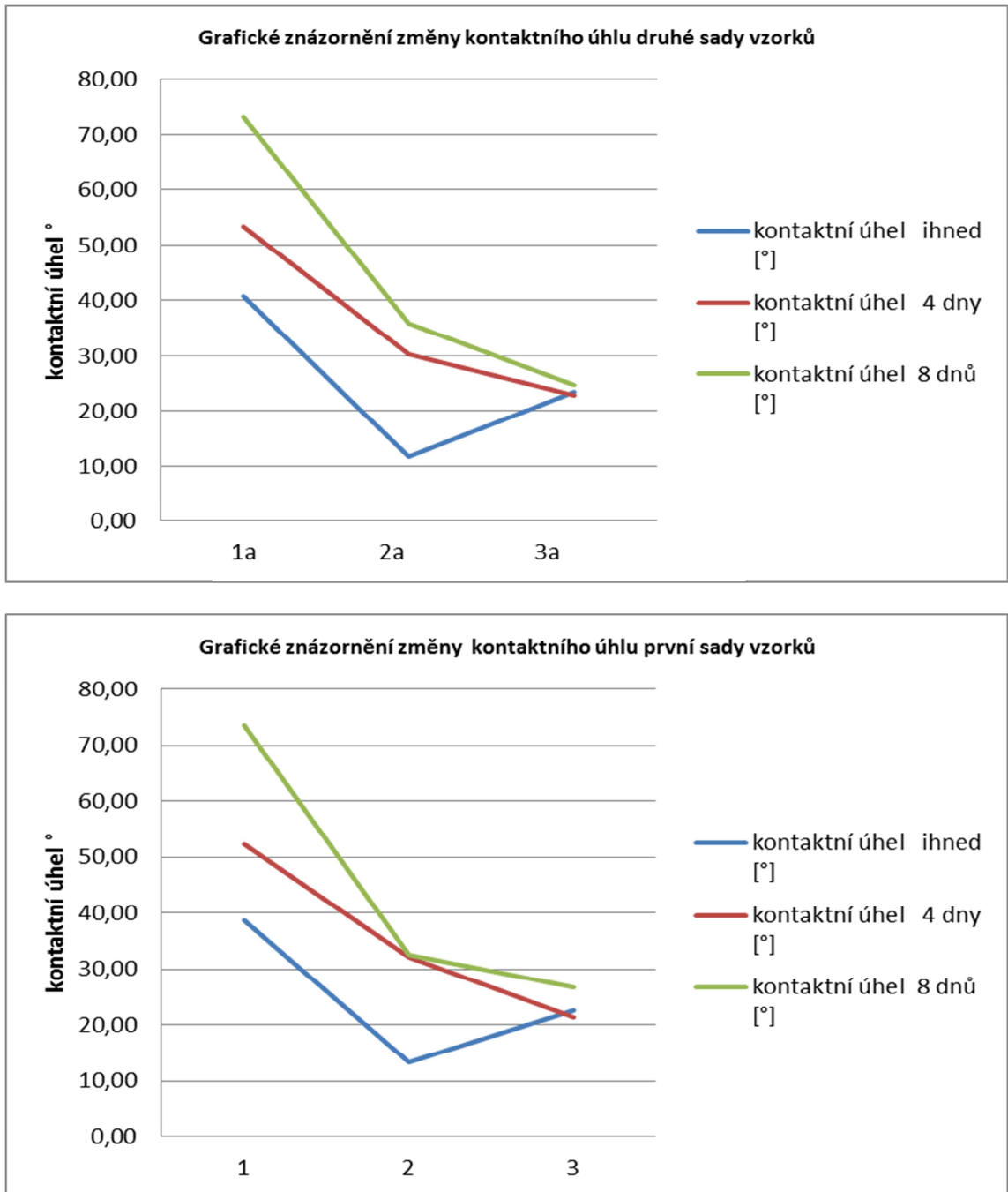
Tabulka 11. Naměřené hodnoty aktivace plamenem

Číslo vzorku	měřeno ihned		měřeno po 4 dnech		měřeno po 8 dnech	
	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]	kontaktní úhel [°]	povrchové napětí [mJ/m ²]
1	38,69	57,50	52,35	47,22	73,58	29,95
2	13,27	70,91	32,11	58,08	32,53	61,84
3	22,62	75,77	21,35	76,78	26,79	73,22
1a	40,69	55,51	53,31	41,99	73,18	30,26
2a	11,57	71,53	30,22	61,24	35,88	62,81
3a	23,48	75,24	22,78	76,18	24,63	76,05



Obr. 28: Grafické znázornění změny v čase aktivací vzorků plamenem

Porovnání dvou sad vzorků, jak bylo zmíněno, můžeme vidět v porovnání dvou grafických znázornění na Obr. 29.



