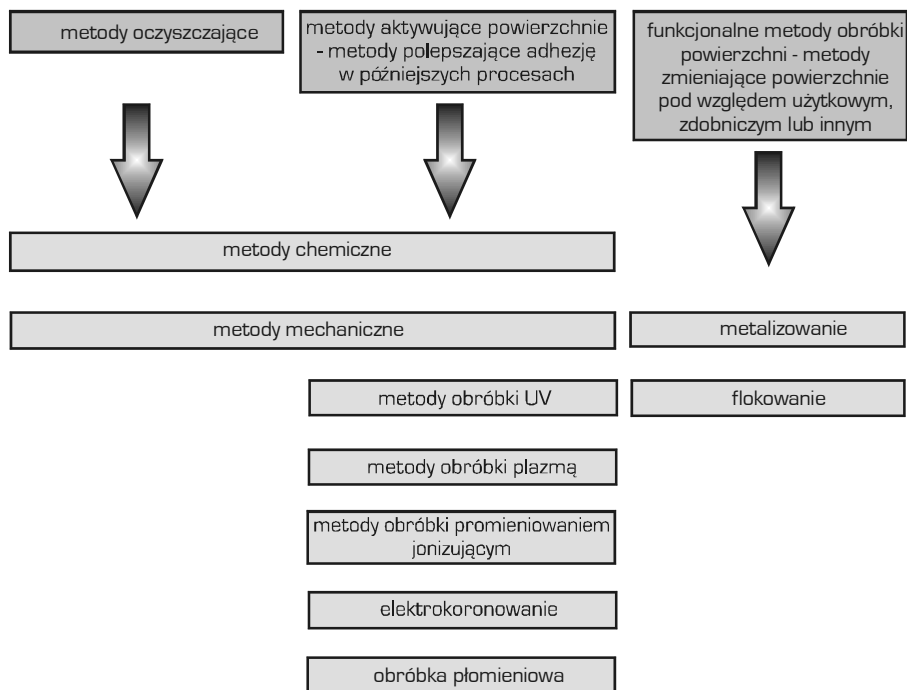


7. Struktura i własności materiałów polimerowych obrabianych powierzchniowo oraz pokryć polimerowych

7.1. Ogólna charakterystyka obróbki powierzchniowej materiałów polimerowych i pokryć polimerowych

Wymagania dotyczące jakości powierzchni stanowią jeden z istotnych czynników doboru procesów technologicznych dotyczących elementów konstrukcyjnych. Zagadnienia te obejmują m.in. gładkość lub teksturę i chropowatość powierzchni, kształtowanie w kolorze oraz wtlaczanie pokryć. Może to dotyczyć także przezroczystości powierzchni, refleksyjności lub absorpcyjności promieniowania świetlnego, ciepła lub fal dźwiękowych przez nią oraz zdolności wchłaniania lub nie cieczy lub powietrza, odporności na zużycie oraz adhezji i możliwości naśladowania innych materiałów, np. skóry lub szkła. **Obróbka powierzchni materiałów polimerowych** ma również aspekty estetyczne [910]. Znaczenie zagadnień powierzchniowych w obszarze materiałów polimerowych jest szerokie. Z jednej strony dotyczy to **kształtowania struktury i własności powierzchni** materiałów polimerowych, zaś z drugiej **strony pokryć polimerowych** nanoszonych różnymi technologiami na różnych innych materiałach, w tym np. na stopach metali, ale także na materiałach tekstylnych. Z pewnością do metod oddziaływania na powierzchnie materiałów polimerowych można zaliczyć również wytwarzanie licznych grup materiałów kompozytowych warstwowych, w tym laminatów z materiałów polimerowych i polimerowych materiałów warstwowych, w których powodem zastosowania tych technologii są właśnie przyczyny związane z zapewnieniem szczególnych wymagań dotyczących własności użytkowych powierzchni [8,13,911].

Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów polimerowych może być związane z pokrywaniem powierzchni materiałów polimerowych innymi materiałami oraz z obróbką ich powierzchni. Uzyskanie prawidłowych własności tych materiałów jest uwarunkowane odpowiednim przygotowaniem powierzchni, w celu zapewnienia fizykochemicznych warunków przyczepności, bardzo często wyłącznie adhezji między powierzchnią materiału polimerowego a nanoszonymi na nią pokryciami. Najogólniej obróbka powierzchniowa materiałów polimerowych obejmuje procesy czyszczące, zwiększające przyczepność, najczęściej adhezję i modyfikujące powierzchnię pod względem funkcjonalnym. W wielu przypadkach wymienione procesy łączą te funkcje. Klasyfikację metod obróbki powierzchniowej materiałów polimerowych podano na rysunku 192.



Rysunek 192. Klasyfikacja metod obróbki powierzchni materiałów polimerowych (według G. Wróbla)

Wśród celów obróbki powierzchniowej materiałów polimerowych można wyróżnić poprawę przyczepności, twardości, własności trybologicznych, w tym odporności na zarysowanie, na działanie ośrodków chemicznych i promieniowania nadfioletowego UV, a przede wszystkim poprawę zwilżalności i własności adhezyjnych, następującą podczas uprzedniej **obróbki wstępnej**, wskutek [912]:

- usuwania wad powierzchniowych lub zanieczyszczeń powstałych w trakcie procesu wytwórczego albo w wyniku oddziaływania otoczenia oraz składników dodatkowych segregujących na powierzchni,
- rozwinięcia rzeczywistej powierzchni materiału,
- zwiększenia swobodnej energii powierzchniowej, aby różnica w stosunku do nanoszonych powłok powierzchniowych wynosiła nie mniej niż 10 mJ/m^2 .

Do technologii obróbki powierzchni materiałów polimerowych zalicza się m.in. drukowanie, klejenie, laminowanie, zdobienie i metalizowanie. Najogólniej technologie obróbki powierzchni materiałów polimerowych można podzielić na chemiczne i fizyczne, a wśród nich

także mechaniczne, tylko w celu kształtowania cech geometrycznych powierzchni materiału, które można wyróżnić jako trzecią ogólną grupę technologii obróbki powierzchni. Nierzadko konieczna jest bowiem wstępna obróbka wielkogabarytowych powierzchni materiałów polimerowych przez **szlifowanie** lub **piaskowanie**, w celu usunięcia nierówności lub porowatości, a także **polerowanie** w celu usunięcia rąbka prasowniczego lub nadlewu albo dla poprawy gładkości powierzchni elementów kształtowanych metodą obróbki skrawaniem, a przy zastosowaniu granulatów antystatycznych i środków polerujących dla zmniejszenia udziału kurzu, co z kolei wymaga usunięcia z powierzchni pozostałości środków zmniejszających przyczepność przez **mycie** w kąpielach lub w parach rozpuszczalników, także **z udziałem ultradźwięków**, a także przez **nadmuch zdejonizowanego powietrza** usuwającego kurz osadzony na powierzchni w wyniku oddziaływań elektrostatycznych.

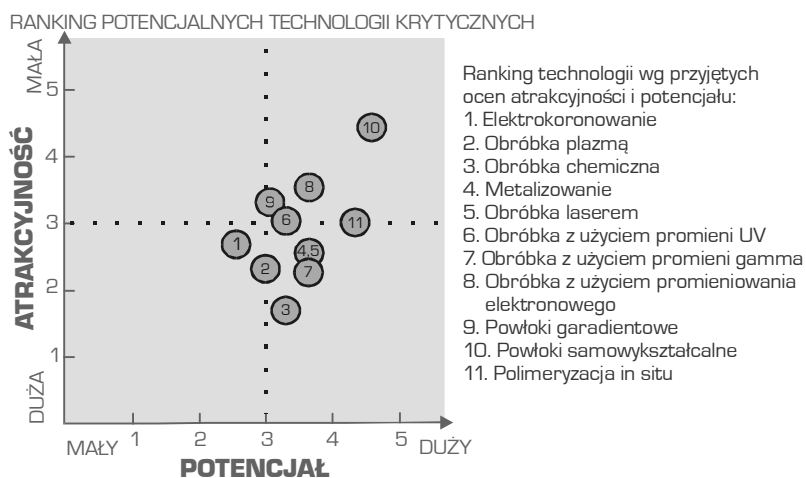
Metody chemiczne polegają głównie na zanurzeniu obrabianego powierzchniowo materiałów polimerowych w cieczach silnie utleniających. Przykładowo, trudno zwilżalne powierzchnie niepolarnych poliolefin (np. polietylenu lub polipropylenu), politetrafluoroetyleny lub poliacetali wymagają uprzedniej obróbki chemicznej, zarówno przed klejeniem, jak i przed lakierowaniem, drukowaniem lub metalizowaniem, polegającym np. na **oddziaływaniu odczynnikami chemicznymi** na powierzchnię materiałów polimerowych, np. na utlenianiu kwasami. Znaczenie metod chemicznych stale maleje, gdyż są one wypierane przez metody fizyczne, głównie ze względu na korozyjne oddziaływanie na urządzenia, duże zużycie wody, duże zanieczyszczanie środowiska, małą wydajność i wysokie koszty procesów.

