

# **Vlastnosti povrchových vrstev polymerů modifikovaných plazmatem**

Bc. Tomáš Berčík

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav výrobního inženýrství  
akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Berčík**  
Osobní číslo: **T13518**  
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Výrobní inženýrství**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vlastnosti povrchových vrstev polymerů modifikovaných plazmatem**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární studie na dané téma.
2. Příprava zkušebních vzorků pro experimentální část.
3. Provedení experimentu.
4. Vyhodnocení naměřených výsledků.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Dle vedoucího DP.**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Martin Bednařík**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**30. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce:

**13. května 2015**

Ve Zlíně dne 20. března 2015

  
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<sup>1)</sup>;
- 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<sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> 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<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit 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 15. 4. 2015



<sup>1)</sup> 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 nevydělečně 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 nahlédnutí 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 výtisky, opisy nebo rozmnoženiny.

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

<sup>2)</sup> 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).

<sup>31</sup> 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 užít 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 vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce je zaměřena na povrchové úpravy polymerů v nízkotlaké plazmové komoře. Teoretická část se zaměřuje na metody úpravy povrchů převážně s využitím plazmatu a stanovením povrchové energie polymerů. V praktické části byla zkušební tělesa modifikována v plazmové komoře za pomoci různých atmosférických plynů s proměnnou délkou plazmování. Byla změřena povrchová energie v určených časech od doby plazmování. Povrchově upravená tělesa byla zkoumána metodami: kontaktního úhlu smáčení – metodou sedící kapky a v průmyslové praxi používaných fix. U zkušebních těles, která měla povrchovou energii na hranici zákaznických požadavků, byla provedena mřížková zkouška.

Klíčová slova: Povrchová úprava, nízkotlaká plazmová komora, mřížková zkouška.

## **ABSTRACT**

This thesis is focused on the surface treatment of polymers by low pressure plasma. The theoretical part focuses on the methods of surface treatment mainly with the use of plasma and identifying the surface energy of polymers. The goals of the experimental work were the modification of test samples by low pressure plasma in various gases with different length plasma processes. Surface energy was measured within specified time brackets. The surface changes were created by the following methods: the contact angle measurement – sessile drop method and also by using special industry approved surface energy pen. The grid test was done for the samples at the limit of the customer requirements.

Keywords: Surface treatment, low pressure plasma, grid test.

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval Ing. Martinovi Bednařikovi, který byl vedoucí mé diplomové práce, za odborné vedení, cenné rady a vstřícné jednání při konzultacích. Další poděkování patří Ing. Bohdanovi Paarovi za ochotu při realizaci a vedení mé praktické části ve společnosti Plastika a.s.

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

Ve Zlíně 11. května

.....

Podpis diplomata

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 POLYMERY</b> .....	<b>12</b>
1.1 HISTORICKÝ VÝVOJ.....	12
1.2 POLYMERY A JEJICH DĚLENÍ .....	13
1.2.1 Podle aplikace a konstrukční složitosti plastových výrobků .....	13
1.2.2 Podle teplotního chování .....	14
1.2.3 Podle nadmolekulární struktury.....	15
1.2.4 Podle druhu přísad.....	16
1.2.5 Podle polaritý .....	16
1.3 VÝHODY A NEVÝHODY POLYMERŮ .....	17
<b>2 METODY ÚPRAVY POVRCHŮ PLASTŮ</b> .....	<b>18</b>
2.1 ČIŠTĚNÍ.....	18
2.2 PLAZMA.....	18
2.2.1 Dělení plazmatu .....	18
2.2.2 Dostupná technologická zařízení .....	19
2.2.3 Plyny používané při plazmatických procesech .....	24
2.2.4 Použití plazmy pro úpravu povrchových vlastností .....	25
<b>3 POVRCHOVÁ ENERGIE A JEJÍ STANOVENÍ</b> .....	<b>26</b>
3.1 KONTAKTNÍ UHEL SMÁČENÍ .....	26
3.1.1 Přímé metody měření .....	26
3.1.2 Nepřímé metody .....	27
3.2 METODY VÝPOČTŮ POVRCHOVÉ ENERGIE.....	32
3.2.1 Zismanova metoda.....	32
3.2.2 Fowkesova metoda .....	33
3.2.3 Owens,Wendt, Rabel, Kaeble (OWRK) metoda .....	37
3.2.4 Wu metoda .....	39
3.2.5 Van Ossova (acido-bazická) teorie.....	40
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>41</b>
<b>4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>42</b>
<b>5 POUŽITÝ MATERIÁL</b> .....	<b>43</b>
<b>6 AKTIVACE POVRCHU PLAZMATEM</b> .....	<b>45</b>
6.1 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	45
6.2 ÚPRAVA V PLAZMOVACÍ PECI.....	45
6.2.1 Princip procesu .....	46
<b>7 ANALÝZA ZKUŠEBNÍCH TĚLES</b> .....	<b>48</b>
7.1 URČENÍ VOLNÉ POVRCHOVÉ ENERGIE .....	48
7.2 MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE POMOCÍ SPECIÁLNÍCH FIX .....	50
<b>8 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE</b> .....	<b>52</b>
8.1 PLAZMOVÁNÍ KYSLÍKEM.....	53
8.1.1 Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 3 minuty.....	53
8.1.2 Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 5 minuty.....	56



8.1.3	Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 10 minut.....	60
8.2	POROVNÁVÁNÍ PLAZMOVÁNÍ KYSLÍKEM A VZDUCHEM.....	64
8.2.1	Plazmování vzduchem 3 minuty a srovnání s kyslíkem .....	64
8.2.2	Plazmování vzduchem 5 minut a srovnání s kyslíkem .....	66
8.2.3	Plazmování vzduchem 10 minut srovnání s kyslíkem .....	68
8.3	MŘÍŽKOVÁ ZKOUŠKA.....	70
8.3.1	Způsob provedení zkoušky .....	71
8.3.2	Vyhodnocení mřížkové zkoušky .....	72
	<b>DISKUSE VÝSLEDKŮ.....</b>	<b>85</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>87</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>88</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>91</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>93</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>95</b>

## ÚVOD

Má práce se zaměřuje na vliv plazmy na velikost povrchové energie u vybraných typů polymerů. U některých typů polymerů nemusí být dostatečná povrchová energie, která ovlivňuje přilnavost lakované vrstvy. Úprava v nízkotlaké plazmové komoře zvyšuje povrchovou energii polárních i nepolárních polymerů. Plastové díly s takto upraveným povrchem je následně možné lakovat, potiskovat i lepit s lepšími adhezními parametry. Tímto se výrazně rozšiřují možnosti zpracování plastů.

Dříve se tento problém řešil pro lepší adhezi polymerů aktivováním povrchu plamenem, který měl za následek deformaci plastového dílce a u tvarově složitého dílce nedošlo k ožehům celé plochy. Proto se přešlo k šetrnější metodě úpravy povrchu polymerů pomocí plazmatu, který dokáže zvýšit povrchové napětí na zaručenou přilnavost.

K významu plazmatu se důkladně přistoupilo až ve 20. století. V dnešní době je již možné vytvořit v laboratoři krátkodobě plazma s teplotou přesahující deset miliónů stupňů, udržovat trvale plazma při teplotách přesahujících deset tisíc stupňů, vytvářet s použitím plazmatu mohutné a účinné zdroje světla, elektrotechnické přístroje, pece, obráběcí stroje, hořáky, uskutečňovat neobvyklé chemické reakce atd.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 POLYMERY

Makromolekulární látky, polymery anebo také plasty existují na Zemi od dávných věků. Historie syntetických polymerů je datována těsně před první světovou válkou, ale přírodní polymerní materiály byly známé a používány o mnoho let dříve. Přírodní polymery – z řeckého výrazu „plastein“, tvarovatelný, lidé zpracovávají od nepaměti. První dokladované řemeslné práce pocházejí z Anglie, kde byl ve 12. století založený Cech ke zpracování rohoviny. Ta měkne při teplotě 125 °C a můžeme ji následně tvarovat na okenní tabulky, vitráže atd. Technologie zpracování plastů tehdy i dnes vycházejí například z technologie zpracování skla anebo kovů – odlévání, válcování, vyfukování, vstřikování atd. [1, 2].

## 1.1 Historický vývoj

- **12. století** - V Anglii založen Cech ke zpracování rohoviny (tvarování **rohoviny** => okenní tabulky, vitráže).
- **15. století** - **Kaučuk** (období K. Kolombuse).
- **19. Století** - **Celuloid** - první plast, náhrada slonoviny (roztok nitrátu celulózy a kafr).
- **20. století** - Rozvoj syntetických plastů.
  - I. **ETAPA** (1900 – 50. Léta 20. stol.) – období výzkumu chem. látek a chem. reakcí.
    - 1907 - Bakelit** (podstatou je fenolformaldehydová pryskyřice)
      - dobré mechanické a elektrické vlastnosti
      - první použití: knoflík rychlostní páky Rolls-Royce z r. 1917 (náhrada za dřevěnou).
    - 1927 - Acetát celulózy, PVC**
    - 30. léta** - **PS, PA (PA 66- Nylon), PE-LD** => strategické materiály za 2. sv. války
    - 50. léta** - **PE-HD, PP, PET, PC atd.**
  - II. **ETAPA** (60. – 70. léta) – období výzkumu vlastností objevených plastů a jejich aplikace. V tomto období vzniká nová skupina plastových materiálů tzv. Období rozvoje komoditních plastů + vznik plastů pro náročné aplikace.
    - PSU, PI, Kevlar (vlákna z aromatických polyamidů – aramidů).**

**III. ETAPA (80. léta – dosud) – polymerní směsi, kompozity  
PC/ABS, PSU/ABS atd.**

**IV. ETAPA (90. léta – dosud) – blendy (plasty na míru)**

**Metalloceeny** (metallocenové katalyzátory) umožňují na rozdíl od dosavadních katalyzátorů citlivé řízení distribuce délek makromolekul i syntézu dosud netušených polymerů (syndiotaktický PP, apod.)

- **21. století** – Polymerní nanomateriály (nanověk) inteligentní polymery. [3]

## 1.2 Polymery a jejich dělení

Plasty klasifikujeme podle těchto hledisek:

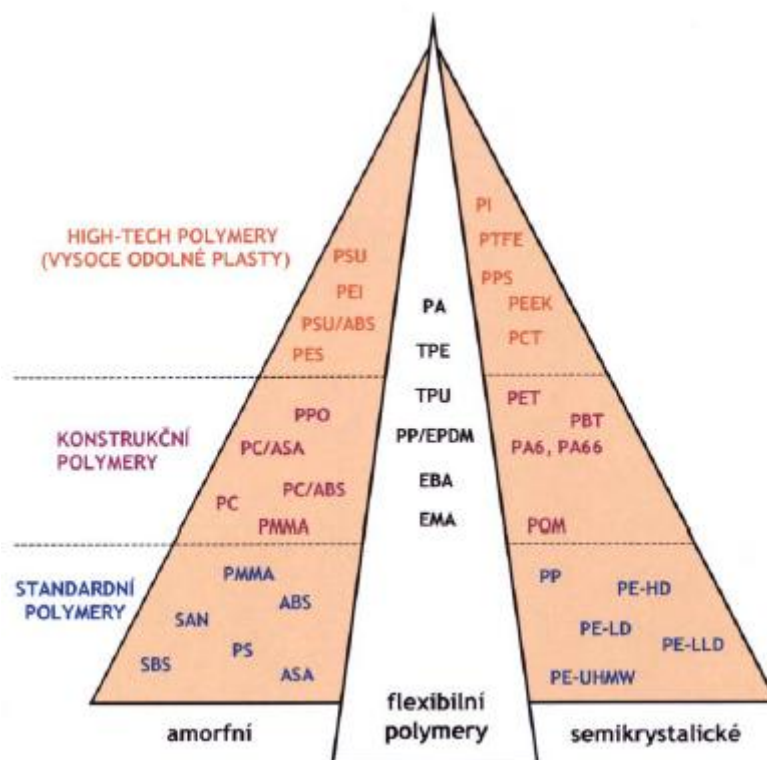
- podle aplikace a konstrukční složitosti plastových výrobků
- podle teplotního chování
- podle nadmolekulární struktury
- podle druhu přísad
- podle polarity
- podle chemické struktury plastů
- podle původu. [5]

### 1.2.1 Podle aplikace a konstrukční složitosti plastových výrobků

**Standardní (těž komoditní) polymery** – nejlevnější, vyráběny ve velkých objemech, plasty pro široké použití (PP, PE, PS, PVC).

**Konstrukční polymery** – dražší polymery, které mají vyšší užitečné vlastnosti a vyšší tepelnou odolnost používané pro konstrukční aplikace (PA, PC, POM, PMMA, PU, PET).