Obr. 29: Grafické porovnání výsledků při aktivaci vzorků plamenem

8.4.4 Vyhodnocení experimentu aktivace plamenem

Z naměřených hodnot lze usoudit, že plamenem lze získat podobné hodnoty aktivace polymerního povrchu vzorků stejně jako u předchozích metod aktivace. Nevýhodou této metody je, že se musí velmi pečlivě stanovit vzdálenost vzorků od trysky, doba expozice, případně intenzita plamene, aby nedošlo k trvalému poškození polymerního povrchu, tak jako u vzorku č. 3 a vzorku č. 3a. v průběhu tohoto experimentu (viz Obr. 30)



Obr. 30: Spálený polymerní povrch na vzorku 3a

Při vyhodnocení vzorků na základě grafických výstupů lze konstatovat, že metoda aktivace plamenem je reprodukovatelná v rámci průměrných hodnot jednotlivých kapek aplikovaných na povrchu vzorku. Pokud však vezmeme v úvahu jednotlivá měření, tato metoda měla největší variabilitu aktivace povrchu. To je způsobeno především skutečností, že stejně jako u metody Plasma Jet se jedná o bodovou, nikoli o plošnou aktivaci. Aktivovaný povrch není homogenní.

Při měření vzorků v čase se pak prokázalo, že aktivace se působením času ztrácí. Pouze u vzorků č. 3 a 3a, kde byla porušena morfologie povrchu polymerního vzorku. Výsledky měření povrchového napětí a smáčivosti u těchto dvou vzorků byly v čase neměnné.

Tato metoda, při správném nastavení parametrů však může být velmi efektivní metodou aktivace polymerních povrchů s velkým potenciálem.

8.5 Zhodnocení experimentálních metod aktivace polymerních povrchů

V experimentální části byly popsány celkem čtyři metody aktivace povrchu, které byly hodnoceny a sledovány v čase. Z hlediska aplikace lze tyto metody rozdělit na:

- bodové – metoda aktivace Plasma Jet a plamen
- plošné – plazmový generátor KAMEA a AcXys.

Každá z uvedených metod a aplikací má své výhody i zápory. U bodových metod je nevýhodou expozice na malé části polymerního dílu a při snaze zaktivovat celý díl není aktivace na povrchu dostatečně homogenní. Výhodou však zůstává, že těmito metodami lze snadno aktivovat povrch plastových dílů se složitým profilem, který může přecházet i do několika úrovní.

U plošných metod je naopak výhodou jednotná expoziční vzdálenost a následně rovnoměrnost aktivace na celém povrchu plochého dílu, ale už při malých rozdílech vzdálenosti povrchu od trysky jsou rozdíly smáčivosti a povrchové energie poměrně značné.

Z hlediska využitelnosti je u bodových technologií velkou výhodou jejich mobilita, kdy se může aktivovat i velký díl při pohybu trysky kolem dílu. Plošné technologie jsou většinou stacionární, neboť na samotný generátor plazmy je vždy ještě navázáno velké množství vstupů a výstupů. Také velikost aktivovaných dílů je v současné době velmi omezena. Faktorem ovšem zůstává, že plošné technologie aktivace mohou pracovat s daleko vyšším výkonem samotného generátoru a to až trojnásobně.

Při porovnání z hlediska samotné aktivace polymerních dílů lze říci, že plošné metody jsou více účinné a povrch dokáže bez mechanických změn lépe aktivovat a tato aktivace je pak i odolnější v čase. V případě plazmového generátoru KAMEA je jednou z nevýhod dlouhý čas expozice, který by byl v sériové produkci překážkou.