Metody fizyczne obróbki powierzchni materiałów polimerowych mogą być płomieniowe, elektronowe, promieniami gamma, światłem laserowym, jonami różnych pierwiastków, a także mogą polegać na wykorzystaniu plazmy niskotemperaturowej.

Funkcje ochronne lub dekoracyjne spełnia **lakierowanie** powierzchni materiałów polimerowych. W przypadku elementów konstrukcyjnych poprawie ulega twardość powierzchni i jej odporność na zarysowanie. Wiele elementów odpowiada wówczas wymaganiom optycznym, odporności na działanie światła oraz odporności korozyjnej. Pigmentowany sadzą czarny lakier filtrujący promieniowanie nadfioletowe ekranuje poliolefiny przed rozkładem fotochemicznym. Lakiery przewodzące, napelniane proszkami Ag, Ni, Cu, służą do ekranowania emisji wielkich częstotliwości urządzeń elektronicznych, natomiast lakiery przewodzące i ponadto odporne na ścieranie zapewniają elektrostatyczność. Przezroczyste lakiery odporne na ścieranie stosowane są do pokrywania poliwęglanów oraz polimetakrylanu metylu [913].

Materiały polimerowe, np. folie, są często **zadrukowywane** i **dekorowane** na maszynach drukarskich rotacyjnych lub arkuszowych metodami druku wypukłego lub wklęsłego, sito-wego, termodyfuzyjnego w przypadku poliolefin i poliacetali, metodami Therimage, Form-print, Ornatherm lub natrysku barwnego, a także drukowania stemplowego, w zależności od rodzaju materiału polimerowego oraz stosowanej technologii wytwarzanych z niego produktów i wymogów odnoszących się do jakości nadruku [913]. **Wcieranie** w materiały polimerowe środków antystatycznych zapobiega osadzaniu się kurzu, oleju silikonowego poprawia połysk i odporność na zarysowanie, natomiast środków bakteriobójczych poprawia własności higieniczne [913].

W ramach badań foresightowych metodą delficką [20] zebrano liczne opinie ekspertów wskazujące na najbardziej perspektywiczne technologie obróbki powierzchniowej materiałów polimerowych (rys. 193). Wśród najczęściej rozpatrywanych technologii występują: metalizowanie, elektrokoronowanie, obróbka plazmą powierzchni polimerów, obróbka laserem powierzchni polimerów, obróbka powierzchni polimerów z użyciem promieni nadfioletowych UV, obróbka powierzchni polimerów z użyciem promieni gamma, obróbka powierzchni polimerów z użyciem promieniowania elektronowego, utworzenie na powierzchni polimerów powłok gradientowych, utworzenie na powierzchni polimerów powłok samowykształcalnych, polimeryzacja in situ. W niniejszym rozdziale przedstawiono najważniejsze z wymienionych technologii i ich skutki dla struktury i własności powierzchni obrabianych materiałów polimerowych.



Rysunek 193. Analiza wzajemnych zależności wybranych technologii obróbki powierzchniowej materiałów polimerowych ze względu na ich potencjał i atrakcyjność [20]

7.2. Technologie mechanicznej, chemicznej i płomieniowej obróbki powierzchni materiałów polimerowych

W niniejszym rozdziale omówiono technologie mechanicznej, chemicznej i płomieniowej obróbki powierzchni materiałów polimerowych. Trudno właściwie znaleźć wspólne cechy tych technologii. Metody mechaniczne uznaje się za efektywne w większości procesów przygotowawczych. Metody chemiczne z reguły są choćby pośrednio związane z negatywnym oddziaływaniem na środowisko, a wydajność tych procesów jest zwykle mała, wobec czego niektóre z nich nie mają większego znaczenia technicznego. Obróbka płomieniowa, jak pozostałe technologie, wpływa na poprawę jakości połączeń adhezyjnych.

Technologie **mechanicznej obróbki powierzchni** materiałów polimerowych należą do najstarszych i najprostszych sposobów oczyszczenia i obróbki warstwy wierzchniej [912,914], a należą do nich także metody obróbki ścierniej, piaskowania, ściernia na sucho bądź na mokro [915]. O wyborze właściwej metody decydują nie tylko względy technologiczne, lecz również koszty. Obróbka powierzchni materiałów polimerowych jest najczęściej operacją przygotowawczą do procesów: drukowania, klejenia, laminowania, zdobienia i metalizowania. Stosowana jest powszechnie nie tylko w przemyśle opakowań, ale również np. w przemyśle samochodowym i sprzętu gospodarstwa domowego. Zastosowane metody obróbki mechanicznej służą poprawie adhezji m.in. w połączeniach klejowych i przyczepności powłok, poprzez rozwinięcie powierzchni oraz zmianę jej geometrii, w wyniku trzech odrębnych mechanizmów, przez:

- usunięcie istniejącej warstwy wierzchniej, która nie ulega połączeniu z powłoką, klejem lub inną substancją, która ma być naniesiona na powierzchnię,
- zmianę geometrii powierzchni w celu umożliwienia połączenia się z powierzchnią materiału powłoki lub kleju,
- rozwinięcie powierzchni w celu zwiększenia pola powierzchni kontaktowej materiału oraz powłoki lub kleju.

W wyniku zastosowania metod mechanicznych obróbki powierzchni ponadto może dojść do powstawania wiązań chemicznych w warstwie wierzchniej, chociaż możliwe jest również zerwanie istniejących wiązań chemicznych, co sprzyja powstawaniu wolnych rodników, które mogą wchodzić w reakcje z materiałami powłok.

Metody mechaniczne są często rekomendowane jako poprzedzające właściwą obróbką warstwy wierzchniej materiałów polimerowych o dużej swobodnej energii powierzchniowej,

a wśród nich dla większości materiałów termoutwardzalnych, polimetakrylanów, polistyrenu, poliwęglanu, kopolimeru ABS, polichlorku winylu i polioksyfenylenu. Swobodna energia powierzchniowa prawie wszystkich tworzyw, zawiera się w przedziale 20-50 mJ/m² (tabl. 42) [916]. Ze względu na różnice w jej wartościach, warunki procesów obróbki powierzchni poszczególnych materiałów polimerowych są na ogół zróżnicowane. To zróżnicowanie wynika również z dalszych zastosowań materiału polimerowego i związanego z tym procesu technologicznego.

W przypadku materiałów polimerowych o niskiej energii powierzchniowej zmiany topologii powierzchni nie mają tak znaczącego wpływu, jak zmiany powierzchni spowodowane metodami chemicznymi obróbki powierzchni. Ze względu na niewystarczające efekty wynikające z powstających naprężeń mechanicznych na granicy materiał polimerowy–klej lub

Tablica 42. Swobodna energia powierzchniowa niektórych materiałów polimerowych [912]

Rodzaj materiału polimerowego	Swobodna energia powierzchniowa mJ/m ²
Polipropylen	29-31
Polietylen	30-31
Polistyren	38
Terpolimer akrylonitryl/butadien/styren	35-42
Poliamid	36
Poli(metakrylan metylu)	36
Poli(chlorek winylu)	39
Poli(chlorek winylu) plastyfikowany	33-38
Politetrafluoroetylen	19-20
Poli(fluorek winylidenu)	25
Poli(tereftalan etylenu)	41-44
Poli(tereftalan butylenu)	32
Poliwęglan	46
Poliimid	40
Poliacetal	36
Poli(tlenek fenylenu)	47
Polisulfon	41
Polieterosulfon	50
Poliarylosulfon	41
Żywice epoksydowe	34-36
Żywice poliestrowe	41-44

farba lub metal oraz z powodu niedokładnego wypełniania powierzchni przez nanoszone materiały, z powodu powstawania kieszeni powietrznych między nierównościami powierzchni, metody mechaniczne w tych przypadkach nie znajdują szerszego zastosowania [912,915].

Metody mechaniczne sprawdzają się natomiast w warunkach poligonowych, na przykład w przypadku wykonywania połączeń zgrzewanych między różnymi elementami z materiałów polimerowych.

Technologie **chemicznej obróbki powierzchni** materiałów polimerowych obejmują następujące metody:

- chemicznego przygotowania powierzchni,
- wykorzystujące primery,
- oczyszczania, wytrawiania i utleniania powierzchni.