**High-tech polymery**- velice drahé polymery, které nabízejí vysoké užitečné vlastnosti, vyráběny většinou pro aplikace vyžadující vysokou tepelnou odolnost (PSU, PPS, PTFE, PI) a další. [3, 4]



Obr. 1. Rozdělení polymerů podle aplikace. [3]

### 1.2.2 Podle teplotního chování

**Termoplasty** – jde o polymerní materiály, které zahřátím přecházejí do plastického stavu, do stavu vysoce viskózních newtonovských kapalin, kde je můžeme snadno tvářet a zpracovávat různými technologiemi. Do stavu tuhého přecházejí pod teplotu tání  $T_m$  (semikrystalické plasty), resp. teplotu viskózního toku  $T_f$  (amorfni plasty), protože při zahřátí nedojde ke změně chemické struktury, lze proces měknutí a následného tuhnutí opakovat teoreticky bez omezení. Jedná se pouze o fyzikální proces. K termoplastům patří většina zpracovaných hmot, jako polyamid (PA), polyetylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyvinchlorid (PVC) atd. [5]

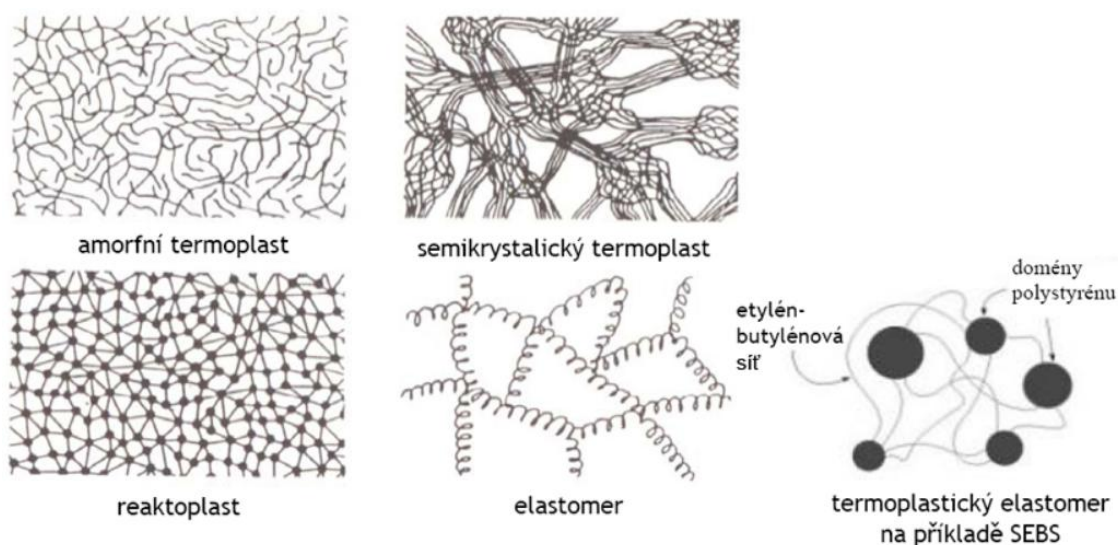
**Reaktoplasty** – polymerní materiály, které se dříve nazývaly termosety, v první fázi zahřívání měknou a lze je pak tvářet, avšak jen omezenou dobu. Během dalšího zahřívání dochází k chemické reakci – zesíťování struktury – k vytvrzení. Výrobek lze považovat za jednu velkou makromolekulu. Ochlazování reaktoplastů probíhá mimo nástroj. Vytvrzené plasty nelze roztavit ani rozpustit. Jelikož k další zahřívání dojde k degradaci (rozklad hmoty). Patří sem polyesterové a fenolformaldehydové hmoty, epoxidové pryskyřice atd. [5]

**Elastomery, kaučuky a pryže** – polymerní materiály, které v první fázi zahříváním měknou a lze je tvářet, avšak jen omezenou dobu. Během následujícího zahřívání dochází k chemické reakci – prostorovému zesíťování struktury, probíhá tzv. vulkanizace. U elastomerů na bázi termoplastů nedochází ke změnám chemické struktury, proces měknutí a následného tuhnutí lze opakovat teoreticky bez omezení, probíhá zde fyzikální děj. [5]

### 1.2.3 Podle nadmolekulární struktury

**Amorfní plasty** – makromolekuly zaujímají nahodilou pozici. Patří sem např. PC, PMMA, PS, apod. Jsou charakteristické tvrdostí, vysokou pevností, křehkostí, modulem pružnosti a jsou vzhledem k nízkému indexu lomu (1,4 až 1,6) průhledné, resp. dle propustnosti světla čiré (92% propusti světla), transparentní anebo průhledné (60 % propustnosti světla). Součinitel teplotní roztažnosti  $\alpha$  je menší než u semikrystalických polymerů. Použitelnost amorfních polymerů je do teploty zesíťování  $T_g$ . [5]

**Krystalické (semikrystalické) plasty** – vykazují určitý stupeň uspořádanosti. Ten se označuje jako stupeň krystalinity (pohybuje se od 40 do 90%) a vyjadřuje relativní podíl uspořádaných oblastí uložených mezi oblastmi amorfními. Nikdy nemůžeme dosáhnout 100%, z tohoto důvodu se krystalické plasty označují jako semikrystalické. Patří sem POM, PE, PP, PA, PTFE atd. Jsou mléčně zakalené, index lomu je větší a jsou charakterizovány houževnatostí materiálu, modul pružnosti a pevnost se zvyšuje se stupněm krystalinity. Semikrystalické plasty můžeme použít do teploty tání  $T_m$ . [5]



Obr. 2. Nadmolekulární struktura polymerů. [5]

#### 1.2.4 Podle druhu přísad

**Neplněné plasty** – jsou takové plasty, u kterých množství přísad neovlivňuje vlastnosti polymerní matrice. [5]

**Plněné plasty** – plnivo ovlivňuje fyzikální a mechanické vlastnosti plastu. Makromolekulární látka plní funkci pojiva a určuje základní mechanické a fyzikální vlastnosti hmoty. Přísadou bývají plniva, stabilizátory, retardéry hoření, maziva, barviva, nadouvadla, změkčovadla, tvrdidla, iniciátory atd. Plniva jsou významné tím, že zlepšují mechanické vlastnosti materiálu nebo mechanickou odolnost, či tvarovou stálost při zvýšené teplotě, jiné prostě jen hmotu zlevňují. Plniva rozdělujeme na vyztužující a nevyztužující. Vyztužující jsou skleněná, uhlíková, krátká a dlouhá bavlněná vlákna, popřípadě textilní ústřížky do obsahu maximálně 50%. Nevyztužující plniva jsou v práškové formě přidávající se většinou z důvodu snížení ceny materiálu (moučka z břidlice, kaolinu, křídly a dalších levných materiálů). Další plniva (např. grafit) zlepšují kluzné vlastnosti, práškové kovy zlepšují tepelnou vodivost. Sazemi (zejména u polyolefinů) zvyšujeme odolnost proti UV záření, atd. Stabilizátory (tepelné, světelné) zvyšují životnost součásti a zpomalují degradační procesy. Maziva (obsah do 1 %) zlepšují zpracování polymerů, např. zabraňují lepení výrobku na stěny formy, snižují viskozitu polymerů. Jsou to např. stereáty Zn či Ca, vosky, méně používané oleje a tuky. Barviva (obsah do 10%) udávají barevný odstín plastů. Používají se pigmenty založené na anorganických sloučeninách kovu (oxidy železa popř. chromů). Organická barviva (lihové roztoky) rozpustná v polymeru se používají, pokud má hmota po vybarvení zůstat průhledná. Změkčovadla mají vliv na lepší houževnatost, zpracovatelnost, ohebnost materiálu, je to ale na úkor mechanických vlastností. Tvrdidla mají za následek vznik příčných vazeb mezi makromolekulami a tím vytvrzení. Iniciátory a urychlovače polyreakcí ovlivňují účinek tvrdidla. Retardéry hoření působí samozhášivě, zpomalují proces hoření plastů nebo vůbec nedovolí zapálení plastu. Nadouvadla se přidávají v malém množství (0,5-2%) k základnímu materiálu a po zahřátí na zpracovatelskou teplotu se rozkládají v plynné látky tvořící lehčené plasty. [5]

#### 1.2.5 Podle polarity

**Polární plasty** – jsou charakterizovány trvalým dipólem a mezi polární plasty patří PA, některé pryskyřice apod.



**Nepolární plasty** – nemají trvalý dipól a řadíme sem PE, PP, PS apod. [5]

### 1.3 Výhody a nevýhody polymerů

Rozšíření výroby a zpracování plastů má několik hlavních výhod.

- Polymery dokážou nahrazovat klasické materiály (kovy, keramika, sklo, dřevo) mají zcela odlišné vlastnosti od těchto klasických surovin, takže umožňují nové aplikace a nová materiálová řešení.
- Řada polymerů se vyrábí z relativně levných a dostupných surovin, takže může nahrazovat nedostatkové a drahé materiály.
- Polymery se mohou bez obtíží zpracovávat tvářením z taveniny nebo roztoku, a proto umožňují rychlou a levnou výrobu předmětů hromadné spotřeby.
- Polymery se vyznačují nízkou hustotou, často mají dobré elektroizolační vlastnosti a relativně vysokou odolnost proti korozi.
- Polymery mají velmi variabilní vlastnosti (zvláště vícefázové systémy – kompozitní materiály, houževnaté plasty aj.). [5]

Ovšem i u polymerů existují vedle výhod i řada nevýhod.

- Použitelnost je ovlivněna tvarovou deformovatelností a teplotou.
- Vznikají potíže s regenerací odpadu.
- Polymery mají sklon k elektrostatickému nabíjení.
- Opravitelnost výrobků je obtížná.
- Polymery mají zpravidla nízkou tuhost. [5]

## 2 METODY ÚPRAVY POVRCHŮ PLASTŮ

Rozdíl mezi plasty a kovy je v povrchové energii. Plasty mají nižší povrchovou energii a bez úpravy vytváří slabé adhezní vazby.

Klasifikace úpravy povrchů plastů:

- mechanické
- plamenem
- plazma
- chemické
- laser
- čištění. [23]

### 2.1 Čištění

Výlisky by měly být odmaštěny čistícím prostředkem, poté opláchnuté vodou a následně vysušení, pokud je nutné. Čistící prostředek můžeme nahradit rozpouštědlem. Efektivní rozpouštědlo zahrnuje methyl, ethyl, aceton, keton a methanol, záleží na typu plastu. Musíme správně zvolit rozpouštědlo podle typu plastu, aby se zabránilo degradaci plastu. Chemické čištění povrchu není nutné, pokud ošetření plazmou dostatečně modifikuje a vyčistí povrch. [23]

### 2.2 Plazma

V dnešní době plazma zasahuje do mnoha různých odvětví, kterými jsou např. automobilový, zdravotnický, strojírenský průmysl. Plazma se označuje jako čtvrté skupenství hmoty především z toho důvodu, že se svými vlastnostmi odlišuje od kapalných, pevných a plyných látek. Definice říkájí: „Plazma je kvazineutální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování.“ Další z definic. „Plazma je ionizovaný plyn, který dokáže odstínit elektrické náboje do něho vložené. Obsahuje volné elektrony a ionty v takovém poměru, že množství kladného náboje je stejné jako množství záporného. Náboje se mohou shlukovat a elektricky na sebe působit i na větší vzdálenosti – ale ne větší než je Debyeova stínící délka.“ [24, 25]

#### 2.2.1 Dělení plazmatu

Podle fyzikálních parametrů se plazma dělí:

- dle stupně ionizace
  - dle středně kinetické energie částic plazmatu
  - z hlediska termodynamické rovnováhy.
- 
- **Dle stupně ionizace**

*Silně ionizované plazma* – zde převládá koncentrace nabitých částic nad koncentrací neutrálů. Molekuly a neutrální částice tady mají zanedbatelnou koncentraci.

*Slabě ionizované plazma* – koncentrace nabitých částic je zanedbatelná vzhledem ke koncentraci neutrálů.
- 
- **Dle střední kinetické energie částic plazmatu**

*Vysokoteplotní plazma* – střední kinetická energie nabitých částic dosahuje hodnoty vyšší než 100 eV. Tato hranice má pouze charakter konvence. Jsem lze zahrnout např. plazmu v experimentech s řízenou termonukleární fúzí nebo uvnitř hvězd.

*Nízkoteplotní plazma* – plazma používaná v plazmových technologiích nebo ve výbojích.
- 
- **Z hlediska termodynamické rovnováhy**

*Rovnovážné plazma (izotermické)* – veškeré částice plazmatu mají stejnou teplotu, to znamená, že plazma se nachází v termodynamické rovnováze.

*Nerovnovážné plazma (neizotermické)* – lehké elektrony mají v tomto plynu typu plazmatu typicky mnohem vyšší teplotu než pomalé a nízkopohyblivé ionty. [26]

### 2.2.2 Dostupná technologická zařízení

- Vykonávají práci v podtlaku  $< 1.3 \text{ kPa}$
- Středně-nízké tlaky  $< 1,3 \cdot 10^{-2}, 1,3 > \text{ kPa}$
- Nízké tlaky  $< 1,3 \cdot 10^{-2}, 1,3 \cdot 10^{-5} > \text{ kPa}$
- Velmi nízké tlaky  $< 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ kPa}$

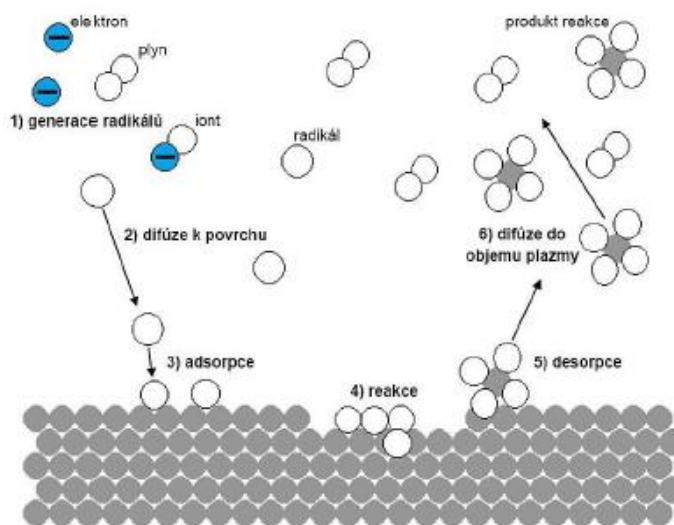
V průmyslové praxi často používaná metoda je úprava povrchů nízkotlakou plazmou.

➤ *Úprava povrchu nízkotlakou plazmou*

Povrchové úpravy plazmou patří k novějším technologiím. Tato technologie byla objevena v 70. letech 20. století převážně pro stripování rezistů. V 80. letech byla tato technika pokročilejší k použití pro leptání vrstev. Novější aplikací plazmatu je při použití k redukci znečištění ovzduší, kde plazma neutralizuje škodlivé složky některých výfukových plynů. Dále může najít uplatnění v metalurgii pro zlepšení tribologických vlastností, tepelné odolnosti, odolnosti vůči korozi, k úpravě plastových výrobků jejich navlhavosti, adheze a elektrických vlastností. Důležitým úkolem plazmy je vytvoření dostatečného počtu radikálů, které reagují s atomy, tedy molekulami leptaného substrátu, a tím dojde k jeho uvolnění (desorpci). Světlo, které vyzařuje plazma, je způsobeno elektrony, u kterých nedochází k navrácení do počátečních energetických stavů. Můžeme tedy říci, že plazmovací proces, lze považovat za chemický proces, nikoliv fyzikální. Chemická reakce probíhá mezi atomy, ze kterých se skládá substrát a atomy plynu za vzniku molekuly, které je odstraněna ze substrátu. [27,28]

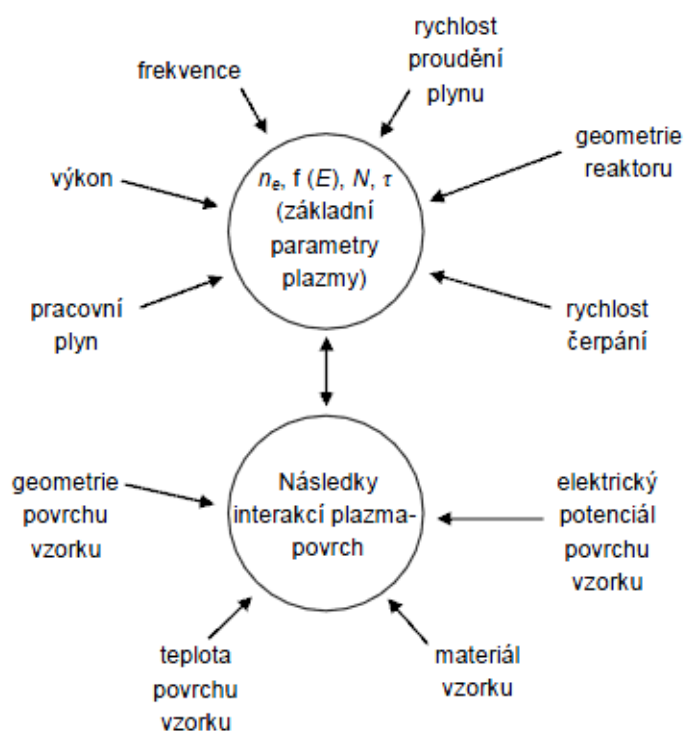
Kroky v nízkotlakém plazmatickém procesu:

1. generace radikálů srážkami s elektrony
2. difúze radikálů k povrchu leptaného materiálu
3. adsorpce radikálů na povrchu leptaného materiálu
4. chemická reakce mezi radikálem a atomem / molekulou leptaného materiálu, která vede k vytvoření těkavého produktu reakce
5. difúze produktu do objemu plazmy.