U bodových metod jsou díly také dostatečně aktivovány, ale jak jsme již uvedly, tato aktivace povrchů není zcela rovnoměrná a to by mohlo působit problémy při dalším zpracování, což je v tomto případě depozice hliníkové vrstvy technologií vakuového pokovení. Navíc aktivace má daleko menší výdrž v čase než je tomu u plošných metod. Důležitým hlediskem je i fakt, že pokud by se tryskou měl aktivovat rozměrově větší díl, bude doba expozice poměrně dlouhá.

8.5.1 Návrh optimálního řešení aktivace polymerních dílů

Jak bylo uvedeno v předchozím textu, nelze jednoznačně rozhodnout, která metoda aktivace je nejlepší. Zřejmě ideálním řešením by mohla být kombinace všech metod do jediné, ale to v současné době bohužel není možné.

Vzhledem k tomu, že cílem této práce bylo zhodnotit metody aktivace polymerních povrchů pro průmyslové využití, určitě jsou tak dostupnější i flexibilnější metody bodové, tedy metody aktivace Plasma Jetem a plamenem. Jejich výhoda spočívá v jejich dostupnosti a to jak z hlediska nároků na zdroje průmyslové, tak i z hlediska nároků na ekonomické zdroje. Výhodou je také zmíněná flexibilita, kdy tyto technologie můžeme jednoduše integrovat do přímo do výrobních procesů, ať už na linky pro jednotlivé díly, tak i jako přídatnou součást jiných technologií.

Pokud by se přece jen mohlo uvažovat o kombinaci poznatků jednotlivých metod, účinnost bodových metod, konkrétně při aktivaci metodou Plasma Jet by se jistě zvýšila účinnost, pokud by bylo možné plazmu sytit nikoli suchým vzduchem, jako je tomu nyní, ale dusíkem jako u technologie AcXys.

V případě plamene byla moderní metoda popsána již v teoretické části. Jedná se o technologii AEROGEN, která by do budoucna měla přinést lepší možnosti regulace a ovládání této formy aktivace.

8.6 Využití teoretických poznatků aktivace povrchů v praxi

Současně s výše prováděnými experimenty bylo ve společnosti Zlín Precision (ZP) přistoupeno i k aplikačnímu ověření předúprav plastových dílů za pomoci plasmy. Konkrétně tu byla do výrobní linky pohledových dílů pro automobilové reflektory implementována technologie Plasma Jet od firmy Raantec, která byla zapůjčena z Plastikářského Klastru. Pro účely evaluace prováděných experimentů se jednalo o díly z vysoce teplotně odolného materiálu PEI.

Na těchto dílech byl vysoký výskyt mlžin, což jsou, jak je uvedeno v teoretické části, fyzikální typy vad, kdy se do finální povrchové úpravy promítne kondenzovaná vlhkost, nebo prach, který ulpívá na místech s vyšším povrchovým napětím případně s vyšší elektronegativitou. Výskyty těchto nehomogenit jsou způsobeny především z důvodu nutné manipulace od vstřikovacího stroje ke komoře pro vakuové pokovení. Hlavní motivací tedy bylo najít řešení aktivace dílu ihned po odformování na vstřikovacím stroji. Z důvodu

výskytu mlžin na stále stejném místě vyráběných dílů bylo zařízení umožňující provádět pouze aktivaci lokálně ohraničených míst dostačující. Možnost zapůjčení zařízení Plasma Jet od Plastikářského klastru a využití tohoto zařízení v praxi jevílo jako ideální.

S ohledem na dosažené výsledky aplikace Plasma Jetu je možné konstatovat, že metoda se po svém zavedení skutečně osvědčila a efekt odstranění mlžin byl z výrobního i ekonomického hlediska výrazný. Procentuální výskyt mlžin na dílech, kde byla aplikována aktivace plazmou je dostatečně výmluvný v průběhu několika málo dnů před integrací technologie Plasma Jet a několika dnů po zavedení, jak je uvedeno v Tabulce 12. Z těchto důvodů je na výrobní lince toto zařízení dosud aktivní a plně se využívá i v současné době.