Metody chemicznego przygotowania powierzchni [915], polegają na oczyszczeniu powierzchni w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych, zasadach, detergentach lub innych ciekłych związkach chemicznych. Woda służy do usuwania zanieczyszczeń technologicznych i pozostałych i jest najpowszechniej stosowana, ze względu na niskie koszty i brak obciążeń ekologicznych. Rozpuszczalniki organiczne skutecznie usuwają zanieczyszczenia silnie związane z powierzchnią materiału i z tego powodu są często wykorzystywane, chociaż generują większe koszty, a ich stosowanie jest także związane z większymi obciążeniami zdrowotnymi i ekologicznymi. Obie te metody, podobnie jak mycie w zasadach, detergentach, a także w kąpeli ultradźwiękowej są zaliczane do chemicznie pasywnej obróbki powierzchni, umożliwiającej usuwanie zanieczyszczeń, takich jak brud, olej, środki antyadhezyjne do form, wilgoć, tłuszcz, ślady po palcach, oraz inne obce substancje, jednak bez jakichkolwiek chemicznych reakcji z materiałem podłoża. Ponieważ stosowane środki myjące nie są toksyczne i palne, są bezpieczne dla ludzi i środowiska, oraz mają być tanie, trudne do spełnienia są wysokie wymagania dotyczące efektywności procesu, a niekiedy okazuje się to niemożliwe.

Metody wykorzystujące primery [915] czyli substancje chemiczne nanoszone cienką warstwą, zwiększającą swobodną energię powierzchniową lecz dopiero po odparowaniu rozpuszczalnika, co umożliwi poprawę własności adhezyjnych. Primery najczęściej bazują na chlorowanych poliolefinach, stosowanych w przemyśle samochodowym dla zwiększania adhezji lakierów do poliolefin, coraz częściej dodawanych bezpośrednio jako składnik farb i lakierów [912]. Do przygotowywania powierzchni poliolefin może być stosowany imid polietylenu [915], do powierzchni poliamidów, poliestrów i gum z kolei żywica formaldehydowo-

rezorcynolowa, a do innych materiałów także izocyjaniany, związki poliuretanowe, akrylowe, nitrocelulozowe i żywice naturalne [912]. Związki chemiczne primerów wytwarzają warstwę pośrednią na powierzchni obrabianego materiału polimerowego, chociaż w istocie nie zmieniają jakości tej powierzchni, umożliwiając jednak połączenie z materiałem polimerowym z jednej strony, oraz z materiałem powłoki lub klejem z przeciwnej. Największym obszarem zastosowań primerów są połączenia materiałów polimerowych z innymi materiałami polimerowymi. Odmienne, primery mogą być także stosowane dla zabezpieczenia powierzchni przed łączeniem z innymi materiałami, np. po całkowitym zakończeniu pokrywania powierzchni, po procesach wyładowań koronowych, bądź obróbce płomieniowej, a także powłok utwardzanych z wykorzystaniem promieniowania nadfioletowego UV, nakłada się warstwę primeru, która chroni uprzednie zabezpieczenie powierzchni materiału polimerowego przed wpływem atmosfery i innych ośrodków.

Metody chemicznej obróbki powierzchni polegają na działaniu silnie utleniającej cieczy, powodującej oczyszczanie, częściowe wytrawianie (przede wszystkim fazy amorficznej znajdującej się na powierzchni materiałów polimerowych) i utlenianie powierzchni. Obróbka na mokro [912] jest związana z zanurzaniem obrabianego elementu w jednej z następujących cieczy: roztworach dichromianu sodu lub manganianu potasu w rozcieńczonym kwasie siarkowym, stężonych roztworach chlorowodoru, bromowodoru, fluorowodoru lub jodowodoru oraz rozpuszczalnikach organicznych. Może być także stosowane natryskiwanie jednej z tych cieczy na obrabiany element [917]. Omówione metody wywierają niekorzystny wpływ w związku z korozją naprężeniową albo plastyfikacją powierzchni materiałów polimerowych [918]. Ponieważ obróbka ta wymaga płukania obrabianych elementów w wodzie, a to z kolei negatywnie oddziałuje na środowisko i mała jest ich wydajność, procesy te nie mają większego znaczenia technicznego. Alternatywnym rozwiązaniem jest natomiast bezpośrednio wprowadzanie do materiałów polimerowych tzw. promotorów adhezji, które zwiększają liczbę międzyfazowych wiązań chemicznych wpływających na zwiększenie wytrzymałości połączenia materiału polimerowego z powłoką lub innymi nanoszonymi materiałami polimerowymi [919,920].

Metoda płomieniowa również wywołuje reakcje chemiczne na powierzchni obrabianych materiałów polimerowych, gdyż proces ten polega na [921]:

- usuwaniu zanieczyszczeń powierzchniowych,
- utlenianiu warstwy wierzchniej,

- powstawaniu grup polarnych w warstwie wierzchniej,
- wzroście liczby makrocząsteczek,

w trakcie oddziaływania na obrabiany materiał polimerowy przez 0,5-3 s utleniającym płomieniem spalanej mieszanki gazowo-powietrznej o względnym współczynniku udziału powietrza (0,96-0,97) w temperaturze 1100-2800°C powstającym w odległości 5-15 mm między wierzchołkiem płomienia a obrabianą powierzchnią. Paliwem jest gaz ziemny, propan, butan, a utleniaczem tlen znajdujący się w powietrzu. Rozróżnia się spalanie laminarne, które jest zalecane do utrzymania w czasie obróbki, i turbulენტne.

Obróbka płomieniowa powoduje korzystne zmiany struktury molekularnej powierzchni obrabianych materiałów polimerowych, w wyniku czego następuje zwiększenie energii powierzchniowej i zwilżalności, decydujących o jakości połączeń adhezyjnych [922]. Składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej zwiększa się ze zwiększeniem krotności obróbki powierzchni materiałów polimerowych, natomiast wytrzymałość połączeń adhezyjnych ulega zwiększeniu już podczas pierwszej obróbki. Obróbka płomieniowa zwykle poprzedza nanoszenie powłok lub drukowanie.

Płomieniowa obróbka powierzchni materiałów polimerowych jest wykorzystywana m.in. do poliamidu, poli(tereftalnu etylenu), a po raz pierwszy została wprowadzona do obróbki folii poliolefinowych

7.3. Obróbka powierzchni materiałów polimerowych z wykorzystaniem różnych rodzajów promieniowania

W szerokiej grupie metod obróbki powierzchni materiałów polimerowych wykorzystywane są różnego rodzaju promieniowania, w tym nadfioletowe UV, laserowe, elektronowe, oraz gamma. Oczywiście celem tych działań jest poprawa własności powierzchniowych, w tym głównie adhezyjnych obrabianych materiałów polimerowych, chociaż należy liczyć się z oddziaływaniem negatywnym, np. nadfioletowego UV na PET powoduje jego degradację, co wpływa na zmniejszenie własności mechanicznych obrabianego materiału.

Obróbka powierzchni promieniowaniem nadfioletowym UV [912,923,924] o długości fali 150-250 nm emitowanym przez lampy wyładowcze i wyładowania mikrofalowe w specjalnych generatorach, a także laserem, co omówiono odrębnie. Promieniowanie nadfioletowe UV w atmosferze tlenu lub ozonu, stosowane do obróbki poliolefin, powoduje utlenianie

powierzchni, zmniejszenie kąta zwilżania polipropylenu i znaczne zwiększenie wytrzymałości adhezyjnej polietylenu i polipropylenu [925]. Siły przyczepności dotyczą bowiem sił walenicyjnych wtórnych, dipolowych i dyspersyjnych, co decyduje o zróżnicowaniu materiałów polimerowych zarówno pod względem zwilżalności związanej z energią powierzchniową, jak i z budową chemiczną umożliwiającą powstawanie wymienionych sił, na co w przypadkach poprzednio podanych wpływ mają wymienione sposoby wstępnej obróbki powierzchni [913]. Promieniowanie nadfioletowe UV powoduje zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej folii polipropylenowej zorientowanej dwukierunkowo, natomiast powoduje degradację powierzchni PET.

Metody wykorzystujące promieniowanie laserowe do obróbki powierzchni materiałów polimerowych [912,926,927] wykorzystują generowanie efektów cieplnych, co powoduje stapianie mikroobszarów powierzchni o grubości kilku mikrometrów, zwiększenie chropowatości powierzchni, oraz usuwanie jej fragmentów, a jeżeli proces przebiega w obecności tlenu następuje także utlenianie na powierzchni. Metoda ta sprawdza się dla poliamidów, poliestrów i materiałów aramidowych lub dla poliolefin i PTFE, jeżeli zostaną do nich wprowadzone absorbery nadfioletu, ponieważ współczynnik absorpcji promieniowania laserowego przez powierzchnię materiału polimerowego decyduje o skuteczności tej technologii. Promieniowanie laserowe jest wykorzystywane do bardzo dokładnej obróbki małych powierzchni o złożonej postaci geometrycznej, np. w elektronice, lub w produkcji urządzeń medycznych, gdzie dodatkowo zapewniana jest ich sterylizacja. Promieniowanie laserowe wpływa na poprawę zwilżalności i wartości swobodnej energii powierzchniowej przez implementację polarnych grup funkcyjnych, głównie w procesie utleniania, stopień usieciowania polimeru oraz rodzaj struktury geometrycznej powierzchni, bez zmiany własności rdzenia. W przypadku obróbki poliwęglanów, politetraftalanu etylu lub polistyrenu wymagane jest stosowanie długości fali promieniowania laserowego mniejszej od 308 nm, co zapewnia laser ekscymeryowy ArF. W przypadku zastosowania energii promieniowania odpowiednio mniejszej lub większej od progu ablacji wymienionych materiałów polimerowych, zapewniona jest poprawa własności hydrofilowych lub hydrofobowych, czemu towarzyszy zwiększenie chropowatości [912,926].