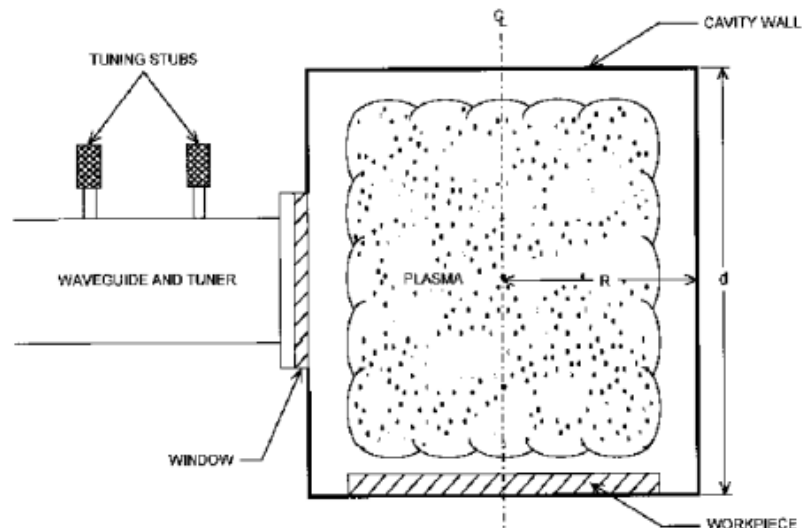


Obr. 3. Proces plazmování. [29]

Proces plazmování ovlivňuje mnoho parametrů, které jsou spolu provázány. Jsou to parametry, které ovlivňují interakci v plazmatické fázi a interakce mezi povrchem a plazmou viz (Obr. 4). Část makroskopických parametrů lze ovládat přímo tlak plynu, výkon atd. Změna jednoho makroskopického parametru má za následek změnu dvou či více parametrů plazmy a jednoho či více parametrů na rozhraní plazma-povrch (elektrický potenciál, teplota, ...). [30]



Obr. 4. Část parametrů ovlivňují interakci v plazmatické fázi a interakce mezi povrchem a plazmou. [30]



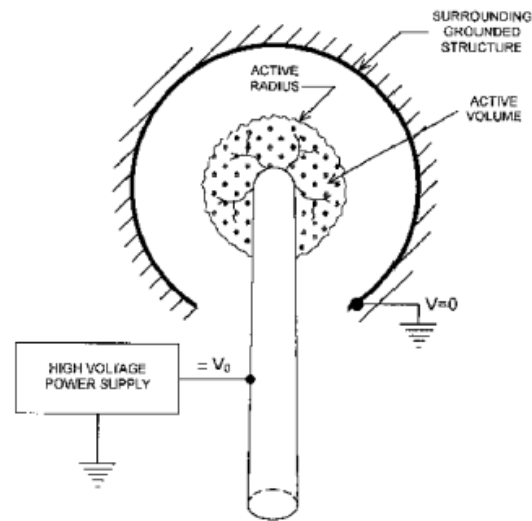
Obr. 5. Plazma v nízkých tlacích – generovaná mikrovlnným zářením.[27]

- Při atmosférických tlacích
  - Korónový výboj
  - Dielektrický bariérový výboj (tichý)
  - Doutnavý výboj
  - Obloukový výboj

➤ *Úprava povrchů korónovým výbojem*

Jedna z nejrozšířenějších metod k úpravě povrchové energie fólií z polymerů, hliníkových fólií, papírových kartonů před potiskováním, povlakováním nebo laminováním. Touto úpravou docílíme zvýšené přilnavosti mezi vrstvami při laminování, adhezi povlaků a inkoustů k materiálu. Rychlost výroby a kvalita je díky této technologii zvýšená. Kvalita úpravy povrchu je ovlivněna mnoha faktory:

- druhem materiálu
- rychlost materiálu
- fyzikální vlastnosti povrchu
- teplota a vlhkost v pracovně. [31]



Obr. 6. Korónový výboj. [27]

### 2.2.3 Plyny používané při plazmatických procesech

- Plyny inertní
  - He, Ar, Ne
  - Homogenní a kvalitní plazma
  - Vznik energie je srážkami
  - Předúpravy povrchů, čištění a naprašování
  - Zlepšují přilnavost, štěpí nebo vážou  $H_2$
- Plyny kyslíkaté
  - Mimo kyslíkatých také CO,  $CO_2$ ,  $SO_2$  nebo  $H_2O$  plazma
  - Nejčastěji modifikace povrchů
  - $O_2$  reaguje s mnoha polymery, vznikají karboxylové, karbonylové, hydroxylové aj. skupiny
  - Fyzikální narušení povrchu
- Plyny dusíkaté a fluoridové
  - $N_2$ ,  $NH_3$
  - Dále pak  $H_2$ , HF pro zvýšení hydrofobity
  - Smáčivost, tiskuschopnost, biokompatibilita
- Plyny uhlovodíkové
  - Metan, etylén, etan, acetylén, benzen
  - Generace hydrogenových uhlíkatých filmů
  - Mikrotvrdość, antireflexní, nepropustnost pro páry



- Plyny organosilikátové
  - Silany (Si), disilany (SiSi), disiloxany (SiOSi), disilanazaty (SiNHSi)
  - Převážně pro plazmovou polymeraci
  - Tenkostěnné povlaky vedoucí světlo v integrované optoelektronice. [27]

#### 2.2.4 Použití plazmy pro úpravu povrchových vlastností

- Princip úpravy
  - Přidáním / ubráním povrchového náboje nebo povrchové vrstvičky
  - Změna chemické struktury povrchu
  - Po fyzikální stránce změna povrchových vlastností
- Výrobky vhodné pro úpravu
  - Objemné výrobky
  - Sypké směsi
  - Syntetická i přírodní vlákna
  - Tkaniny a netkané textilie
  - Tenké filmy a fólie
- Výhody plazmy
  - Nemění nebo nepoškozuje vlastnosti v objemu materiálu
  - Neimplementuje do povrchu atomy či ionty
  - Neodstraňuje větší množství materiálu z povrchu
  - Šetrnější k životnímu prostředí
  - Konvečními metodami nenapodobitelné procesy (změna povrchových vlastností, biokompatibilita, depónování, nano - povrchy)
- Nevýhody plazmové úpravy
  - Nepřenáší na povrch materiálu více jak několik monovrstev
  - Relativně drahé plazmovací plyny
  - Drahá pořizovací cena zařízení, redukována úsporou materiálových nákladů
- Dělení plazmy
  - Aktivní - substrát zastupuje pozici elektrody
  - Pasivní – substrát je obstřelován [27]

### 3 POVRCHOVÁ ENERGIE A JEJÍ STANOVENÍ

#### 3.1 Kontaktní uhel smáčení

Úhel smáčení je jednou z přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevné látky / kapaliny / plynu. Můžeme jej stanovit přímým goniometrickým měřením nebo nepřímými tenzometrickými metodami, které vycházejí z geometrické analýzy tvaru menisku. Bylo vyvinuto mnoho různých metod měření kontaktního úhlu, ale jen pár jich je v dnešní době používaných.

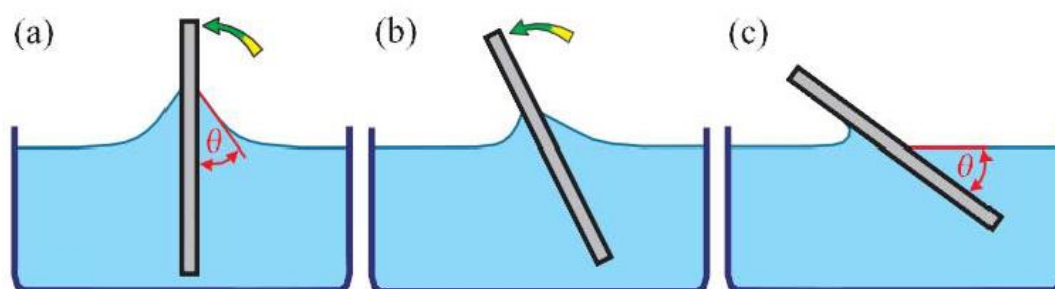
Dvěma upřednostňovanými způsoby jsou: 1. měření statického kontaktního úhlu kapky na neporézním, rovném povrchu pevné látky za pomoci videokamery či goniometru,

2. měření dynamického kontaktního úhlu pomocí měření napětí, které zahrnuje měření sil interakce tak, že se destička ponoří do pokusné kapaliny. [6,7]

##### 3.1.1 Přímé metody měření

###### a) Měření úhlu smáčení na naklánějící se destičce

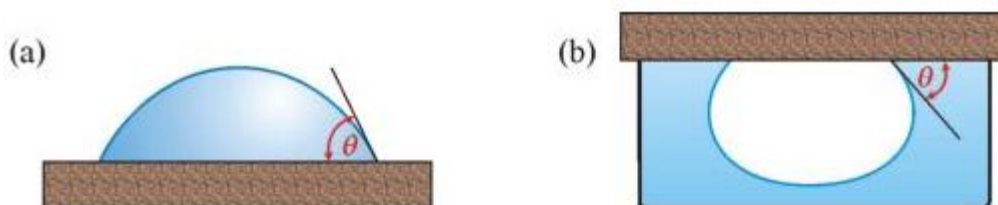
Zkoumaný vzorek z pevného materiálu tvaru destičky je ponořen do kapaliny (Obr. 3. a). Destička je nakláněna do té doby až je povrch kapaliny na jedné straně destičky rovný až k čáře styku mezi deskou a kapalinou (Obr. 3.c). V této poloze svírá hladina kapaliny s rovinou destičkou právě úhel  $\theta$ . [7]



Obr. 7. Měření úhlu smáčení na nakloněné destičce. [7]

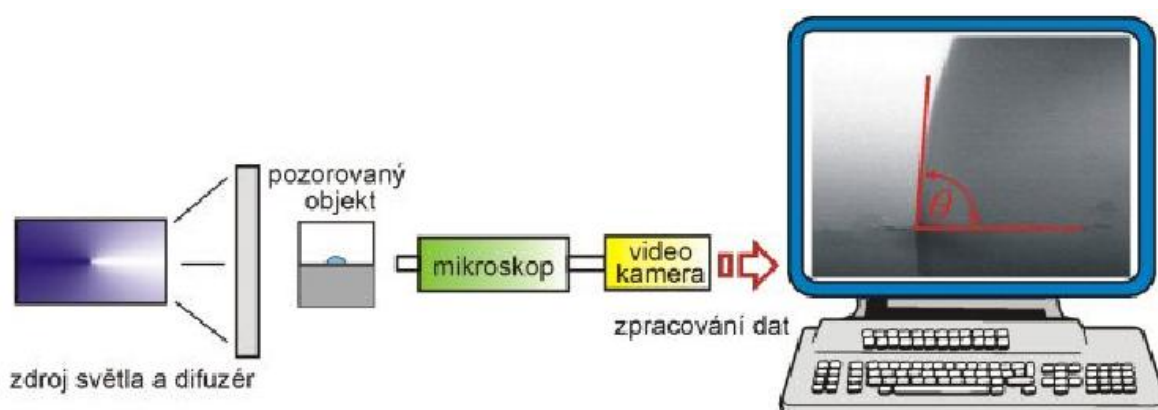
b) Měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilínající bublině

Bublina přilínající k tuhé látce ponořené do kapaliny nebo přisedlá kapka je pozorována mikroskopem vybaveným goniometrickým okulárem. Kontaktní úhel smáčení je určen tečnou sedící kapky v místě kontaktu s pevnou látkou. Vyhodnocení měření je provedeno pomocí videokamery, mikroskopu a počítače. Výsledky mohou být subjektivní, záleží na zkušenostech, zručnosti obsluhy a na přesnosti měření. [7, 8]



Obr. 8. a) Přisedlá kapka, b) přilínající bubliny. [7]

Použitím videokamery pro snímání obrazu kapky a počítače pro jeho digitalizaci a vyhodnocení se přesnost zvyšuje okolo  $1^\circ$  při stanovení úhlu smáčení. [7]



Obr. 9. Schématické uspořádání při měření úhlu smáčení. [7]

### 3.1.2 Nepřímé metody

Jsou založeny na tenzometrických metodách kapilární elevace na svislé destičce, vyvažování Wilhelmyho destičky a analýze profilu kapky (metoda ADSA). [7]

a) Kapilární elevace na svislé destičce

Metoda vychází z měření výšky  $h$ , do níž vystoupí meniskus na svislém povrchu destičky, ponořené do kapaliny. Metoda se používá ke stanovení hodnoty kontaktního úhlu mezi kapalinou (dvěma kapalinami) a tuhou fází, z které je možno připravit destičku, jejíž povrch je hladký, homogenní morfologicky i chemicky. K vyhodnocení úhlu smáčení musí být známa hodnota povrchového napětí pro stejné fázové rozhraní. Pro desku dostatečné šířky platí vztah, získaný integrací Laplaceovy-Youngovy rovnice:

$$\sin \theta = 1 - \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot h^2}{2 \gamma} \quad (1)$$

$\Delta \rho$  je rozdíl hustot kapaliny A a druhé kapalně fáze B nebo vrchní plynné,  $\theta$  úhel smáčení,  $h$  výška, do níž vystoupá meniskus a  $\gamma$  povrchové, popř. mezifázové napětí.