Tabulka 12. Procentuální výskyt mlžin u dílů před a po zavedení aktivace plazmou

Počet po sobě následujících dnů	Procentuální výskyt mlžin na díle PEI za den [%]	Použití Plasma Jet
1	36	ne
2	29	ne
3	33	ne
4	31	ne
5	25	ne
6	19	ne
Průměr za 6 dnů	28,83	
1	9	ano
2	7	ano
3	11	ano
4	9	ano
5	10	ano
6	6	ano
Průměr za 6 dnů	8,67	

ZÁVĚR

Formou rozvoje VaV na UTB společně s regionálními firmami v plastikářském průmyslu probíhá v současné době spolupráce těchto subjektů v rámci projektu Centra Kompetencí (CK). Na základě tohoto projektu jsou vypsané řešitelské balíčky, kde firmy definovali náměty na řešení praktických problémů a které jsou nyní řešeny formou společných pracovních skupin.

Jednou ze zúčastněných firem projektu CK je i firma Zlín Precision s.r.o., která v rámci řešitelských balíčků, které se zabývají technologickou zpracovatelností polymerů a povrchovými úpravami polymerních dílů, definovala svůj zájem o řešení výzkumných aktivit v oblasti povrchových úprav materiálu Ultem, což je komerční název pro Polyetherimid (PEI).

Díly z materiálu PEI jsou určeny především pro výrobu tzv. pohledových dílů pro automobilové reflektory. Po procesu výroby vstřikováním jsou následně ještě povrchově upraveny vakuovým pokovením. Právě během manipulace a časové prodlevě mezi těmito dvěma procesy dochází vinou rozdílných teplot okolí a elektronegativního náboje na dílech, ke vzniku nečistot, které znehodnocují finální povrchovou úpravu.

Ambicí této diplomové práce bylo porovnat dostupné možnosti metod pro aktivaci povrchu polymerních dílů, tak aby se zcela, nebo alespoň podstatně, eliminovali procesní vady při vstřikování vznikající z fyzikálních příčin.

V teoretické části se práce zabývá nejdříve obecně povrchovými úpravami polymerních dílů a následně konkrétně technologií vakuového pokovení. Plazmatické úpravy, nebo také další možnosti povrchové aktivace, jsou diskutovány v další části teoretické části. Jsou zde popsány metody aktivace buď přímým působením plazmy, nebo plamenem na povrch polymerního dílu. V rámci popisu aktivace je také popsána teorie měření a vyhodnocování smáčivosti a povrchového napětí, které jsou hlavními ukazateli povrchové aktivace.

V praktické části práce jsou pak navrženy experimenty pro aktivaci povrchů na polymerních vzorcích z PEI celkem čtyřmi metodami. Tři metody aktivují vzorky přímým působením plazmy a jedna metoda je aktivace působením plamene na povrch vstřikovaných dílů. Jsou zde popsány jednotlivá zařízení, které byly pro experimenty využity a jsou blíže rozepsány postupy experimentů i nastavení parametrů.

U každého aktivovaného vzorku byla následně vyhodnocena změna povrchové energie, čímž byla ohodnocena dosažená míra aktivace a byl také v delším časovém měřítku sledován její vývoj – návrat zpět k původním hodnotám. Jednotlivé metody pak byly zhodnoceny formou tabulky naměřených dat, grafického znázornění a slovním hodnocením výsledků experimentů.

V úplném závěru praktické části diplomové práce je snaha o porovnání a zhodnocení všech použitých, experimentálních metod a snaha o nalezení optimální metody z hlediska průmyslové výroby. V poslední kapitole se práce zmiňuje o praktických výsledcích jedné z použitých metod aktivace plazmou, která byla implementována do procesu výroby polymerních dílů v ZP a kde je aktivně využívána do dnešního dne.