Promieniowanie jonizacyjne od wielu lat jest wykorzystywane do kształtowania niektórych własności materiałów polimerowych, głównie w ich całej objętości [928], jednak niezadko również w celu kształtowania własności ich powierzchni [929]. Obejmuje ono m.in.

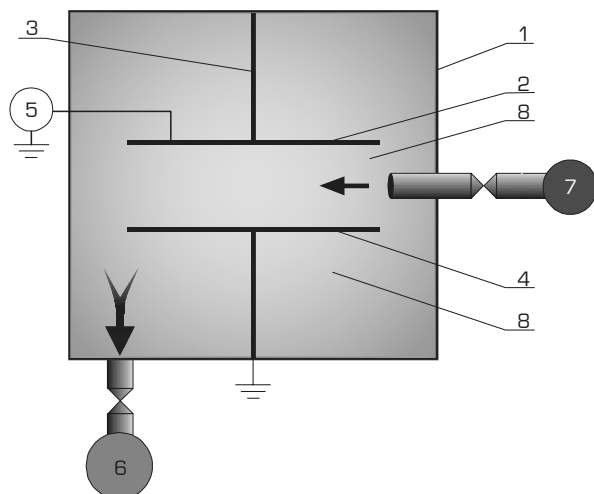
sieciowanie polietylenu (rury, taśmy, folie), zmianę własności izolacji polimerowych kabli elektroenergetycznych, sterylizowanie strzykawk jednorazowych z polipropylenu, degradację politetrafluoroetylenu, poprawę własności opon samochodowych z kauczuku, przy użyciu promieniowania γ lampy kobaltowej Co^{60} oraz promieniowania elektronowego [912,929]. Ważnym czynnikiem stymulującym rozwój zastosowań tych technologii jest ciągły postęp w konstrukcji akceleratorów, w tym niskoenergetycznych o energii elektronów niższej od 100 keV, produkowanych seryjnie [929].

Obróbka powierzchniowa promieniowaniem elektronowym [930-932] wykorzystuje źródła promieniowania elektronowego, jakim są akceleratory elektronów oraz izotopowe źródła promieniowania gamma, jako źródła promieniowania jonizującego. Podstawowymi parametrami akceleratorów jest moc 5-300 kWh i energia kinetyczna elektronów 50-300 keV dla akceleratorów niskoenergetycznych, 0,3-2 MeV dla średnioenergetycznych oraz 2-15 MeV dla wysokoenergetycznych, od czego zależy zwiększenie głębokości wnikania elektronów w obrabiany materiał oraz wydajność procesu. Przekazywanie energii elektronów, wnikających w materiał polimerowy, głównie elektronom znajdującym się na zewnętrznych orbitalach elektronowych, powoduje powstanie w obrabianym materiale jonów dodatnich i wolnych elektronów lub powstanie wzbudzonych atomów, które to stany zmieniają strukturę materiału polimerowego, poprzez syntezę, sieciowanie i degradację. Podczas napromieniania materiału polimerowego w powietrzu zachodzi utlenianie jego warstwy wierzchniej, co wpływa na zwiększenie zwilżalności i wzrost swobodnej energii powierzchniowej, także na granicy faz obrabianego materiału, a tym samym na poprawę własności adhezyjnych obrabianego materiału. Ma to istotne znaczenie przy wytwarzaniu blend trudnomieszalnych materiałów polimerowych, zwiększaniu adhezji pomiędzy napelniaczem a materiałem osnowy polimerowej, szepianiu monomerów z podłożem polimerowym, a także do utwardzania powłok ochronnych, farb, lakierów i klejów. Promieniowanie elektronowe można przeprowadzać również w atmosferze reaktywnych gazów, m.in. takich jak O_2 lub NH_3 , w celu wytworzenia polarnych grup funkcyjnych w warstwie wierzchniej modyfikowanego materiału.

Obróbka powierzchniowa promieniowaniem gamma γ [912] zazwyczaj w atmosferze powietrza o długości fali ok. 0,01 nm zapewnia penetrację warstwy wierzchniej na znaczną głębokość, nawet do kilku milimetrów. Źródłem promieniowania są wzbudzone jądra wybranych pierwiastków, głównie kobaltu lub w mniejszym stopniu cezu. Podczas ekspozycji materiału polimerowego następuje utlenianie, degradacja oraz sieciowanie.

7.4. Ogólna charakterystyka obróbki powierzchni materiałów polimerowych związanej z oddziaływaniem plazmy niskotemperaturowej

Wśród metod fizycznych obróbki powierzchni materiałów polimerowych zasadnicze znaczenie mają metody wykorzystujące plazmę. Plazma jest częściowo zjonizowanym gazem, stanowiącym mieszaninę jonów, elektronów, neutronów, protonów, fotonów, wolnych rodników, metastabilnych form wzbudzonych atomów tego gazu oraz atomów i fragmentów cząsteczek elektrycznie obojętnych. Plazma wysokotemperaturowa, czyli równowagowa, jest stosowana w technologiach cięcia i spawania metali i ich stopów. Plazma niskotemperaturowa, czyli nierównowagowa, może być z kolei stosowana w obróbce powierzchni materiałów polimerowych [933] i jest generowana pod ciśnieniem atmosferycznym lub obniżonym, najczęściej do 0,1-1,0 hPa. W plazmie niskotemperaturowej temperatura T_e cząstek lekkich, czyli elektronów jest znacznie wyższa od temperatury T_h cząstek ciężkich, czyli neutronów, protonów, metastabilnych form wzbudzonych atomów tego gazu oraz atomów i fragmentów cząsteczek elektrycznie obojętnych. Energia elektronów w plazmie niskotemperaturowej stosowanej w obróbce powierzchni materiałów polimerowych najczęściej wynosi kilka do kilkunastu eV (1 eV odpowiada 11600 K) [934,935]. Plazma niskotemperaturowa powstaje w wyniku wyładowań elektrycznych między elektrodami w komorze próżniowej (rys. 194), lub



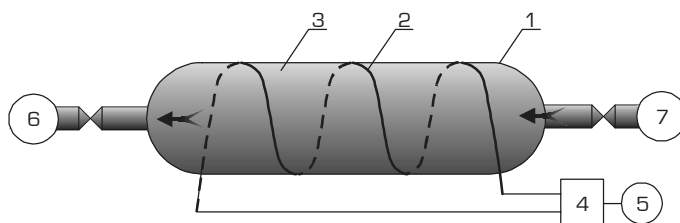
Rysunek 194. Schemat układu z elektrodami znajdującymi się w komorze wyładowczej [912];
 1 – obudowa komory wyładowczej, 2 – elektroda wyładowcza, 3 – wspornik izolacyjny
 elektrody wyładowczej, 4 – elektroda uziemiona, 5 – generator wysokiego napięcia,
 6 – pompy próżniowe, 7 – źródło gazu, 8 – obszar powstawania plazmy

pod wpływem szybkozmiennego pola generowanego przez uzwojenie elektryczne na zewnętrznych ścianach komory wyładowczej (rys. 195) [912].

Urządzenia służące wytwarzaniu plazmy można podzielić ze względu na zasilane napięciem:

- stałym, o niewielkim znaczeniu praktycznym,
- zmiennym o średniej częstotliwości (od kilku do kilkudziesięciu kHz), powszechnie stosowane w aktywatorach o dużej wydajności,
- zmiennym o częstotliwości radiowej (najczęściej: 13,56 lub 27,12 MHz), zapewniające jednorodność wyładowań niezupełnych,
- zmiennym o częstotliwości mikrofalowej (stosowany zakres: od 0,3 do 10 GHz, najczęściej 2,45 GHz), generujące plazmę w zakresie niskich ciśnień oraz większych od ciśnienia atmosferycznego.