Odvození Laplaceovy-Youngovy rovnice:

V obecném bodě fázového rozhraní o souřadnicích  $(x, z)$  existuje rozdíl tlaků mezi konkávní a konvexní stranou rozhraní, pro který podle Laplaceovy - Youngovy rovnice platí

$$\Delta p(x, z) (= p_B - p_A) = \Delta \rho \cdot g \cdot z = \frac{\gamma}{R_1} \quad (2)$$

kde  $R_1$  je jeden z hlavních poloměrů křivosti (pro válcové rozhraní  $R_1 \rightarrow \infty$ ), který lze vyjádřit pomocí souřadnic  $\phi$  a  $z$  (obr. b):

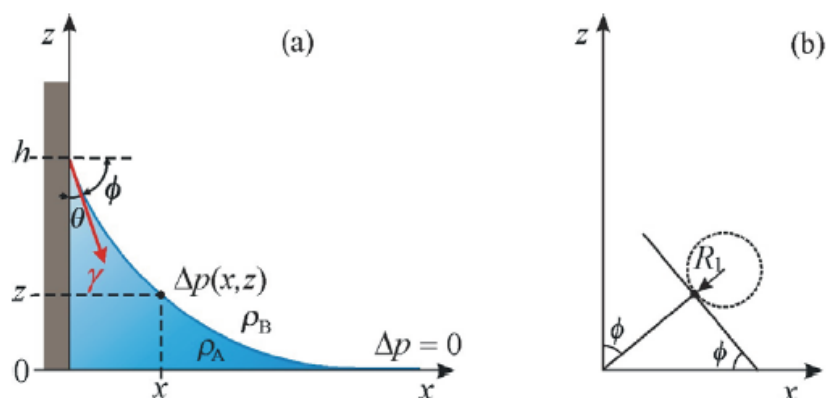
$$\frac{1}{R_1} = - \frac{d \cos \phi}{dz} \quad (3)$$

Po dosazení do výše uvedené Laplaceovy-Youngovy rovnice a integraci v mezích

od  $z = 0$ ,  $\phi = 0$  (na rovinném rozhraní je  $\Delta p = 0$ ) do  $z = h$ ,  $\phi = \pi - \theta$  ( $\cos \phi = -\sin \theta$ )

dostaneme

$$\sin \theta = 1 - \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot h^2}{2 \gamma} \quad (4)$$

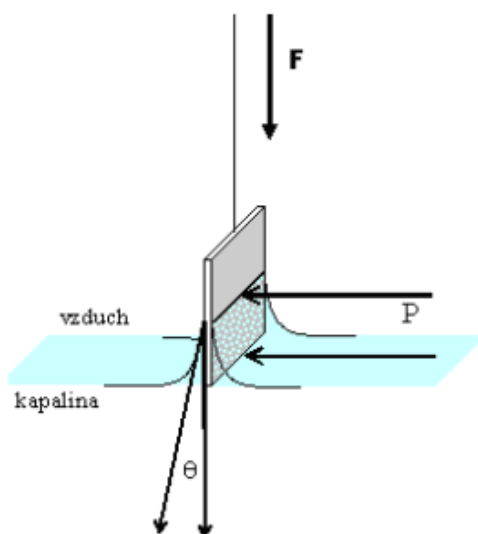


Obr. 10. Popis menisku vytvořeného kapalinou A u svislé stěny pomocí souřadnic  $x, z$  (obr.a),  $R_1$  a  $\phi$  (obr.b). [9]

Přesnost metody vychází především z přesného určení výšky menisku. K tomu je používáno katetometru, který stanovuje rozdíl výšek s přesností asi 0,003. Metoda je vhodná pro měření kontaktního úhlu jako funkce rychlosti postupu nebo ústupu rozhraní a pro měření teplotní závislosti kontaktního úhlu. [9]

#### b) Vyvažování Wilhelmyho destičky

Metoda se využívá již od 80. let ke zjišťování kontaktního úhlu smáčení. Princip metody je měření síly potřebné k vyvážení rovné svislé destičky vnořené do kapaliny. Komplikací v experimentální fázi může být při používání pórovitých vzorků. Problém může být způsoben absorpcí kapaliny. Například při měření pórovitých kamenů, vzorků ze dřeva či tkanin. V takovém případě mohou být výsledky zkreslené. [9]



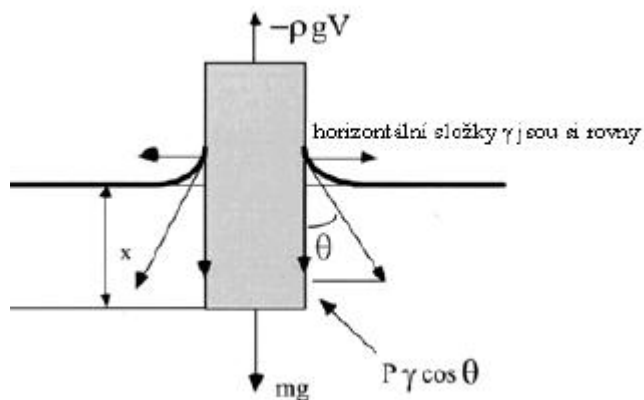
Obr. 11. Vyvažování Wilhelmyho destičky. [9]

Vnořením zkušebního tělesa do kapaliny je dána následující rovnice mezi silou  $F$  a úhlem smáčení  $\theta$

$$F(x) = mg + P\gamma\cos\theta - \rho gV \quad (5)$$

Kde –  $V$  je objem kapaliny vytlačený při ponoření tělesa do kapaliny,  $P$  je obvod ponořené části destičky,  $\rho$  hustota kapaliny,  $g$  značí tíhovou konstantu.

Pozn.: Umístění vah s destičkou mimo dotyk kapaliny je zpravidla brán za nulovou polohu, a proto není třeba svoji váhu destičky brát v úvahu ( $mg = 0$ ).



Obr. 12. Schéma Wilhelmyho metody. [9]

c) Analýza profilu kapky

Z metody dosedající kapky můžeme nepřímo vypočítat kontaktní úhel smáčení. Abychom mohli výpočet realizovat, měla by být kapka velmi malá, aby její odchylka od kulovitého tvaru byla zanedbatelná. Pro výšku kapky je dáno:

$$h = R \cdot (1 - \cos \theta) \quad (6)$$

Poloměr v místě dotyku kapky  $r_b$ , je dán:

$$r_b = R \cdot \sin \theta \quad (7)$$

Poté můžeme tedy napsat:

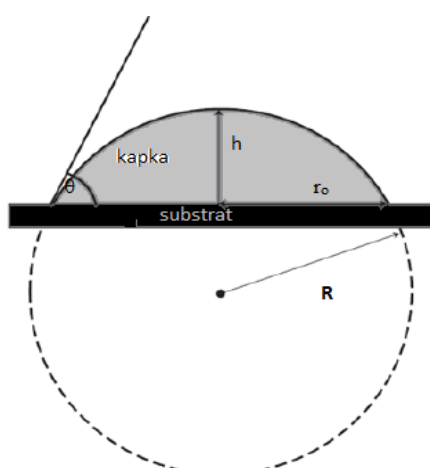
$$\frac{h}{r_b} = \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} = \tan \left( \frac{\theta}{2} \right) \quad (8)$$

Pokud změříme  $h$  a  $r_b$ , poté můžeme kontaktní úhel určit pomocí uvedených rovnic. U rozměrných kapek může být hodnota  $h$  a  $r_b$  zakreslena gravitací tak, že není možno rovnicí pro výpočet použít a je třeba daleko více složitějších výpočtů. Pokud ale známe objem kapky, pak můžeme kontaktní úhel vypočítat. V momentě, kdy poloměr dotyku kapky o známém objemu  $V$ ,  $r_b$  změříme, pak  $\theta$  můžeme vypočítat z rovnice získané pomocí trigonometrie.

$$\frac{r_b^3}{V} = \frac{3 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \quad (9)$$

Pokud máme možnost změřit poloměr  $r_b$  i výšku kapky  $h$  je lepší použít vztah:

$$\frac{r_b^2 h}{V} = \frac{3(1 + \cos \theta)}{\pi(2 + \cos \theta)} \quad (10)$$



Obr. 13. Analýza profilu kapky. [6]

$h$  - je výška profilu kapky [ $h = R (1 - \sin \theta)$ ]

$r_b$  - je poloměr kapky na tuhém povrchu [ $r_b = R \cdot \sin \theta$ ]

$R$  - je poloměr celé velké kapky

Z rovnic vyplývá, že základem kapky je určitý kruh, přestože je kapka vzhledem k různorodosti povrchu pevných látek jen zřídka kulovitěho tvaru. Což má za následek chybovost při využití této metody. [6]

## 3.2 Metody výpočtů povrchové energie

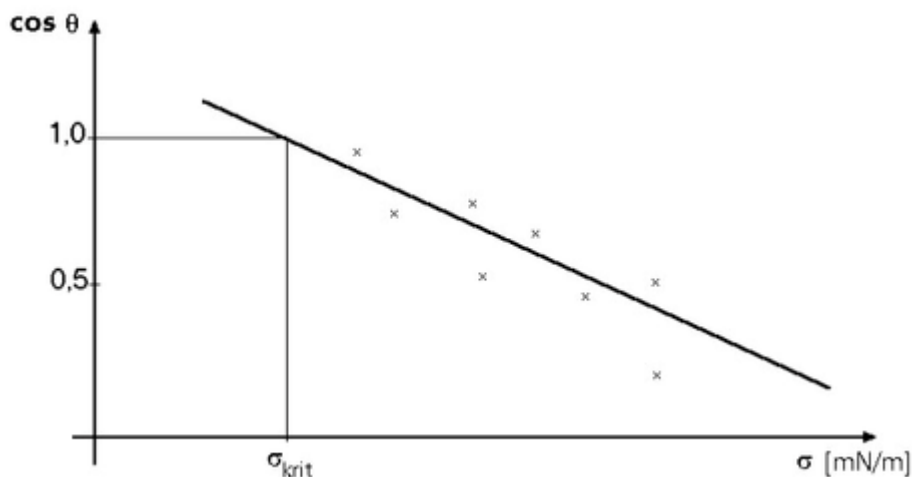
Pro výpočet povrchové energie neboli volné povrchové energie pevných látek můžeme použít několik přístupů. Celková povrchová energie pevných látek a kapalin je závislá na různých typech molekulárních interakcí, jako jsou disperzní (van der Waals), polární, a acidobazické interakce. Metody se liší v počtu komponentů, nebo parametrů, jimiž jsou vybaveny. Tyto odlišnosti musíme brát v potaz při rozhodování, která metoda je vhodná pro řešení daného problému. Níže si představíme některé z běžně používaných metod.

### 3.2.1 Zismanova metoda

Zimanův přístup spočívá pro měření kontaktních úhlů pro sérii kapalin ( $n$  - alkanů), na stejném vzorku - zpravidla polymer (Obr. 14). Zismanova metoda je založena na měření závislosti  $\cos \theta$  k celkové povrchové energii kapalin  $\gamma_1$ , matematicky  $\cos \theta = f(\gamma_1)$ . Lineární extrapolací ( $\cos \theta \rightarrow 1$ ) získal kritické povrchové napětí  $\gamma_{krit}$  (graf 1), to se týká případu, kdy kapaliny ideálně smáčí povrch pevné látky ( $\theta = 0^\circ$ ). Zismanova rovnice má pak tvar:

$$\cos \theta = 1 + b (\gamma_{krit} - \gamma_1) \quad (11)$$





Obr. 14. Stanovení kritického povrchového napětí metodou Zisman. [10]

### 3.2.2 Fowkesova metoda

Fowkesova metoda pro určování povrchové energie patří mezi často používané metody. Při styku dvou libovolných fází platí:

Lifshitz – van der Waalsova složka mezipovrchového napětí  $\gamma^{LW}$ .

Lifshitz – van der Waalsovy síly jsou tvořeny silami trojího druhu.

1. Coulombickými silami – tyto síly jsou významné zejména s výrazným dipólem – např. voda, amoniak, alkoholy. Během styku dvou povrchů obsahující permanentní dipóly se na mezifázi uplatňuje **coulombická složka povrchové energie  $\gamma^C$** .
2. Indukčními silami - jsou vyvolané indukčním způsobem, posílené dipóly se opět potají elektrostatickými silami, tyto síly mají za **následek indukční složku povrchové energie  $\gamma^I$** .
3. Disperzními silami – těmto silám odpovídá disperzní složka povrchové energie  $\gamma^D$ .