Snahou je pochopit detailně závislost pohledových vad na aktivaci povrchu. Tato práce je pouze prvním malým kamínkem do mozaiky, která by ve výsledku měla přinést obraz porozumění celé problematice z hlediska fyzikálních i chemických změn polymerních povrchů při jejich aktivaci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CAN, C., KO, T.-M., HIRAOKA, H.: *Polymer surface modification by plasma and photons*, Surface Science Reports 24 (2001).
- [2] ČECH V., *Plasma polymer films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Vysoké učení technické, Brno, 2001. ISBN 80-214-2038-3.
- [3] *Tenké vrstvy*, http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf (21.12. 2012).
- [4] ČERNOCH K. a kolektiv: *Plastikářská výroba ve Zlín Precision s.r.o.*, COP Zlín, 2011, ISBN 978-80-905002-4-2
- [5] ANTHONY J.: *Design of experiments for engineers and scientists*. Elevation Ltd. 2008.
- [6] YASUDA, H., MOROSOFF, N., BRANDT, E. S., REILLEY, C. N.. *J.Appl. Polym. Sci.*,1979, p.23, 1003, John Wiley and sons, Inc., New York.
- [7] KUROSAWA, S. et al. *Synthesis and Charakterization Of Plazma-polymerized Hexamethyldisiloxane Films. Thin Solid films*, 2006, vol. 506-507, p. 176-179. Dostupný z WWW: www.sciencedirect.com (6. 1. 2013)
- [8] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních sestav*. 4. vyd. Praha: VŠCHT, 2002. 192s. ISBN 80-7080-475-0.
- [9] *Přehled obrázků*. [online]. VŠCHT Praha. [Online cit. 2008-01-30]. Dostupný v WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/index.obrazky.html (6. 1. 2013)
- [10] DANĚK M.: *Radiační síťování - recept na zlepšení tribologických vlastností vstřikování polymerních dílů*, Dostupný z WWW: <http://www.plasticportal.cz/cs/radiacni-sitovani-recept-na-zlepseni-tribologickych-vlastnosti-vstrikovani-polymernich-dilu/c/300> (11.2.2013)
- [11] TOMKOVÁ E.: *Učební texty - Struktura povrchu. Fyzika povrchů*. Katedra elektroniky a vakuové fyziky. MFF UK Praha [Online]. 2002, Dostupný z WWW: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/Fyzika_povrchu/1_Struktura_povrchu.pdf (11.2.2013)
- [12] ZENKIEWICZ M.: *Methods For the Calculation Of Surface Free Energy Of Solids. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering (JAMME)* [Online]. 2007, vol.24, issue 1, [cit. 2010-4-8]. Dostupný z WWW: http://www.journalamme.org/papers_vol24_1/24116.pdf (11.2.2013) ISSN 1734-8412. (12.2.2013)

- [13] BIEDERMAN, H. *Plasma Polymer Films*, London: Imperial College, 2004. ISBN: 86094-467-1
- [14] HARRY, J. E. *Introduction to Plasma Technology*, WILEY-VCH Verlag and o. KGaA, 2010, ISBN: 978-3-527-32763-8
- [15] ROTH J. R., *Industrial Plasma Engineering - Volume 2 Applications to Nonthermal Plasma Processing*, Institute of Physics Publishing Bristol Philadelphia, 2001, ISBN: 0 7503 0545 2
- [16] *Flame Treatment – Adhesion Improvement for Plastics* [Online]. Dostupný z WWW: <http://www.aerogen.co.uk/new/products.php> (1.3.2013)
- [17] ŠVORČÍK V., KOLÁŘOVÁ K.: *Goniometrické stanovení povrchové smáčivosti materiálů – lab. úloha*. VŠCHT Praha [Online]. Dostupný z WWW: www.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labsvl-001/n1110431.pdf
- [18] KHAN, R.M., *Design of Experiment, in Problem Solving and Data Analysis using Minitab: A clear and easy guide to Six Sigma methodology*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, ISBN: 9781118307571
- [19] Ducháček V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006.. ISBN 80-7080-617-6.
- [20] KREIBICH, V.: *Teorie a technologie povrchových úprav*, ES ČVUT Praha 1999
- [21] ŘEHULKA, Z., *Konstrukce výlisků z plastů a forem pro zpracování plastů*. Brno, Sekurkon, 2008, 228 s. ISBN 978-80-86604-36-7.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVD	Fyzikální metoda depozice
CVD	Chemická metoda depozice
PECVD	Plasmaticky urychlená chemická metoda depozice
PE	Polyetylén
PC	Polykarbonát
ABS	Akrylnitril Butadien Styren
PBT	Polybutylen Tereftalát
PEI	Polyetherimid
PES	Polyethersulfon
PMMA	Polymethylmetakrylát
PVC	Polyvinylchlorid
HMDSO	Hexametyldisiloxan
V	Volt – jednotka elektrického napětí
A	Ampér – jednotka elektrického proudu
W	Watt – jednotka výkonu
°C	stupeň Celsia – jednotka teploty
Pa	Pascal – jednotka tlaku
kHz	kilo Herz – jednotka frekvence
s	sekunda – jednotka času
mm	milimetr – jednotka vzdálenosti
nm	nanometr – jednotka vzdálenosti
LOI	kyslíkový index
hod	hodina – jednotka času
rpm	otáčky za minutu
mJ/m ²	mili Joul na metr čtvereční – jednotka povrchové energie dle OWRK

OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble metoda pro měření povrchového napětí
γ	gama – mezifázové (povrchové) napětí
DOE	statisticky plánovaný experiment
DP	Diplomová práce
UTB	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Depozice vrstvy PVD metodou z pevného terče a CVD metodou z plynu.....	20
Obr. 2: Příklad dvoukomponentního vstřikování	21
Obr. 3: Termotisk plastových karet.	22
Obr. 4: Příklad galvanicky pokoveného polymerního dílu z elektrolytické lázně.....	24
Obr. 5: Příklad žárové metalizace plastového potrubí.....	24
Obr. 6: Hliník nasazený na wolframové spirále	27
Obr. 7: Část polymerního řetězce HMDSO.....	28
Obr. 8: Schéma procesu při plazmapolymerizaci HMDSO.....	29
Obr. 9: Příklad profílů hořáků pro různé typy povrchů.	33
Obr. 10: Klimakomora pro simulaci vlivů prostředí.....	34
Obr. 11: Roztírání kapaliny ve fázovém rozhraní pevná látka a vzduch.....	42
Obr. 12: Znárodnění smáčení povrchu a) smáčivý povrch, b) nesmáčivý povrch.....	43
Obr. 13: Sestava pro přímé měření kontaktního úhlu	44
Obr. 14: Měření kontaktního úhlu na nakloněné desce.	44
Obr. 15: Měření kontaktního úhlu metodou vyvažování destičky.....	45
Obr. 16: Polymerní vzorek z Polyetherimidu Ultem	50
Obr. 17: Palsmový generátor Raantec G12 PDC.....	52
Obr. 18: Délka plazmatického plamene na vibrační trysce.	54
Obr. 19: Systém pro vyhodnocování povrchové energie SEE System.....	55
Obr. 20: Vizualizace měření kontaktního úhlu pomocí SEE Systém	56
Obr. 21: Grafické znázornění změny v čase aktivací vzorků Plazma Jetem	57
Obr. 22: Prototyp plasmového generátoru KAMEA	58
Obr. 23: Grafické znázornění změny v čase aktivací vzorků technologií KAMEA.....	61
Obr. 24: Experimentální sestava pro aplikaci palsmy AcXys	62
Obr. 25: Grafické znázornění změny v čase aktivací vzorků technologií AcXys	65
Obr. 26: Tryska propan-butanového hořáku pro aktivaci vzorků.....	66
Obr. 27: Rozdělení plamene při hoření v trysce	68
Obr. 28: Grafické znázornění změny v čase aktivací vzorků plamenem.....	69
Obr. 29: Grafické porovnání výsledků při aktivaci vzorků plamenem.....	70
Obr. 30: Spálený polymerní povrch na vzorku 3a	71

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Doporučené parametry PEI pro vstřikování	49
Tabulka 2. Nastavené parametry vstřikovacího stroje při přípravě vzorků	50
Tabulka 3. Naměřené hodnoty referenčních vzorků.....	51
Tabulka 4. Nastavení parametrů pro aplikaci Plazma Jet.....	53
Tabulka 5. Naměřené hodnoty aktivace pomocí PlazmaJet	56
Tabulka 6. Nastavení parametrů plasmového generátoru KAMEA	59
Tabulka 7. Naměřené hodnoty aktivace pomocí generátoru KAMEA.....	60
Tabulka 8. Nastavení parametrů atmosferického generátoru AcXys	63
Tabulka 9. Naměřené hodnoty aktivace pomocí atmosférického generátoru AcXys.....	64
Tabulka 10. Nastavení parametrů pro aktivaci plamenem	67
Tabulka 11. Naměřené hodnoty aktivace plamenem.....	69
Tabulka 12. Procentuální výskyt mlžin u dílů před a po zavedení aktivace plazmou.....	74