Aktywacja w plazmie niskociśnieniowej jest efektywna i trwała, zwłaszcza dla termo- i duroplastów, w temperaturze 60-100°C w reaktorach z niskim ciśnieniem tlenu, azotu, fluoru lub gazów szlachetnych pod działaniem napięcia o wielkiej częstotliwości, co powoduje wybijanie atomów i aktywowanie powierzchni naładowanymi i przyspieszonymi anionami, elektronami i atomami gazu w plazmie przy jednoczesnym promieniowaniu nadfioletowym. Monomery polimeryzują w takich warunkach, tworząc cienką zewnętrzną powłokę poli-merową [913]. Zastosowanie zimnej plazmy wydaje się być najbardziej uniwersalną techniką obróbki powierzchni polimerów, a ostatnio obserwuje się jej gwałtowny rozwój, co jest spowodowane tym, iż techniki plazmowe są szybkie i proekologiczne [936]. Do zalet obróbki powierzchni materiałów polimerowych związanej z oddziaływaniem plazmy niskotemperaturowej należy równomierność obróbki całej powierzchni elementów o złożonych kształtach



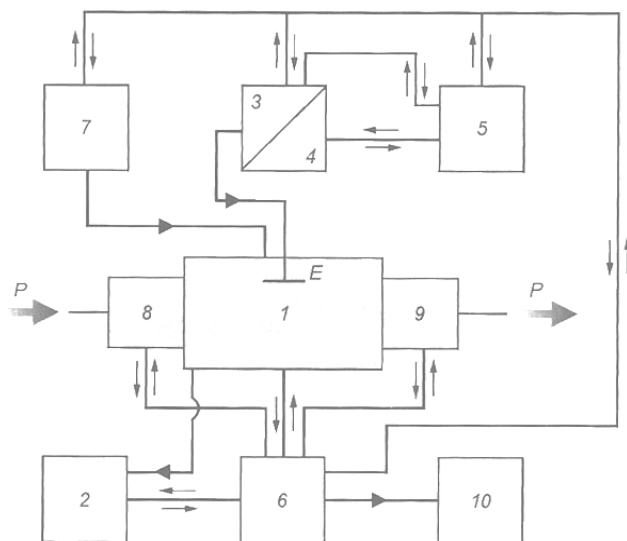
Rysunek 195. Schemat bezelektrodowego układu wyładowczego [912]; 1 – ścianka komory wyładowczej, 2 – uzwojenie elektryczne spełniające rolę układu elektrod, 3 – obszar powstawania plazmy, 4 – układ dopasowujący, 5 – generator, 6 – pompy próżniowe, 7 – źródło gazu

i wykonanych z różnych materiałów polimerowych. Proces nie oddziałuje szkodliwie na środowisko, a kształtowanie cech warstwy wierzchniej jest zależne od odpowiedniego doboru warunków procesu, w tym od czasu oddziaływania plazmy na materiał polimerowy, wielkości obrabianego elementu, ciśnienia i temperatury panującej w komorze wyladowczej, energii jednostkowej, rodzaju gazu i natężenia jego przepływu, napięcia elektrycznego i częstotliwości wyladowań niezupełnych oraz temperatury obrabianego materiału [912,926].

Ze względu na ciśnienie gazu, w którym generowana jest plazma, wyróżnia się dwie metody obróbki powierzchni materiałów polimerowych z użyciem plazmy generowanej:

- pod ciśnieniem atmosferycznym,
- pod obniżonym ciśnieniem.

Metody obróbki powierzchni materiałów polimerowych z wykorzystaniem plazmy generowanej pod obniżonym ciśnieniem wymagają stosowania urządzeń bardziej kosztownych (gdyż zawierają szczelne komory wyladowcze oraz pompy i układy próżniowe) (rys. 196), niż te w których stosuje się ciśnienie atmosferyczne i z tego powodu są relatywnie rzadko stosowane w przemyśle.



Rysunek 196. Schemat blokowy urządzenia stosowanego do modyfikowania WW tworzyw; 1 – komora wyladowcza, 2 – układ wytwarzający obniżone ciśnienie, 3 – generator zasilający elektrody wyladowcze, 4 – układ dopasowujący impedancję, 5 – układ sterowania mocą, 6 – układ automatycznej kontroli i sterowania, 7 – zbiornik gazu, 8 – zespół zasilający, 9 – zespół wyladowczy, 10 – monitor i drukarka, E – elektroda wyladowcza, P – strumień materiału modyfikowanego [912,937]

Wadą tej grupy metod jest też ich mała wydajność. Zapewniają one jednak dużą jednorodność własności powierzchni obrabianego materiału, jak również mogą być wykorzystywane do obróbki cienkich folii polimerowych. Metody obróbki powierzchni materiałów polimerowych z wykorzystaniem plazmy generowanej pod ciśnieniem atmosferycznym są bardziej wydajne, jako procesy ciągłe oraz znacznie tańsze. Większa niejednorodność własności warstwy wierzchniej, jak i możliwość uszkodzenia obrabianego materiału polimerowego stanowią wady tego procesu. Dotyczy to m.in. najpopularniejszej z tych metod stosowanych w skali przemysłowej, czyli metody wyładowań koronowych w powietrzu [938,939].

W wyniku obróbki materiałów polimerowych tą metodą następuje:

- oczyszczanie związane z usuwaniem zanieczyszczeń, głównie związków małocząsteczkowych, stanowiących pozostałości procesu produkcyjnego, składników dodatkowych materiału polimerowego migrujących do warstwy wierzchniej, a także mikrozanieczyszczeń osadzających się na powierzchni materiału podczas składowania, co wpływa na poprawę własności adhezyjnych,
- trawienie, powodujące rozwinięcie powierzchni materiału z usunięciem warstwy granicznej, czemu towarzyszy zwiększenie chropowatości, szczególnie ważne dla połączeń klejonych,
- zmiana składu chemicznego warstwy wierzchniej, a głównie jej utlenianie, związane z powstawaniem grup polarnych (np. OH, COOH, COO, C=O), a także nowych struktur chemicznych, m.in. ketonowych lub aldehydowych, co łącznie wpływa na zwiększenie zwilżalności materiału i poprawia własności adhezyjne i występuje m.in. podczas wytwarzania opakowań głównie drukowanych, klejonych, zdobionych i metalizowanych, kompozytów wzmacnianych włóknami polimerowymi, w celu zwiększenia adhezji między włóknem i osnową oraz elementów konstrukcyjnych malowanych lub lakierowanych, np. zderzaków samochodowych,
- szepianie na powierzchni materiału prekursorów, umożliwiających nanoszenie innych substancji, np. nienasyconych monomerów, tworzących warstwę adhezyjną lub ochronną tego materiału, a także odpowiednie podłoże do prowadzenia innych reakcji chemicznych,
- sieciowanie spowodowane bombardowaniem powierzchni materiału polimerowego fotonami i jonami, które niszczą wiązania H-C oraz C-C, w wyniku czego powstają nowe struktury chemiczne w dużo grubszej warstwie niż utleniona, silnie związanej z podłożem i o wyższej odporności cieplnej, w związku z ograniczeniem migracji składników dodatkowych z głębi na powierzchnię materiału, zmniejszeniem lub wyeliminowaniem rotacji cząsteczek

znajdujących się w warstwie wierzchniej, co zwiększa trwałość efektów obróbki powierzchni i wydłuża czas przydatności obrabianego materiału polimerowego do dalszych operacji technologicznych,

- polimeryzacja plazmowa, w wyniku której powstają na powierzchni materiału warstwy nowego polimeru o grubości od kilkudziesięciu nanometrów do kilku mikrometrów, najczęściej z monomeru w postaci gazowej, wprowadzanego w obszar wyładowań niezupełnych, w większości przypadków o zupełnie innej strukturze niż polimery otrzymywane metodami konwencjonalnymi, gdyż nie zawiera powtarzających się merów, jest bardzo rozgałęziony i silnie usieciowany, w wyniku czego jest nierozpuszczalny i stanowi barierą dla gazów i cieczy.

Metody obróbki materiałów polimerowych z wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej są szeroko stosowane m.in. w przemyśle: przetwórstwa materiałów polimerowych, opakowań, poligraficznym, elektronicznym, samochodowym i we włókiennictwie [938-941] i są przedmiotem intensywnych badań [942-947]. Materiały polimerowe obrabiane powierzchniowo z użyciem plazmy niskotemperaturowej mają szczególne znaczenie w:

- biomedycynie (immobilizacja enzymów i białek, materiały i narzędzia medyczne),
- elektronice (półprzewodniki amorficzne, izolacje, cienkie folie dielektryczne, membrany separacyjne w bateriach),
- włókiennictwie (tkaniny niepalne lub antyelektrostatyczne, tkaniny wodoodporne),
- optyce (powłoki antyrefleksyjne, soczewki kontaktowe, światłowody),
- technologiach chemicznych (membrany do odwróconej osmozy, membrany selektywne).

Jak również są stosowane na:

- opakowania produktów spożywczych oraz leków,
- konstrukcje różnych urządzeń, np. zderzaków samochodowych.