Lifshitzovy – van der Waalsovy síly zahrnují všechny elektromagnetické interakce založené na permanentních dipólech a indukovaných dipólech. Všechny tři parametry lze určit:

$$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D \quad (11)$$

Fowkes určil, že mezipovrchové interakce mezi dvěma objemovými fázemi se mohou vyskytovat pouze u sil stejného typu, tj: disperzní – disperzní, polární – polární, vodíkové můstky – vodíkové můstky. [11, 12]

Celková volná povrchová energie je suma všech mezimolekulárních sil, které se vyskytují na povrchu:

$$\gamma = \gamma^C + \gamma^I + \gamma^D + \gamma^{AB} + \gamma^H + \dots \quad (12)$$

kde:  $\gamma^C$  - coulombická složka povrchové energie

$\gamma^I$  - indukční složka povrchové energie

$\gamma^D$  - disperzní složka povrchové energie

$\gamma^{AB}$  - interakce mezi zásadami a kyselinami

$\gamma^H$  - vodíkové vazby

De facto je volná povrchová rozdělna pouze do dvou částí: disperzní  $\gamma^D$  a nedisperzní  $\gamma^N$  zahrnující všechny nedisperzní složky. [13]

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^N \quad (13)$$

#### a) Určení disperzní složky

Disperzní podíl povrchové energie je stanoven z měření kontaktního úhlu tehdy, je-li použita minimálně jedna čistě disperzní kapalina. Fowkes se domníval, že se na adhezi podílí pouze interakce na rozhraní a z tohoto hlediska jsou tedy důležité pouze disperzní síly. Na základě této myšlenky určil Fowkes následující rovnice, které jsou použitelné na systémy, u nichž jsou pouze disperzní síly společné oběma fázím. Fowkes měřil povrchové napětí mezi sérií alkanů (od n - hexanu k n - tetradekanu). Alkany byly brány za modelové tekutiny, protože interagují pouze skrze slabé disperzní síly. Jejich molekuly neobsahují ani polární nebo ionizovatelné funkční skupiny. [14]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} \quad (14)$$

Indexy 1 a 2 označují fázi 1 a 2. Použitím této rovnice na rozhraní pevná látka kapalina dostaneme. [15]

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \sqrt{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \gamma_1 - \sqrt{\gamma_s^d + \gamma_l^d} \quad (15)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (16)$$

$\gamma_l^d$  a  $\gamma_s^d$  značí disperzní části povrchové energie kapaliny a pevné látky. Použitím Youngovy rovnice dostaneme úpravou rovnici:

$$\cos \theta + 1 = 2 \sqrt{\gamma_s^d / \gamma_l^d} \quad (17)$$

Úpravou pak:

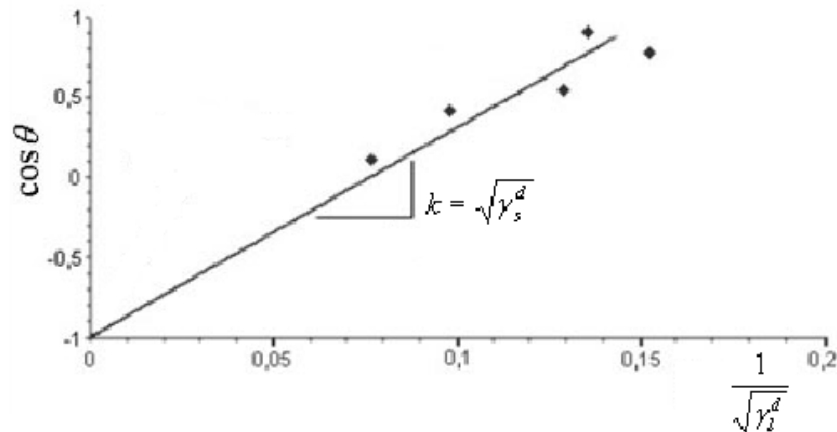
$$\cos \theta = 2 \sqrt{\gamma_s^d} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma_l^d}} - 1 \quad (18)$$

Pokud je použita nepolární kapalina. Pak  $\gamma_l = \gamma_l^d$  můžeme tedy psát:

$$(1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d / \gamma_l} \quad (19)$$

Pomocí obecné rovnice přímky  $y = kx + q$ , určíme příslušnou závislost  $\cos \theta$  k  $\frac{1}{\sqrt{\gamma_l^d}}$ .

Směrnice nám určuje disperzní část povrchové energie pevné látky. [16]



Obr. 15. Disperzní frakce pomocí Fowkes metody.[16]

Kombinací rovnice (19) s Young - Duprého rovnicí dostaneme rovnici pro určení disperzních komponentů povrchového napětí formulovanou Fowkesem a Goodem:

$$W_A^d = \gamma_1 \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_s^d + \gamma_l^d} \quad (20)$$

Takto upravená rovnice nám zajistí výpočet disperzního podílu volné povrchové energie  $\gamma_s^d$  z experimentálně získaných hodnot  $\theta$ ,  $\gamma_l$  a  $\gamma_l^d$ .

Rovnice 18, 19, 20 jsou platné pouze tehdy, když je kapalina a pevná látka nepolární. Významná data získáme také v případě nepolárnosti pevné látky anebo kapaliny. [15, 16, 17, 18]

*b) Stanovení polární složky*

Pro určení polární složky použijeme rovnici (17), kterou rozšíříme o polární komponentu  $\gamma^p$  do následujícího tvaru:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left( \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \right) \quad (21)$$

Také platí, že adhezní práce je součtem disperzní a polární složky:

$$W_A = W_A^d + W_A^p \quad (22)$$

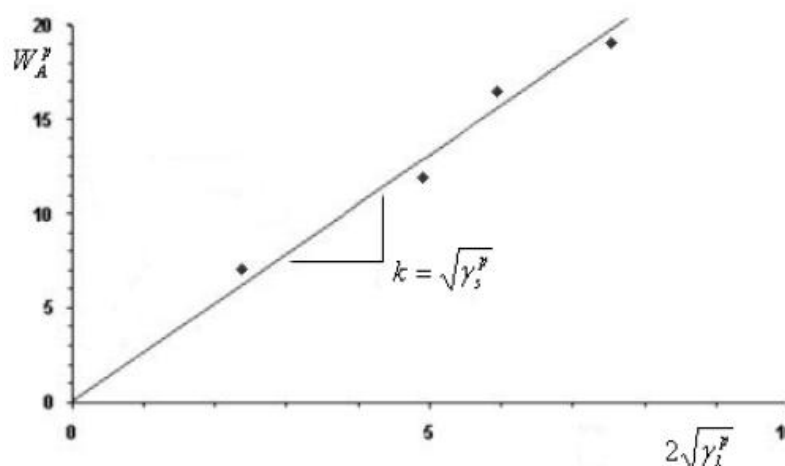
Kombinací a úpravou rovnic (20), (21), (22) dostaneme následující tvar:

$$W_A^p = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) - 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^p}$$

Pomocí tohoto vztahu je změřen kontaktní úhel kapaliny s disperzní a polární složkou.  $W_A^p$  je určeno pro každou kapalinu. Polární adhezní práce je tedy:

$$W_A^p = 2 \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^p} \quad (23)$$

Vynesením závislosti polární složky adhezní práce  $W_A^p$  a polární komponenty povrchové energie kapaliny  $2\sqrt{\gamma_l^p}$  do grafu, nám dovolí ze směrnice určit její polární část povrchové energie tuhé látky. [16, 20]



Obr. 16. Určení polární složky povrchové energie podle Fowkese. [20]

### 3.2.3 Owens, Wendt, Rabel, Kaelble (OWRK) metoda

Metoda vychází z Fowkesovy teorie. Povrchovou energii určíme pomocí dvou kapalin, u kterých známe polární a disperzní komponenty – polární a nepolární kapalina. Polární kapalina by měla mít vyšší povrchové napětí než očekávaná hodnota  $\gamma_s$ . Podle OWRK metody je povrchové napětí dáno součtem disperzních  $\gamma_s$  a polárních  $\gamma_p$  složek.

Pro kapalinu:

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad (24)$$

Pro pevnou látku

$$\gamma_l = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (25)$$

U OWRK metody byla použita rovnice (21) s kombinací s Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left( \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \right) \quad (26)$$

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_l}{2 \sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (27)$$

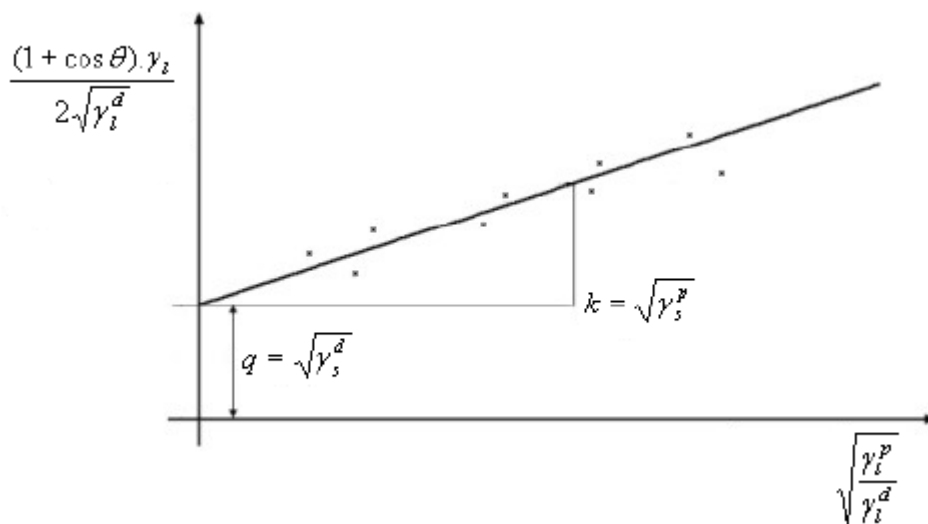
Neznámé  $\gamma_s^d$  a  $\gamma_s^p$  objevující se v rovnici (21) mohou být stanoveny prostřednictvím kontaktního úhlu na daném povrchu za použití nejméně dvou různých kapalin, u nichž známe hodnoty  $\gamma_l^d$  a  $\gamma_l^p$ . [16]

$$\frac{(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}$$

$$\Downarrow \quad \Downarrow \quad \Downarrow \quad \Downarrow$$

$$y \quad k \quad x \quad q$$

Z rovnice přímky určíme příslušnou závislost a směrnice nám dá podíl polární komponenty povrchové energie pevné látky.



Obr. 17. Stanovení disperzní a polární části povrchové energie pevné látky podle OWRK metody. [16]

Metoda OWK se používá pro určování povrchového napětí polymerních vrstev. [16]

### 3.2.4 Wu metoda

U této metody platí, že povrchová energie je dána součtem polární  $\gamma_p$  a disperzní části  $\gamma_d$ . Při výpočtu povrchové energie se používá harmonického průměru (místo geometrického). Sloučením rovnice pro mezifázovou energii mezi kapalinou a pevnou látkou dostaneme vztah:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left( \frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (28)$$

S Young – Duprého rovnicí nám dá konečný vztah pro výpočet složek povrchové energie:

$$(1 + \cos \theta_i) \gamma_l = 4 \left( \frac{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad (29)$$

V této rovnici jsou dvě neznámé hodnoty  $\gamma_s^d, \gamma_s^p$ . Hodnoty  $\gamma_l^d, \gamma_l^p$  jsou z tabulky číslo 1. Wu změřil kontaktní úhly pro dvě kapaliny na pevném povrchu. Na základě řešení rovnice stanovil následující substituční vztahy. Řešením rovnic dostaneme dvě řešení  $\gamma_s^d$  a  $\gamma_s^p$ . Pouze jedno určuje skutečnou povrchovou energii. [18, 21]

$$(b_2 + c_2 - a_2) \gamma_s^d \cdot \gamma_s^p + c_2(b_2 - a_2) \gamma_s^d + b_2(c_2 - a_2) \gamma_s^p - a_2 b_2 c_2 = 0 \quad (30)$$

Pro kapalinu 1 proměnné  $a_1, b_1, c_1$ :

$$a_1 = \frac{1}{4} \gamma_{l,1} (\cos \theta_1 + 1) \quad (31)$$

$$b_1 = \gamma_{l,1}^d$$

$$c_1 = \gamma_{l,1}^p$$

Pro kapalinu 2 proměnné  $a_2, b_2, c_2$ :

$$a_2 = \frac{1}{4} \gamma_{l,2} (\cos \theta_2 + 1) \quad (32)$$

$$b_2 = \gamma_{l,2}^d$$

$$c_2 = \gamma_{l,2}^p$$

### 3.2.5 Van Ossova (acido-bazická) teorie

Acidobazická interakce je tehdy, když přijde do styku zásada (elektronový dárce nebo protonový příjemce) s kyselinou (protonový dárce nebo elektronový příjemce). Van Ossovou teorií můžeme určit elektron - dárce a elektron - příjemce povrchové energie. Takže celková povrchová energie je tedy součet  $\gamma^{LW}$  disperzní a acidobazické složky  $\gamma^{AB}$ .

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (33)$$

Povrchovou energii můžeme určit podle Young – Duprého rovnice vyjádřené pomocí kyselé složky  $\gamma^+$  a zásadité složky  $\gamma^-$ :

$$(1 + \cos \theta_i) \gamma_i = 2 \left( \sqrt{\gamma_i^{LW} \cdot \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \cdot \gamma_j^+} \right) \quad (34)$$

$i$  je kapalina a  $j$  - pevná látka. Hodnoty můžeme stanovit z měření kontaktního úhlu se třemi kapalinami, kdy dvě z nich musí mít polární složku. Ta je dána:

$$\gamma^{AB} = 2 \sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (35)$$

Rovnice (34) píšeme do tvaru matice  $Ax = B$  s údaji kontaktního úhlu jednotlivých kapalin na pevné látce. Použijeme více jak tři kapaliny, následně zvolíme metodu nejmenších čtverců k určení koeficientů v rovnici. (36)

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1^{LW}}} = \sqrt{\gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_i^-}{\gamma_i^{LW}}} + \sqrt{\gamma_s^-} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_i^+}{\gamma_i^{LW}}} \quad (36)$$

Metoda s použitím třech kapalin není příliš stabilní v tom, když zvolíme špatně testovací kapaliny, na rozdíl od metody regresivní. Výsledek regresivní metody je obvykle blízký výstupu tříkapalinové metody s kombinací doporučených kapalin. [22]



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je analyzovat zkušební tělesa z různých polymerních materiálů pro lepší finální operaci lakování. Zkušební tělesa budou modifikována v plazmové komoře - Europlasma NV, kde budou aktivována s proměnnou délkou plazmování za pomoci různých atmosférických plynů. Bude stanovena povrchové energie v časových intervalech od doby plazmování pomocí kapkové metody a speciálních fix. U zkušebních těles, která budou dosahovat hraniční povrchovou energie pro přilnavost laku, bude proveden mřížkový test. Podle naměřených výsledků bude určena optimální délka času plazmování a atmosférický plyn. Zásady vypracování:

- příprava zkušebních těles pro experiment
- provedení experimentu
- vyhodnocení experimentu.

## 5 POUŽITÝ MATERIÁL

### PPS (polyfenylsulfid)

Fotron (obchodní název) – plněný 65% skelnými vlákny

PPS patří do **high-tech polymerů** – velice drahé polymery, které nabízejí vysoké užité vlastnosti, vyráběny většinou pro aplikace vyžadující vysokou tepelnou odolnost.

### PP (polypropylen)

Borealis Me 212U-9502 černý - neplněný

Saxalen černý PPH320 30% GF - plněný 30% skelným vláknem

Taboren PR58 T20 073 onyx - plněný 20% talkem

Taboren PH82 T40 014 černý - plněný 40% talkem

PP patří do **standartních polymerů** – nejlevnější polymery pro běžné použití, zabírající největší objem výroby.

### ABS (akrylonitril-butadien-styren)

Novodur HH112 - neplněný

ABS patří do **konstrukčních polymerů** – z cenového hlediska patří mezi levnější konstrukční polymery. Použití pro náročné technické aplikace. Nejvíce se používají pro vnitřní a vnější aplikace v automobilovém průmyslu.

### PC ABS (polykarbonát akrylonitril-butadien-styren)

Bayblend T45 - podíl PC 45%

Bayblend T65 – podíl PC 65%

Bayblend T48- podíl PC 85%

PC ABS jsou **konstrukční polymery** – mají vyšší užitečné vlastnosti a vyšší tepelnou odolnost, používají se pro konstrukční aplikace.