7.5. Metody obróbki powierzchni materiałów polimerowych związane z oddziaływaniem plazmy niskotemperaturowej pod ciśnieniem atmosferycznym

W grupie metod obróbki powierzchni materiałów polimerowych związanych z oddziaływaniem plazmy niskotemperaturowej pod ciśnieniem atmosferycznym wyróżnia się dwie możliwości wzajemnego usytuowania obrabianego materiału i źródła generowania plazmy [948]:

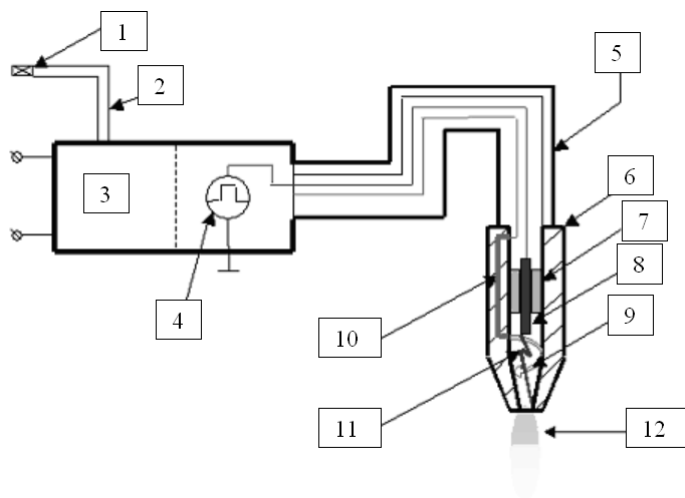
- obrabiany materiał jest usytuowany poza strefą generowania plazmy (j. ang.: *remote process*),
- obrabiany materiał jest usytuowany w strefie generowania plazmy.

Jeżeli obrabiany materiał polimerowy jest **usytuowany poza strefą generowania plazmy**, nie występuje przepływ prądu wyładowczego przez ten materiał. Prędkość przepływu gazu wyładowczego jest duża (10-100 m/s) i nieznaczna jest odległość obrabianego materiału od źródła plazmy (nie więcej niż 10 mm). Ponieważ nie występuje oddziaływanie wysokiego napięcia elektrycznego i brak jest oddziaływań cieplnych spowodowanych przepływem prądu wyładowczego, możliwa jest obróbka tą metodą cienkich folii polimerowych i innych materiałów wrażliwych na działanie wyładowań niezupełnych. Wydajność tego procesu jest mała, co powoduje praktyczne ograniczenia w stosowaniu tej metody. W metodzie obróbki powierzchni materiałów polimerowych, związanej z oddziaływaniem plazmy niskotemperaturowej pod ciśnieniem atmosferycznym z obrabianym materiałem usytuowanym poza strefą generowania plazmy, wysokie napięcie i gaz procesowy, którym może być także powietrze, są doprowadzane do zespołu elektrod wyładowczych przewodami giętkimi. Strumień gazu usuwa aktywne cząstki plazmy powstające podczas wyładowań niezupełnych i przez specjalnie ukształtowaną dyszę kieruje je na powierzchnię modyfikowanego materiału [912,926]. Coraz większe uznanie producentów różnych elementów z materiałów polimerowych zyskują urządzenia ręczne tego typu, a także montowane w uchwytach robotów. Schemat ideowy aktywatora stosowanego w tej metodzie przedstawiono na rysunku 197.

W zastosowaniach przemysłowych obrabiany materiał najczęściej jest **usytuowany w strefie generowania plazmy**, co w szczególności ma miejsce w przypadku **wyładowań koronowych w powietrzu**, szczególnie intensywnie występujących, gdy powierzchnie elektrod mają cylindryczny układ lub duże krzywizny (m.in. ostrza, cienkie druty) [949]. Nazwa „wyładowań koronowych w powietrzu” ma charakter historyczny, gdyż właściwie powinno się je określać jako „**wyładowania barierowe zachodzące w powietrzu**” [950], ponieważ przynajmniej jedna z elektrod aktywatora pokryta jest izolacją dielektryczną, która jest barierą ograniczającą wartość prądu wyładowczego i zwiększającą równomierność wyładowań. Podczas wyładowania koronowego, będącego specyficzną formą wyładowania jarzeniowego, prąd płynie w powietrzu lub w innym neutralnym płynie, z elektrody ulotowej podłączonej do wysokiego napięcia, a jonizacja ośrodka umożliwia ruch ładunków i wytwarzanie plazmy wokół elektrody, natomiast powstające jony unoszą ładunek elektryczny do obszaru niższego potencjału

otaczającego elektrodę zbiorczą lub rekombinują, tworząc ponownie neutralne atomy. Napięcie wynosi 15-30 kV, natomiast odległość między elektrodami a obrabianą powierzchnią jest zawarta między 1-2 mm [950]. Zwiększenie częstotliwości napięcia zasilającego elektrody, najkorzystniej do 15-40 kHz [912], wpływa na zwiększenie równomierności wyładowań koronowych oraz poprawia jakość obróbki powierzchni materiałów polimerowych.

Energia kinetyczna elektronów w przestrzeni międzyelektrodowej (od kilku do kilkunastu elektronowoltów), jest zwykle większa od energii wiązań chemicznych w łańcuchach polimerowych (np. energia wiązań C-C, C-H, C-N jest mniejsza od 5 eV), wobec czego elektrony uderzające w makrocząsteczki polimeru powodują dysocjację niektórych z tych wiązań chemicznych. Powstające wówczas rodniki uczestniczą w reakcjach chemicznych (głównie utleniania) w warstwie wierzchniej obrabianego materiału, reagując m.in. z tlenem, ozonem i grupami OH, w wyniku czego powstają związki polarne [912]. One właśnie decydują o zmianie własności powierzchni materiałów polimerowych i o zwiększeniu swobodnej energii powierzchniowej. W wyniku wyładowań koronowych w powietrzu powstaje tlen atomowy lub ozon, wchodzące w reakcje z obrabianym powierzchniowo materiałem polimerowym, co ma istotne znaczenie dla tworzenia się grup polarnych i degradacji powierzchni materiału polimerowego. Zwiększenie wilgotności względnej powietrza ułatwia powstawanie grup hydroksylowych,



Rysunek 197. Schemat ideowy urządzenie generujące plazmę poza strefą modyfikowania; 1 – przyłącze gazu, 2 – doprowadzenie gazu, 3 – blok zasilania energią elektryczną i gazem, 4 – generator napięcia zasilającego elektrody, 5 – osłona giętka, 6 – elektroda uziemiona, 7 – izolacja dielektryczna, 8 – elektroda wysokiego napięcia, 9 – wypływ gazu, 10 – doprowadzenie gazu, 11 – wyładowania niezupełne, 12 – strumień plazmy [937]

ponieważ cząsteczki wody zaadsorbowane na powierzchni obrabianego materiału, pod wpływem plazmy ulegają dysocjacji i reagują z obrabianym materiałem [951]. Ozon, towarzyszący wyładowaniom koronowym intensyfikuje procesy utleniania, ale jego stężenie w powietrzu nie może przekraczać $0,1 \text{ mg/m}^3$.

Podczas wyładowań koronowych ponad 80% energii elektrycznej zostaje zaabsorbowane przez endotermiczne reakcje, natomiast czas przebywania w strefie reakcji przez ok. 10 s, co wystarcza dla przebiegu tych reakcji chemicznych. W czasie wyładowania koronowego na powierzchni obrabianego materiału następuje:

- częściowe oczyszczenie i zmianę w strukturze geometrycznej powierzchni materiału polimerowego,
- rozrywanie wiązań chemicznych, czemu towarzyszy powstawanie rodników będących podstawą do tworzenia grup polarnych, np. ketonowych, karboksylowych, aldehydowych,
- degradacja i destrukcja warstwy wierzchniej,
- powstawanie m.in. oligomerów, które wpływają korzystnie na procesy zwilżania, ale zbyt duży ich udział prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości adhezyjnej przy ewentualnym wzroście energii powierzchniowej i lepszym zwilżaniu,
- sieciowanie.

Efektywność wyładowania koronowego jest uzależniona od:

- warunków procesu (jednostkowa energia aktywowana, prędkość przesuwu obrabianego elementu),
- własności aktywowanego materiału polimerowego (rodzaj polimeru, udział składników dodatkowych, udział fazy krystalicznej i amorficznej),
- warunków otoczenia (wilgotność, temperatura, udział ozonu),
- cechy konstrukcyjne aktywatora (grubość i rodzaj izolacji elektrod, kształt i wymiary elektrody wysokonapięciowej, liczba elektrod wysokonapięciowych).

Technologia wykorzystująca wyładowanie koronowe nie wymaga stosowania komór wyładowczych jak inne metody plazmowe, Jako proces ciągły, stosowana jest powszechnie do obróbki powierzchni folii i płyt polimerowych, przedmiotów o bardziej złożonych kształtach, a także rur, butelek, pojemników, bardzo często przed drukowaniem, zdobieniem, metalizowaniem, klejeniem, a także laminowaniem. Technologia ta charakteryzuje się bardzo dużą wydajnością, możliwością bezpośredniego stosowania w liniach produkcyjnych, dużą niezawodnością i prostą konstrukcją aktywatorów, oraz niskimi kosztami inwestycyjnymi

i eksploatacyjnymi. Podejmowane są próby zastosowania metody wyładowań koronowych w powietrzu do modyfikowania powierzchni włókien, tkanin i dzianin polimerowych, w zamian za konwencjonalne procesy chemicznego uszlachetniania tych materiałów, chociaż nie znalazła ona szerszego zastosowania w przemyśle. Ograniczeniem zastosowań tej metody w odniesieniu do polimerowych materiałów włókienniczych jest energochłonność procesu i konieczność stosowania specjalnych aktywatorów [912].