**PC (polykarbonát)**

Makrolon 2405 černý - neplněný

Makrolon 2407 bílý - neplněný

PC – patří do **konstrukčních polymerů** – draží polymery, vyznačují se vyšší tepelnou odolností a vyššími užitnými vlastnostmi, používané pro konstrukční aplikace.

**PA (Polyamid)**

Altech PA6 - neplněný

PA – je **konstrukční polymer** – výrazně dražší, velmi dobré užitné vlastnosti a tepelná odolnost, konstrukční aplikace.

*Tab. 1. Seznam použitých polymerů.*

1	PPS plněný 65% skelnými vlákny
2	PP Borealis Me 212U-9502 černý - neplněný
3	PP Saxalen černý PPH320 30% GF - plněný 30% skelným vláknem
4	PP Taboren PR58 T20 073 onyx - plněný 20% talkem
5	PP Taboren PH82 T40 014 černý - plněný 40% talkem
6	ABS Novodur HH112 - neplněný
7	PC/ABS Bayblend T45 – podíl PC 45%
8	PC/ABS Bayblend T65 - podíl PC 65%
9	PC/ABS Bayblend T48- podíl PC 85%
10	PC Makrolon 2405 černý - neplněný
11	PC Makrolon 2407 bílý – neplněný
12	PA Altech PA6 - neplněný

## 6 AKTIVACE POVRCHU PLAZMATEM

### 6.1 Příprava zkušebních těles

Polymery byly lisovány na vstřikovacím stroji Engel ES 330/80 HLS na zkušební tělesa. Tvar zkušebního tělesa lze spatřit na následujícím obrázku (Obr. 18).

Základní parametry vstřikovacího stroje:

- |                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| ○ Uzavírací síla         | 80 [t]                 |
| ○ Průměr šneku           | 35 [mm]                |
| ○ Poměr šneku L/D        | 20 [-]                 |
| ○ Vstřikovací objem      | 154 [cm <sup>3</sup> ] |
| ○ Rozměr upínacích desek | 660 x 560 [mm]         |



*Obr. 18. Zkušební těleso.*

### 6.2 Úprava v plazmovací peci

Testovací tělesa byla modifikována v plazmové komoře Europlasma NV ve společnosti Plastika a.s. parametry generátoru výkon 3 kV, frekvence 40 kHz. Zkušební tělesa byla plazmována v časových intervalech 3 minuty, 5 minut, 10 minut v atmosféře kyslík a 3 minuty v atmosféře vzduch při 100 % průtoku atmosférických plynů.



*Obr. 19. Plazmovací komora Europlasma NV.*

### 6.2.1 Princip procesu

Zkušební tělesa byla vložena na speciální vozík (Obr. 20) a byla vsunuta do plazmové komory (Obr. 19). Poté došlo k uzavření komory. Komora byla čerpána do vákua přibližně 100 mTorr. Poté byl zaveden procesní plyn do komory. Po stabilizaci plynu došlo ke spuštění generátoru a povrchová úprava zkušebních těles začala (Obr. 21). Po úpravě byl generátor a průtok plynu vypnut. Komora se odvzdušnila a dveře komory byly připraveny k otevření. Zkušební tělesa byla povrchově upravena a připravena k vyjmutí.

#### **Komora:**

Vnitřní rozměr: 700 x 700 x 1200 mm

Materiál: hliník

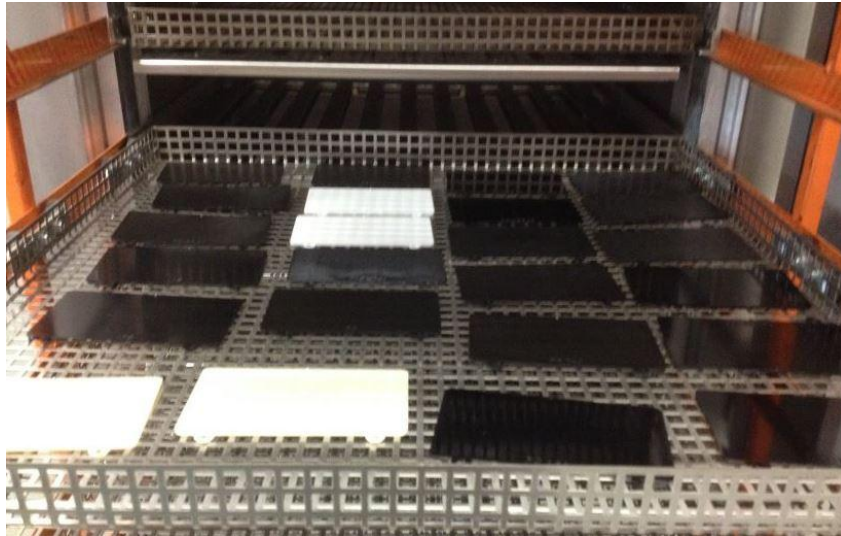
Tloušťka stěny: 30 mm

Objem: 580 litrů

Elektrody: 9 vodorovných elektrod

Nosiče: 8 nosičů, rozměry nosiče 591 x 697 mm

Nakládání: nakládací vozíky



*Obr. 20. Vkládání zkušebních těles do plazmové komory.*



*Obr. 21. Probíhající povrchová úprava v plazmové komoře.*

## 7 ANALÝZA ZKUŠEBNÍCH TĚLES

Po modifikaci zkušebních těles v plazmové komoře byla provedena analýza povrchu podle experimentálních metod a její vyhodnocení v programu Surface energy evaluation systém (SEE system) a speciálních fix.

### Podmínky měření:

vzdušná vlhkost ( $34,3 \pm 0,4$ ) %

teplota ( $22,8 \pm 0,6$ ) °C

### 7.1 Určení volné povrchové energie

Volná povrchová energie byla změřena metodou přisedlé kapky a vycházela z naměřených kontaktních úhlů smáčení. Na zkušební tělesa byly nanесeny kapky referenčních kapalin o objemu 4  $\mu$ l a ze získaných kontaktních úhlů byla určena volná povrchová energie. K vyhodnocení bylo využito SEE systém od firmy Advex. Jde o přístroj pro měření statického kontaktního úhlu metodou sedící kapky. Pomocí CCD kamery bylo provedeno počítačové vyhodnocení hodnot kontaktních úhlů. Obraz byl zaznamenáván v programu, který umožňoval vykreslení tvaru kapky a vypočítal tečnu k vykreslenému oblouku. Software pro výpočet povrchové energie používá různé matematické metody. Mezi nejpoužívanější metody patří (Owens–Wendt–Rable-Keable, Wu, Lifshitz-van de Waals/acid-base atd.).



Obr. 22. Kapky na zkušebním tělese.

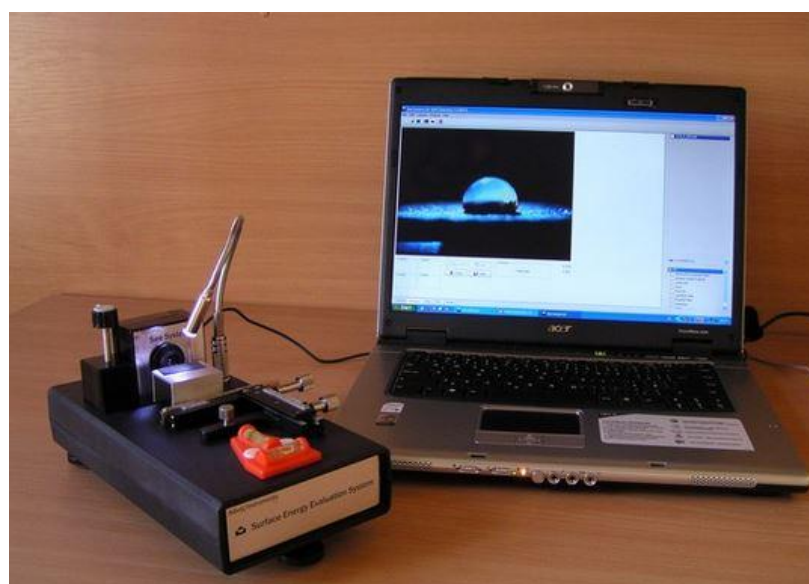


**Refereční kapaliny**

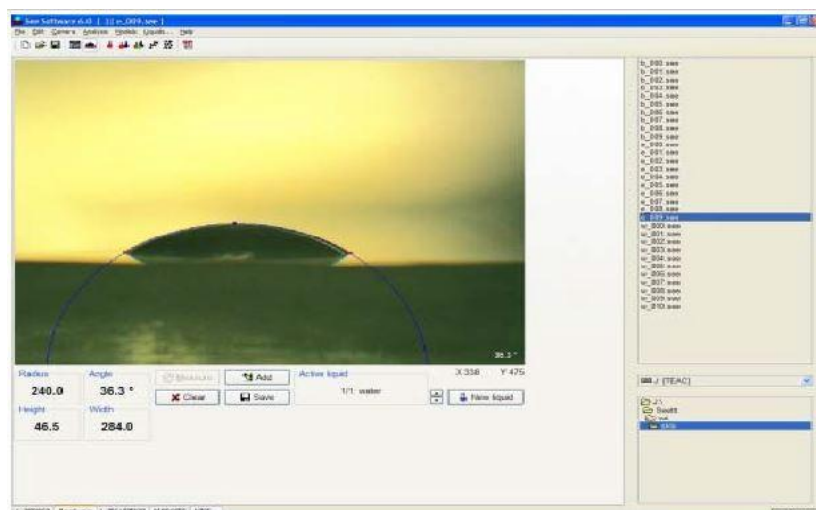
Pro stanovení volné povrchové energie byly použity kapaliny: destilovaná voda, glycerol, ethylenglykol.

Tab. 2. Charakteristika použitých kapalin.

KAPALINA	POVRCHOVÉ NAPĚTÍ $\gamma$ [mN/m]	HUSTOTA $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	VISKOZITA [mPa.s]
ETHYLENGLYKOL (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	47,7	1,109	21,81
GLYCEROL (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	65,2	1,263	924,7
destil. VODA (H <sub>2</sub> O)	72,8	0,998	1,002



Obr. 23. Přístroj Surface Energy Evaluation systém.



Obr. 24. Softwarové prostředí Surface Energy Evaluation systém.

## 7.2 Měření povrchové energie pomocí speciálních fix

Povrchová energie patří k rozhodujícím kritériím pro přilnavost laků, lepidel, nátěrů na plastovém povrchu. Se stoupající povrchovou energií by měla být lepší adheze lepidel, nátěrů, laků na plastovém díle. Důvody pro nízkou povrchovou energii mohou být také dány faktory ovlivňující povrchovou energii: prašné prostředí, otisky prstů, tuky, oleje. Z protokolu o uvolnění do výroby jako limitní hodnota povrchové energie vhodná pro přilnavost se udává hodnota 38 – 40 (mN/m). Pokud by byla hodnota pod tímto limitem, přilnavost by měla být nedostačující a pokud by byla povrchová energie vyšší, adheze by měla být dostatečná.

### Určení povrchové energie testovacími fixy

Fixy pro určení povrchové energie v sobě obsahují inkoust pro určení povrchové energie plastových dílů. Měření povrchové energie pomocí fix udávalo okamžitý výsledek o hodnotě povrchové energie a taky o čistotě povrchu zkušebních těles.

### Postup měření fixy

Povrchová energie na zkušebních tělesech byla určována tahem špičky neboli plstěnou špičkou po povrchu zkušebních těles. Na začátku měření byl použit fix s nejnižší hodnotou. Pokud inkoustová linie na povrchu zkušebního tělesa zůstala nezměněna po dobu pěti vteřin, neměla tendenci se vytrácet, smršťovat v kapky, tak byla povrchová energie zkušebního tělesa stejná nebo vyšší. V takovém případě byl použit fix s vyšší hodnotou. Tako-

vý způsob byl aplikován do doby, kdy testovací linie měla tendenci se vytrácet, měnit se, neboli se smršťovat do tvaru podobající se kapce. Při takovém výsledku byla povrchová energie přiřazena k předešlé fixy, která na povrchu zkušebního tělesa zůstala beze změny.



Obr. 25. Měření povrchové energie pomocí fix.

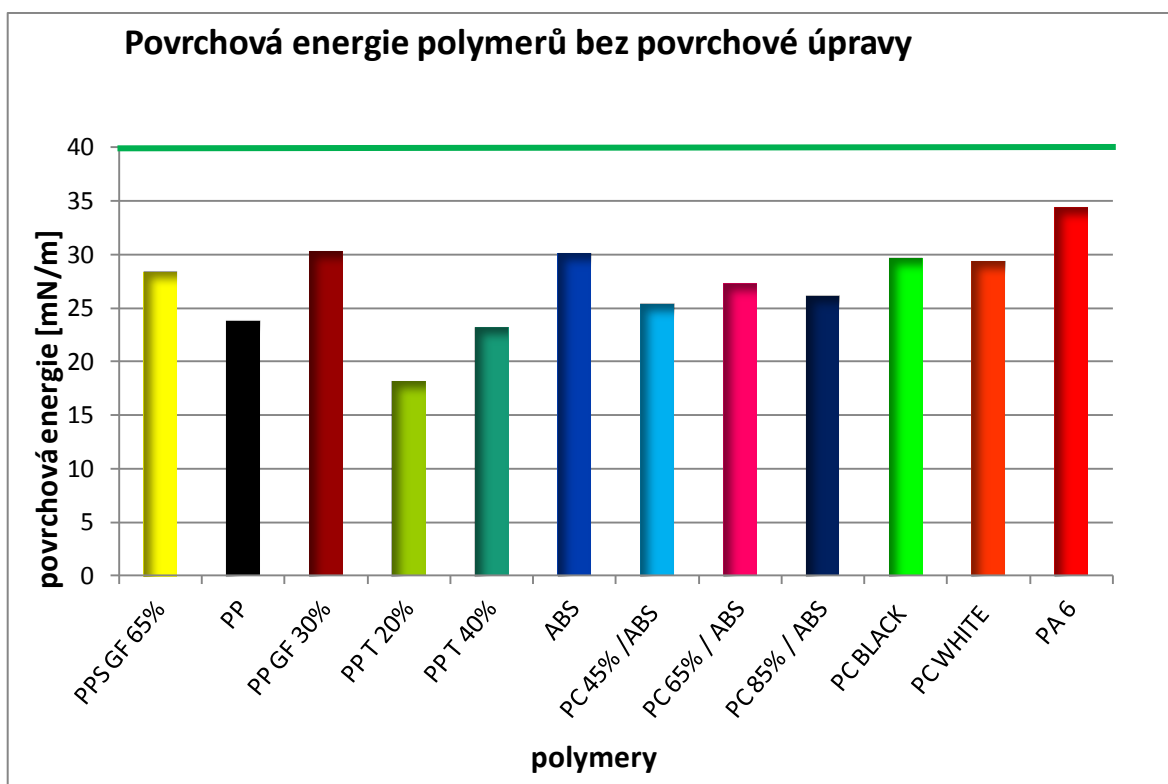


Obr. 26. Sady testovacích fix.

## 8 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

Cílem práce bylo prozkoumat vliv plazmové úpravy na velikost volné povrchové energie u vybraných typů polymerů. Změna volné povrchové energie byla zkoumána metodou přisedlé kapky a následně byly výsledky porovnány se speciálními fixy, které se využívají v průmyslu pro rychlé určení efektivity plazmové úpravy. Nejprve jsem změřil zkušební tělesa bez povrchové úpravy, abych mohl porovnat k jakému nárůstu došlo po povrchové úpravě plazmou.

Pozn. Zelená přímka charakterizuje zákaznický požadavek pro hodnotu povrchové energie (40 mN/m) před lakováním.



Obr. 27. Povrchová energie polymerů bez úpravy.

Podle zákaznických požadavků povrchová energie nemodifikovaných zkušebních těles je pod jejich limitní hodnotou.

## 8.1 Plazmování kyslíkem

Plazmování pomocí kyslíku bylo provedeno v délce 3 minuty, 5 minut a 10 minut. Výsledné hodnoty povrchové energie byly zaznamenány do tabulek a následné grafické zobrazení výsledků See systému.

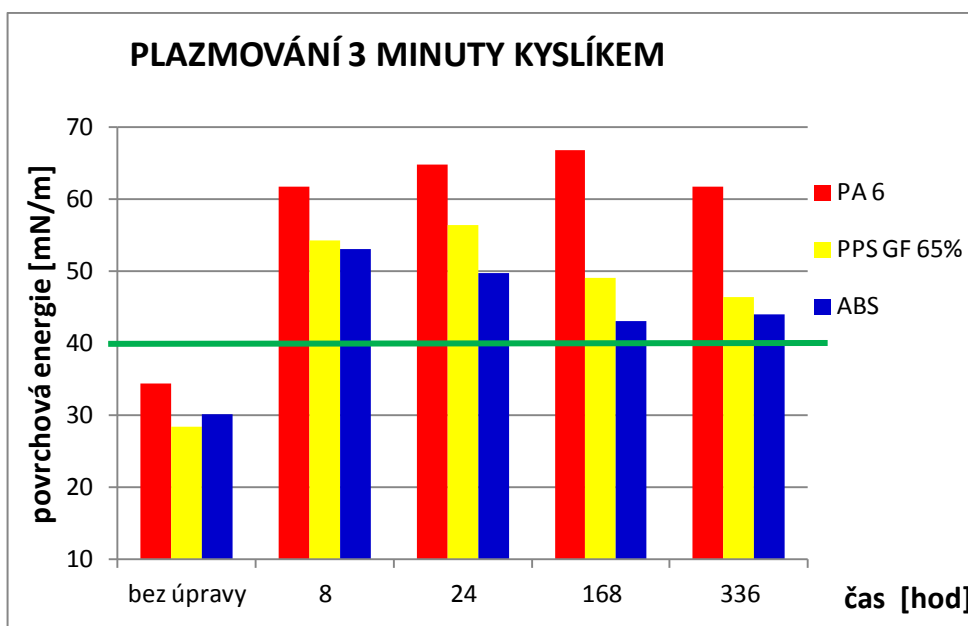
### 8.1.1 Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 3 minuty

Tab. 3. Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 3 minuty.

Plazmování kyslíkem 3 minuty						
č.	polymer	metoda měření (mN/m)	čas (hod)			
			do 8(hod)	24(hod)	168(hod)	336(hod)
1	PPS GF 65%	See systém (mN/m)	54,3	56,4	49	46,4
		Fixy (mN/m)	54	54	54	48
2	PP	See systém (mN/m)	37,9	35,1	36	34,1
		Fixy (mN/m)	36	36	36	36
3	PP GF 30%	See systém (mN/m)	42,3	38,5	37,5	38,7
		Fixy (mN/m)	36	36	36	36
4	PP T 20%	See systém (mN/m)	38,6	36,5	35,7	36
		Fixy (mN/m)	36	36	36	36
5	PP T 40%	See systém (mN/m)	35,7	39,1	36,5	34,2
		Fixy (mN/m)	36	36	36	36
6	ABS	See systém (mN/m)	53	49,7	43,2	44
		Fixy (mN/m)	58	58	44	44
7	PC 45% / ABS	See systém (mN/m)	50,3	51,7	45,5	43
		Fixy (mN/m)	58	58	54	48
8	PC 65% / ABS	See systém (mN/m)	49,3	45,3	42,4	41,9
		Fixy (mN/m)	44	50	54	44
9	PC 85% / ABS	See systém (mN/m)	51,7	50,5	44,3	42,8
		Fixy (mN/m)	54	58	44	44
10	PC Black	See systém (mN/m)	59,7	48,6	52,7	44,5
		Fixy (mN/m)	54	50	50	44
11	PC white	See systém (mN/m)	53,6	47	41,5	41,4
		Fixy (mN/m)	50	48	46	44
12	PA6	See systém (mN/m)	61,7	64,8	66,7	61,7
		Fixy (mN/m)	58	66	66	58

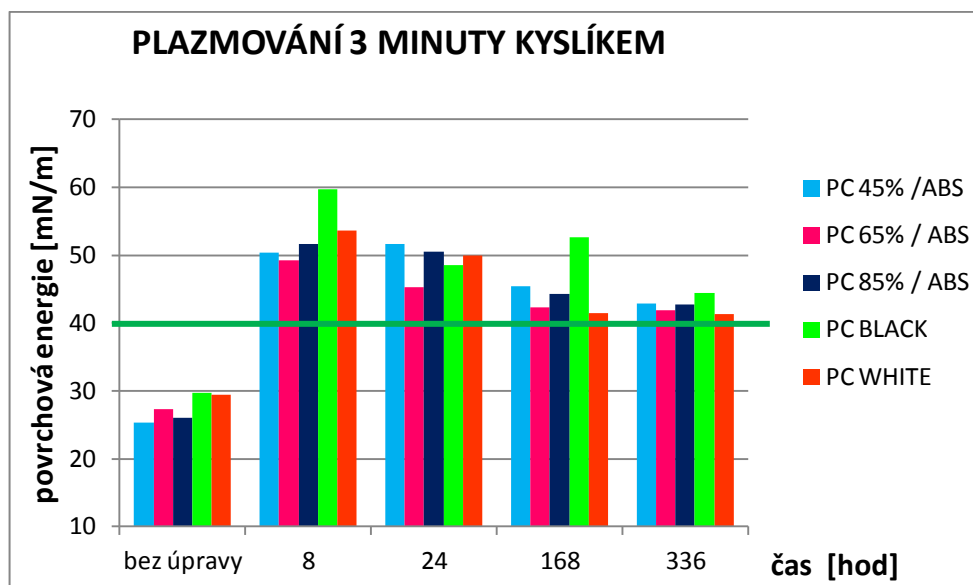
V tabulce (Tab. 3) jsou výsledky měření povrchové energie zkušebních těles pomocí See systému a speciálních fix. Hodnoty povrchové energie změřené pomocí speciálních fix

mohly být ovlivněny odlišnou dobou výroby jednotlivých sad a také omezeným počtem fix pro měření. K nejvyššímu nárůstu povrchové energie oproti nemodifikovaným zkušební tělesům došlo v měření do 8 hodin od plazmování, kde se pohyboval nárůst o 40 – 112 % k původní povrchové energii nemodifikovaných zkušebních těles.



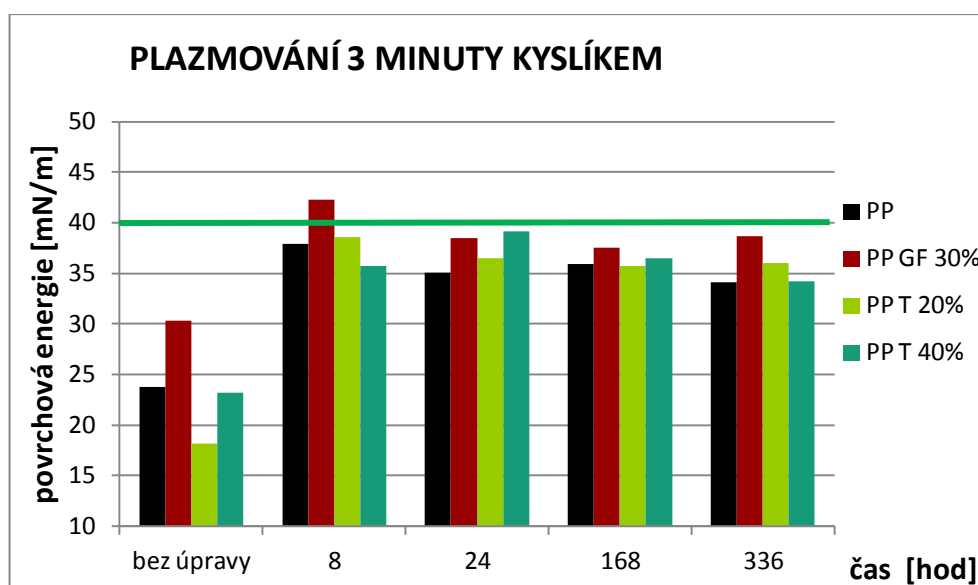
Obr. 28. Závislost povrchové energie v čase.

Po úpravě plazmatem splnila zkušební tělesa zákaznický požadavek (Obr. 28). Došlo k nárůstu povrchové energie v průběhu časové závislosti (8 – 336 hod.) u PA6 o 63 - 99 %, u ABS o 46 - 76 % a PPS GF 65% o 63 - 91% k původním nemodifikovaným zkušební tělesům.



Obr. 29. Závislost povrchové energie v čase.

Obrázek 29 popisuje vliv plazmové úpravy 3 min na povrchovou energii u vybraných typů PC. Nejvyšší povrchová energie byla naměřena do 8 hodin od plazmování, kde povrchová energie vybraných zkušebních těles vzrostla o 81 - 101 % k tělesům bez povrchové úpravy. S postupem času od úpravy plazmou dochází k mírnému poklesu povrchové energie po měření za 336 hodin od plazmování, byl nejnižší nárůst povrchové energie o 41 - 69 %.



Obr. 30. Závislost povrchové energie v čase.

I přes nárůst povrchové energie v časové závislosti (8 – 336 hod.) o 28 – 112 % nedošlo u většiny zkušebních těles ke splnění zákaznických požadavků. Pouze těleso PP GF 30% splňovalo daný požadavek, a to v měření do 8 hodin. (Obr. 30).

### 8.1.2 Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 5 minuty

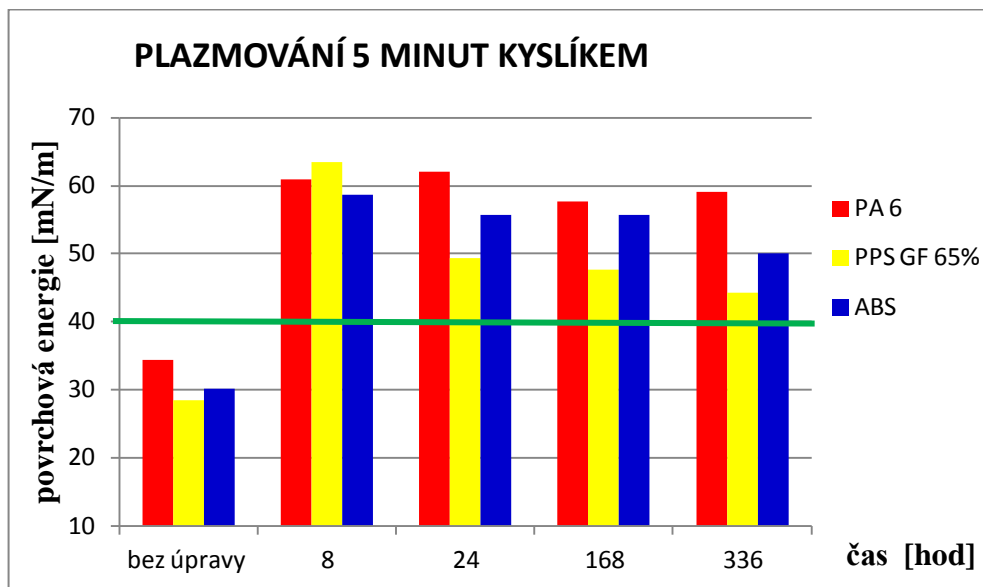
Tab. 4. Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 5 minut.

Plazmování kyslíkem 5 minut						
č.	polymer	metoda měření (mN/m)	čas (hod)			
			do 8(hod)	24(hod)	168(hod)	336(hod)
1	PPS GF 65%	See systém (mN/m)	63,5	49,3	47,6	44,3
		Fixy (mN/m)	58	54	54	54
2	PP	See systém (mN/m)	37,1	39,3	40,6	36
		Fixy (mN/m)	36	36	36	36
3	PP GF 30%	See systém (mN/m)	41,2	39,1	38,2	39
		Fixy (mN/m)	38	36	36	36
4	PP T 20%	See systém (mN/m)	40,2	40,1	36,7	38,8
		Fixy (mN/m)	38	36	36	36
5	PP T 40%	See systém (mN/m)	40,8	39,7	39,1	38
		Fixy (mN/m)	38	36	36	36
6	ABS	See systém (mN/m)	58,7	55,6	55,7	50,1
		Fixy (mN/m)	58	58	58	54
7	PC 45% / ABS	See systém (mN/m)	52,7	48,6	55,7	50,1
		Fixy (mN/m)	54	54	58	54
8	PC 65% / ABS	See systém (mN/m)	47	48,3	49,4	49,8
		Fixy (mN/m)	46	54	54	54
9	PC 85% / ABS	See systém (mN/m)	51,6	51,4	51,7	42,4
		Fixy (mN/m)	58	58	54	50
10	PC Black	See systém (mN/m)	62,3	52,6	48,4	47,6
		Fixy (mN/m)	62	54	50	50
11	PC white	See systém (mN/m)	57,9	51,6	46,5	44,5
		Fixy (mN/m)	54	54	48	44
12	PA6	See systém (mN/m)	60,9	62,1	57,6	59,1
		Fixy (mN/m)	58	58	58	58

Tabulka (Tab. 4.) uvádí výsledky měření povrchové energie zkušebních těles pomocí See systému a speciálních fix. Hodnoty povrchové energie změřené pomocí speciálních fix mohly být ovlivněny odlišnou dobou výroby jednotlivých sad a také omezeným počtem fix.