Migracja środków smarujących lub ślizgowych do warstwy wierzchniej oraz dyfuzja grup polarnych w głąb materiału decydują o zanikaniu z czasem efektów obróbki powierzchni z wykorzystaniem wyładowania koronowego, co wpływa na pogorszenie zwilżalności i własności adhezyjnych obrabianego materiału polimerowego. Zwykle nie następuje to jednak przed upływem co najmniej kilku dni [912].

W odróżnieniu od tradycyjnych wyładowań koronowych, w metodzie wyładowań barierowych w układach izolowanych elektrod w powietrzu, obie elektrody umieszczone we wspólnej płycie z materiału izolacyjnego, prąd wyładowczy elektrod zamyka się przez dwie warstwy tego materiału oddzielające elektrody od powietrza i przez powietrze, co powoduje, że generowana plazma pojawia się w obszarze leżącym bezpośrednio nad powierzchnią płyty izolacyjnej i nad tymi elektrodami. Podczas przemieszczania materiału polimerowego przez obszar wypełniony plazmą następuje obróbka jego powierzchni [912,926]. Wyładowania barierowe są przy tym znacznie bardziej równomierne niż koronowe i dlatego mogą być stosowane do obróbki cienkich folii polimerowych i innych materiałów wrażliwych na działanie plazmy niskotemperaturowej. Czas obróbki jest jednak znacznie dłuższy, wobec czego proces ten nie cieszy się zainteresowaniem przemysłowym.

Polimeryzacja in situ [952,953] przykładowo może dotyczyć szczipiania in situ kwasu akrylowego na powierzchni materiałów wykonanych z poli(tereftalanu etylenu), poliamidu 6 oraz polipropylenu i jest wykonywana pod wpływem działania niskotemperaturowej plazmy azotowej, mająca na celu poprawę ich zdolności do barwienia związkami zasadowymi. Polimeryzacja in situ polega na uprzednim zanurzeniu próbek w wodnym roztworze kwasu akrylowego przez 15 min, co powoduje szczipienie wyłącznie na powierzchni PP oraz PET, natomiast w przypadku PA 6 obróbce podlega również wnętrze włókien. Polimeryzacja in situ szczególnie sprawdza się w przypadku powłok nanokompozytowych. Wprowadzenie nanonapełniaczy do polimeru powoduje wyraźne zwiększenie modułu elastyczności, wyższą stabilność termiczną, zwiększone własności barierowe, odporność na rozpuszczalniki organiczne, wyższy

współczynnik tłumienia ognia, lepsze własności optyczne oraz niższy współczynnik rozszerzalności liniowej [953].

Metodą wyładowań koronowych [954], ale również przez oddziaływanie na powierzchnię plazmą, metodą wyładowań koronowych, absorpcję, reakcjami chemicznymi, polimeryzację plazmową lub nawet przez użycie technologii kropek kwantowych [955] można wytwarzać **powłoki gradientowe**. Te nowoczesne metody obróbki powierzchni mają szczególne znaczenie w wytwarzaniu warstw barierowych, powłok hydrofilowych i hydrofobowych. Polimerowe materiały gradientowe są szczególnie istotne z punktu widzenia zastosowań medycznych [956].

7.6. Obróbka powierzchni materiałów polimerowych związana z nanoszeniem innych materiałów

W niniejszym rozdziale opisano technologie obróbki powierzchni materiałów polimerowych związane z nanoszeniem dodatkowych, innych materiałów, przez:

- **metalizowanie**, polegające na pokrywaniu elementów lub folii warstwą metali odparowujących w wyniku podgrzewania elektrycznego, a grubsze warstwy metodami galwanicznymi,
- **flokowanie elektrostatyczne** wstęp lub produktów z wykorzystaniem krótkich tekstylnych włókien ciętych lub pyłu tekstylnego, w przypadku powierzchni zamszowej, pluszowej, futrzanej albo technicznych.

Metalizowanie polega na pokrywaniu elementów lub folii warstwą metalu o grubości 0,1-1 mm. Metalizowanie [957] stosowane jest przede wszystkim w celu uzyskania większych własności mechanicznych, szczególnie twardości i odporności na ścieranie, większej odporności na działanie ciepła oraz zmniejszenie zmian wymiarów produktów pod działaniem temperatury, większej odporności na czynniki atmosferyczne, zwiększenia przewodnictwa powierzchniowego, zwiększenia walorów dekoracyjnych i współczynnika odbicia światła, a także powoduje brak ładunków elektrostatycznych. Wśród metalizowanych materiałów polimerowych największy udział mają materiały termoplastyczne, a wśród nich w 90% produkty z ABS, chociaż znaczący jest również udział żywic epoksydowych, poliimidów, fluoro-polimerów stosowanych do produkcji obwodów drukowanych i innych.

Stosowane w praktyce przemysłowej technologie metalizowania cechuje znaczne zróżnicowanie. Pokrywanie elementów lub folii, przez np. Al, Cu lub metale szlachetne odparowujące,

następuje w wyniku podgrzewania elektrycznego, a grubsze warstwy nanosi się metodami galwanicznymi, w przypadku materiałów polimerowych odgazowujących po uprzednim zagruntowaniu lakierem, a nierzadko również po szorstkowaniu chemicznym w odpowiednich kąpielach, a w przypadku nanoszenia warstw metalowych zwierciadlanych także z końcowym pokryciem lakierem ochronnym. Metale niskotopliwe nanosi się metodą natryskową z wykorzystaniem pistoletu, natomiast warstwy Au, Ag i Cu metodą wytrącania przez redukcję, np. formaldehydem roztworów soli metali.

Metalizowanie produktów jest poprzedzone przez obróbkę chemiczną, polegającą na oczyszczeniu i wytrawieniu, oraz aktywacją katalityczną powierzchni, zwykle z płukaniem międzyoperacyjnym wodą. Trawienie powoduje wytworzenie chropowatej powierzchni, która umożliwia adhezję mechaniczną warstwy metalicznej do powierzchni materiału polimerowego. Powierzchnię kopolimerów styrenu, poliwęglanów, poliolefin, a także żywic epoksydowych można przygotowywać przez trawienie gazowym SO_3 , polegające na wytworzeniu polarnych grup sulfonowych, które zapewniają dobrą adhezję metalu do powierzchni materiału polimerowego. Do innych nowoczesnych, nieroztworowych technik trawienia, należy zastosowanie ozonu oraz plazmy i to głównie do zastosowań w elektronice.

Technologie metalizowania materiałów polimerowych zwykle obejmują kolejno aktywację katalityczną, metalizowanie chemiczne i metalizowanie elektrochemiczne. Aktywacja katalityczna z użyciem katalizatorów opartych na związkach palladu, sprzyja chemicznemu osadzeniu cienkiej podwarstwy przewodzącej metalu, z kolei pogrubianej elektrochemicznie. Struktura powłok uzyskiwanych w wyniku metalizowania tą metodą zależy od zastosowań produktów. W przypadku motoryzacji układ wielowarstwowy jest złożony w kolejności z 20-25 μm Cu, 10-15 μm Ni, 0,2-0,5 μm Cr, dla elementów sprzętu domowego zawiera 10-15 μm Ni i 0,2-0,3 μm Cr, natomiast w elektronice na ekrany przeciwzakłócenia osadza się 3 μm Cu i 1 μm Ni.

W metodzie metalizacji bezpośredniej, zamiast podwarstwy przewodzącej osadzonej w wyniku aktywacji katalitycznej, nanosi się warstwy przewodzące metalicznego palladu (uzyskiwanego poprzez obróbkę polimerów z udziałem cynowo-palladowych aktywatorów metalizowania chemicznego), koloidalnego węgla, grafitu lub polimerów przewodzących, umożliwiające dalsze procesy elektrochemiczne. Technologia ta jest popularna przy wytwarzaniu obwodów drukowanych, ale także przy produkcji innych produktów z materiałów polimerowych.

Alternatywne technologie obejmują fizyczne oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej PVD i CVD, co ma szczególne znaczenie ekologiczne.

Flokowanie elektrostatyczne wstęp lub produktów z materiałów polimerowych wykonywane jest z wykorzystaniem krótkich tekstylnych włókien ciętych o długości 0,3-5 mm, nazywanych flokiem, lub pyłu tekstylnego, dla celów dekoracyjnych w przypadku powierzchni zamszowej, pluszowej lub futrzanej albo technicznych, jak w przypadku listew opuszczanych szyb samochodowych, elementów ciernych, materiałów dźwiękochłonnych lub elementów wiążących skraplającą się wodę. Cięte włókna krótkie lub pył tekstylny nanosi się na powierzchnie pokryte klejem, nanoszonym metodą sitodruku, za pomocą wałka lub pistoletu natryskowego, najczęściej elektrostatycznie. Uziemiony przedmiot, pokryty warstwą kleju umieszcza się w polu elektrycznym o napięciu 60-90 kV. W polu elektrycznym włókna z dużą prędkością poruszają się w kierunku powierzchni i wbijają się w warstwę kleju, ustawiając się prostopadle do niej. Możliwe jest również stosowanie sprężonego powietrza do osadzania foku.

7.7. Pokrycia polimerowe na innych materiałach technicznych

Pokrycia polimerowe na innych materiałach inżynierskich, a nawet szerzej na różnych materiałach technicznych, są stosowane od niepamiętnych czasów. Obecnie do pokrywania są stosowane zarówno termoplasty, duroplasty, jak i elastomery. Liczne opinie ekspertów zebrane w ramach badań foresightowych metodą delficką [20] wskazują, że do najbardziej perspektywicznych technologii nanoszenia pokryć polimerowych na powierzchnię innych materiałów technicznych należą tradycyjne techniki malarskie i nanoszenie zanurzeniowe, natrysk hydrodynamiczny, malowanie proszkowe, osadzanie elektroforetyczne, nanoszenie fluidyzacyjno-elektrostatyczne, nanoszenie powłok gradientowych, nanoszenie powłok z nanonapełniaczami, powłoki z pamięcią kształtu, nanoszenie powłok samowykształcalnych na powierzchni polimerów, nanoszenie powłok biokompatybilnych.

W tablicy 43 zestawiono własności i zastosowania typowych pokryć polimerowych. Wiele z technologii nanoszenia typowych pokryć polimerowych zostało już opisanych we wcześniejszych rozdziałach niniejszej książki. Wśród metod nanoszenia pokryć polimerowych wymienić można m.in.:

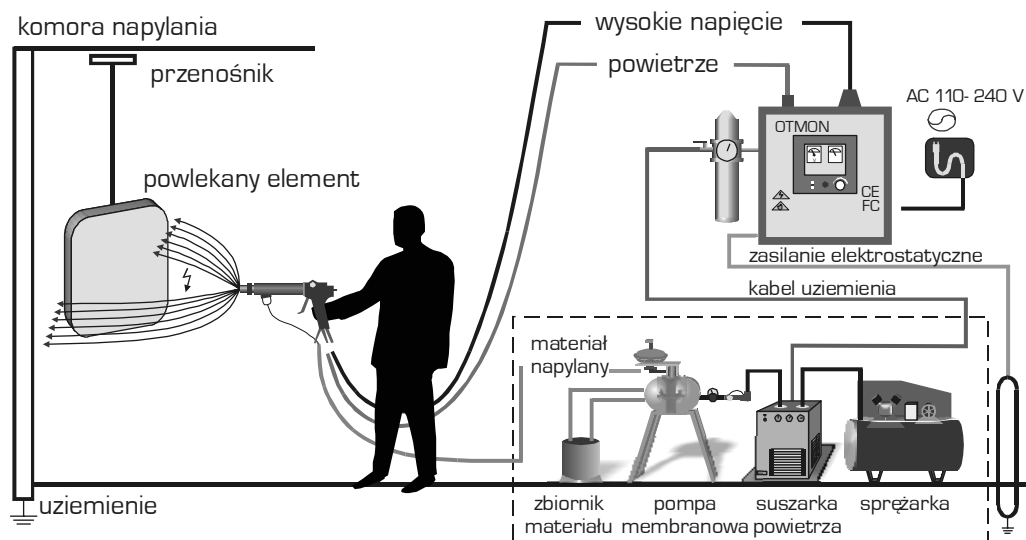
- odparowanie polimerów rozpuszczonych w rozpuszczalnikach,
- napylenie proszków polimerów na gorące podłoże,

Tablica 43. Porównanie własności i zastosowania typowych pokryć polimerowych
(opracowano na podstawie danych C.A. Harpera)

Rodzaj pokrycia	Przyrządy stosowane do nanoszenia	Metoda utrwalania	Najwyższa temperatura ciągłej pracy, °C	Odporność na zawilgocenie	Przyczepność do metali	Elastyczność	Typowe zastosowania
Poliestry akrylowe	rozpylacz, pędzel, kąpiel	suche powietrze	85	☉	☉	☉	lakier samochodowy, pokrycia obwodów drukowanych
Alkidowe żywice lakiernicze			95	●	○	●	emalia samochodowa
Żywice epoksydowe	rozpylacz, kąpiel	reakcja, wygrzewanie	200	○	○	☉	izolacja elektryczna
Polifluorokarbony		osuszanie rozpuszczalnika	260	○	○	○	naczynia żarowytrzymałe
Fenoplasty		grzanie	180	○	○	●	pokrycia wysokotemperaturowe
Poliamid (nylon)	płomień, rozpylacz	–	120	●	○	●	łożyska niskotarciowe
Polistyren	rozpylacz, kąpiel	odparowanie rozpuszczalnika	70	☉	○	●	pokrycia cewek
Poliuretan	rozpylacz, pędzel, kąpiel	suche powietrze	120	☉	●	☉	pokrycia mebli
Silikon	rozpylacz, kąpiel, wałek	suche powietrze, wygrzewanie	260	○	☉	○	powłoki odporne na nagrzewanie
Polichlorek winylu	rozpylacz, kąpiel, wałek	suche powietrze	65	☉	○	○	pokrycia puszek, mebli
Elastomery							
Kauczuk butylowy	rozpylacz, kąpiel, pędzel	suche powietrze	–	○	○/☉	○	pokrycia gumy naturalnej
Kauczuk chloroprenowy			85	○	○/☉	○	pokrycia odzieży sportowej
Fluoroelastomer			230	○	○/☉	○	pokrycia konserwacyjne w agresywnych środowiskach
Neopren			–	○	○	○	pokrycia
Oznaczenia: ○ bardzo dobre, ☉ dobre, ● wystarczające, ● słabe, – brak danych lub nie dotyczy.							

- elektrostatyczne napyłanie na podłoże o ujemnym potencjale elektrycznym,
- osadzanie elektrolityczne z wodnych roztworów polimerów,
- osadzanie nagranych w parze cząstek immersyjnych w złożu fluidalnym.

Istotę kilku kolejnych metod nanoszenia powłok opisano w dalszym ciągu niniejszego rozdziału. **Metoda zanurzeniowa** polega na zanurzaniu pokrywanego elementu w roztworze, paście lub zdyspergowanym materiale polimerowym. W trakcie powolnego wyjmowania elementu z zanurzenia warstwa materiału polimerowego utwardza się odpowiednio po odparowaniu rozpuszczalnika, wody, żelowaniu, schłodzeniu lub zwulkanizowaniu [913]. Podobne efekty zapewnia **nanoszenie proszkowe**. **Nanoszenie fluidyzacyjne** następuje w złożu fluidalnym cząstek materiału polimerowego o ziarnistości 0,05-0,3 mm z nadmuchem powietrza lub azotu i po nagraniu elementu do 200-400°C. Podczas **nanoszenia dyspersyjnego**, dyspersyjne cząstki materiałów polimerowych w wodzie lub rozpuszczalniku mogą być nanoszone na powierzchnie przy użyciu pistoletów natryskowych, analogicznie jak lakiery. **Nanoszenie elektrostatyczne** (rys. 198) polega na naładowaniu elektrycznym cząstek o ziarnistości 0,04-0,1 mm przy wychodzeniu z pistoletu natryskowego w polu elektrycznym 50-90 kV i osadzaniu ich na pokrywanym uziemionym podłożu metalowym i następnej obróbce w piecu o temperaturze 200°C, kiedy to następuje stopienie materiału polimerowego, z następnym chłodzeniem.



Rysunek 198. Proces elektrostatycznego pokrywania (według [958])

Polimeryzacja plazmowa polega na wprowadzeniu monomerów, które spontanicznie nagrzewają się podczas zderzeń z elektronami w plazmie o temperaturze pokojowej, co prowadzi do nanoszenia ich na powierzchnię w wyniku pęknięcia wiązań chemicznych. Osiągane efekty powierzchniowe w wyniku tego procesu obejmują uzyskiwanie warstw hydrofilowych i hydrofobowych, zapobiegających osadzaniu osadów, adhezyjnych lub przeciwadhezyjnych, światłochronnych o odpowiednio dobranym współczynniku załamania światła, przeciwdyfuzyjnych lub odpornych na zarysowanie [913]. **Nanoszenie wytłaczaniem** powłok z termoplastycznych materiałów polimerowych odbywa się z dużą wydajnością i w sposób ciągły. Największe jest znaczenie tej technologii przy antykorozyjnym zabezpieczeniu rur stalowych.