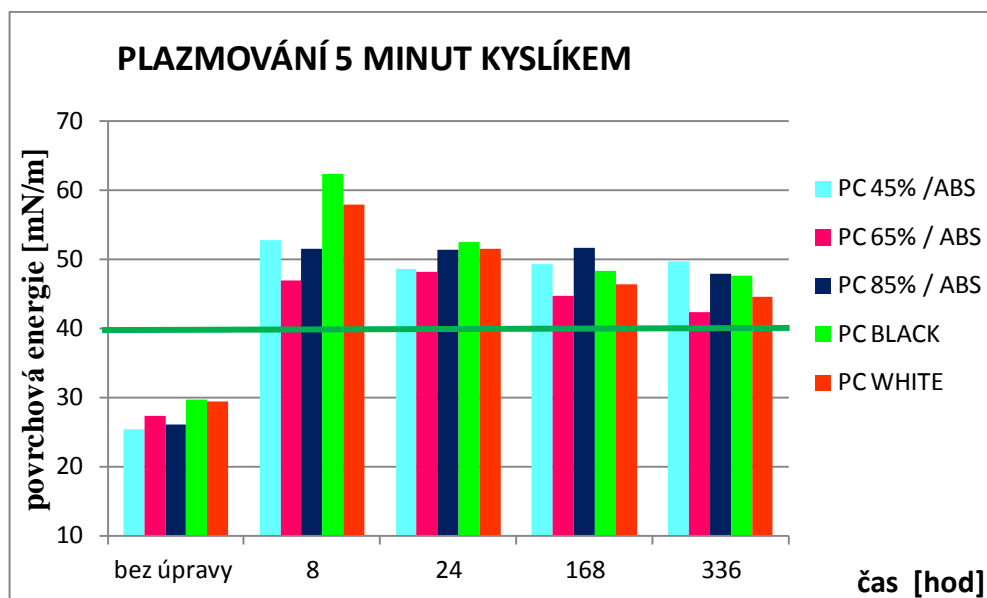


Nejvyšší nárůst u většiny polymerů byl změřen do 8 hodin od plazmování, kde došlo ke zvýšení o 36 – 121 % k původním nemodifikovaným tělesům.



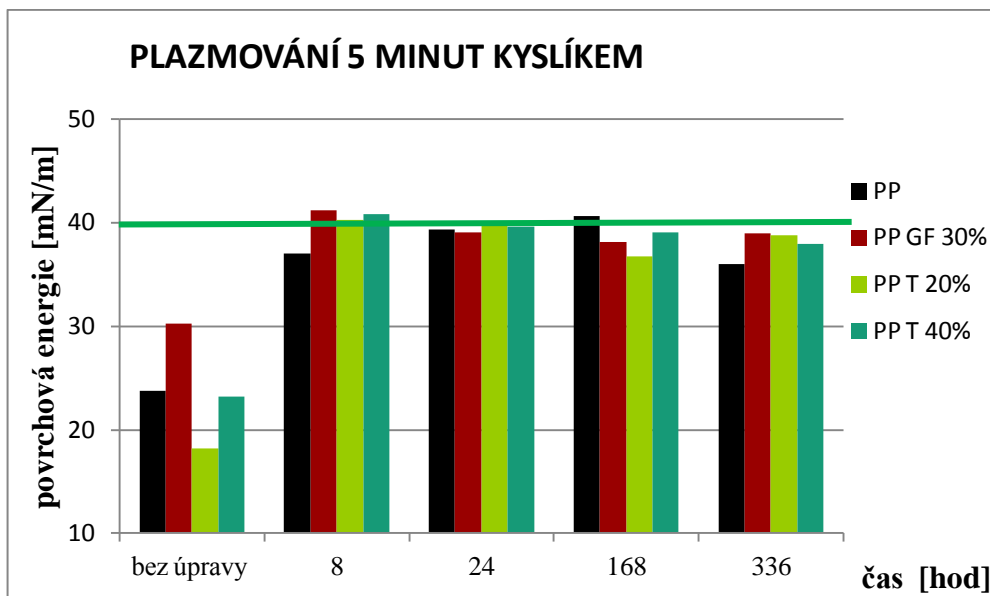
Obr. 31. Závislost povrchové energie v čase.

U všech zkušebních těles byl splněn zákaznický požadavek (Obr. 31). Nárůst povrchové energie u PPS GF 65 % se k časové závislosti (8- 336 hod.) zvedl o 56 - 124 %, u PA6 o 67 - 81 % a u ABS o 66 – 95 % k původním tělesům bez povrchové úpravy. K nejvyššímu nárůstu došlo do 8 hodin a poté za 24 hodin od plazmování.



Obr. 32. Závislost povrchové energie v čase.

Modifikovaná zkušební tělesa vybraných typů polymerů jsou nad hranicí požadavků zákazníka, které lze shlédnout na (obr. 32). K nejvyššímu nárůstu došlo do 8 hod. od plazmování a k nejnižšímu za 336 hodin. Nárůsty povrchové energie v časové závislosti (8- 336 hod.) se pohybovaly u PC 45%/ ABS o 91 - 107 %, PC 65%/ ABS o 55 - 77 %, PC 85%/ ABS o 84 - 98 %, PC Black o 60 - 110 %, PC White o 51 - 97 % k původním tělesům.



Obr. 33. Závislost povrchové energie v čase.

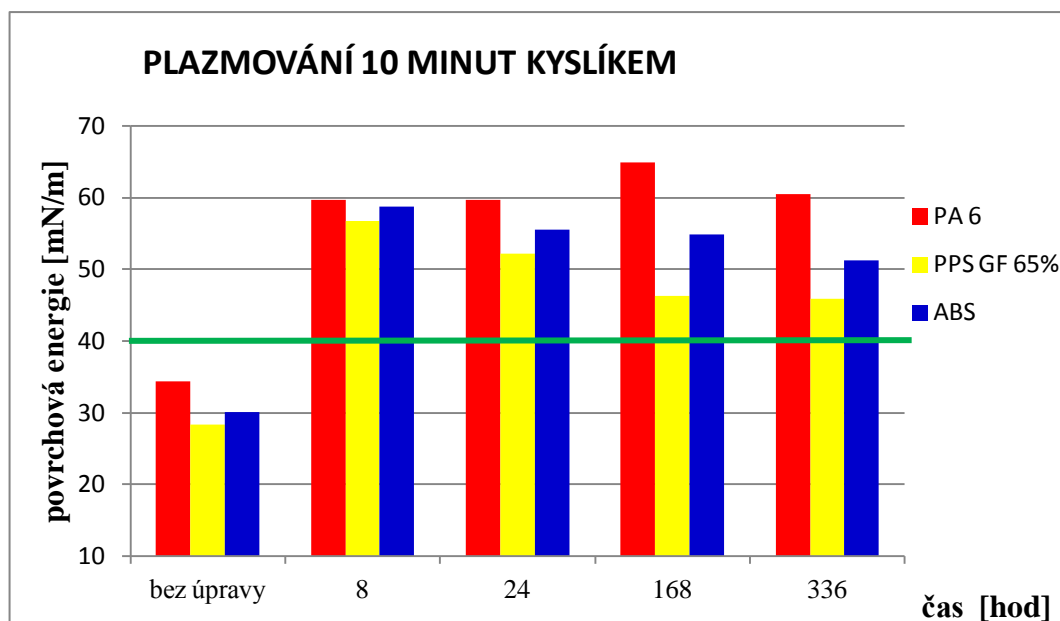
Modifikovaná zkušební tělesa se pohybují na hranici požadavků zákazníka. Nejvyšší povrchová energie byla u PP GF 30 %, kde se povrchová energie zvýšila o 36 % a nejmenší povrchová energie byla změřena po 336 hod. u PP, kde se pohyboval nárůst o 51 % k nemodifikovanému tělesu (Obr. 33).

## 8.1.3 Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 10 minut

Tab. 5. Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 10 minut.

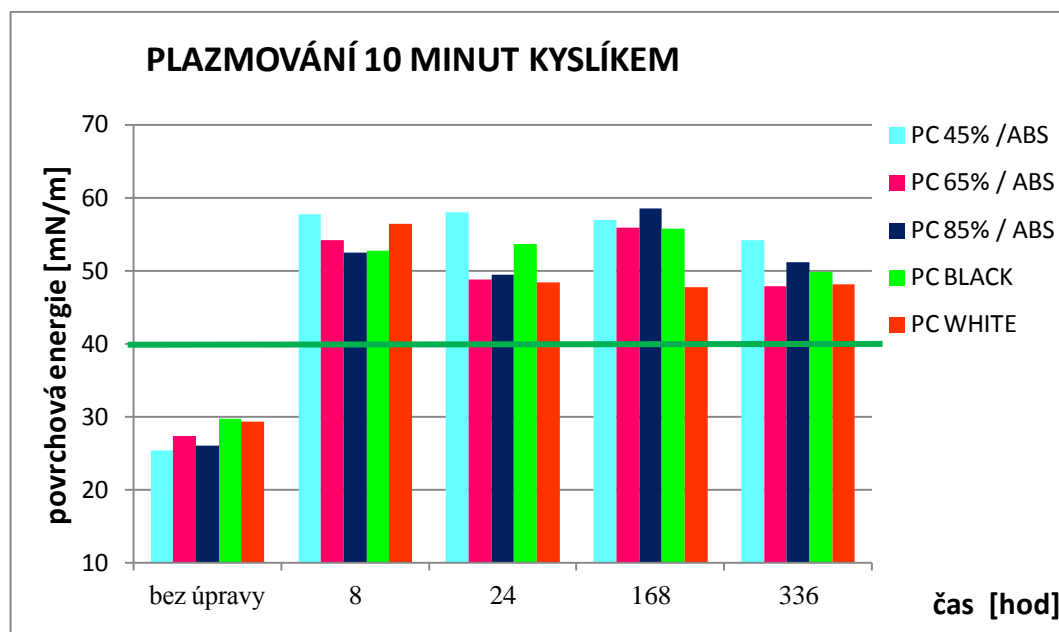
Plazmování kyslíkem 10 minut						
č.	polymer	metoda měření (mN/m)	čas (hod)			
			do 8(hod)	24(hod)	168(hod)	336(hod)
1	PPS GF 65%	See systém (mN/m)	56,7	52,1	46,3	45,9
		Fixy (mN/m)	58	54	50	48
2	PP	See systém (mN/m)	39,6	41,2	39,5	39,2
		Fixy (mN/m)	36	36	36	36
3	PP GF 30%	See systém (mN/m)	39,7	39,6	40,1	38,9
		Fixy (mN/m)	36	36	36	36
4	PP T 20%	See systém (mN/m)	41,2	39,6	40,1	38,9
		Fixy (mN/m)	36	36	36	36
5	PP T 40%	See systém (mN/m)	38,8	41,5	36,3	38,1
		Fixy (mN/m)	36	36	36	36
6	ABS	See systém (mN/m)	58,7	55,5	54,9	51,2
		Fixy (mN/m)	58	58	54	54
7	PC 45% / ABS	See systém (mN/m)	57,8	58,1	56,9	54,2
		Fixy (mN/m)	58	58	58	54
8	PC 65% / ABS	See systém (mN/m)	54,8	48,8	42,4	41,9
		Fixy (mN/m)	58	50	44	44
9	PC 85% / ABS	See systém (mN/m)	52,5	49,5	58,6	51,1
		Fixy (mN/m)	54	54	58	54
10	PC Black	See systém (mN/m)	52,7	53,7	55,8	49,9
		Fixy (mN/m)	54	54	54	54
11	PC white	See systém (mN/m)	56,4	48,4	47,4	48,1
		Fixy (mN/m)	54	54	50	50
12	PA6	See systém (mN/m)	59,7	59,6	64,8	60,5
		Fixy (mN/m)	58	58	66	58

Tabulka seznamuje s výsledky měření povrchové energie zkušebních těles pomocí See systému a speciálních fix. Hodnoty povrchové energie změřené pomocí speciálních fix mohly být ovlivněny odlišnou dobou výroby jednotlivých sad a také omezeným počtem fix. Po povrchové úpravě v plazmové komoře po dobu 10 min došlo u těles v časové závislosti (8- 336 hod.) k nejstabilnějšímu nárůstu povrchové energie, což mohlo být způsobeno, že aktivace šla více do hloubky povrchu.



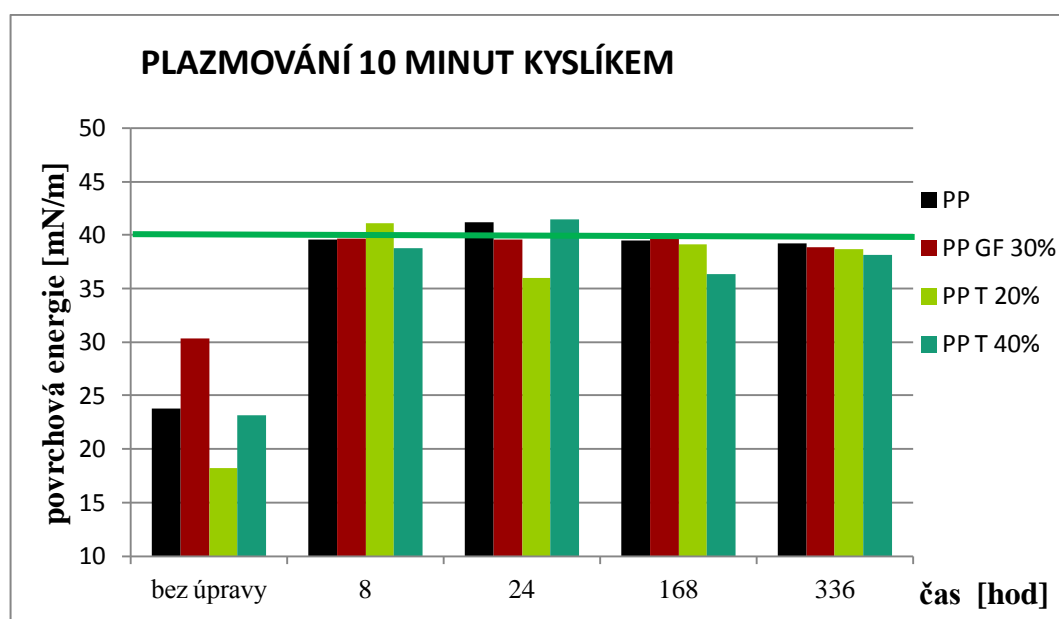
Obr. 34. Závislost povrchové energie v čase.

Povrchová energie po úpravě v plazmatu je nad hodnotou zákaznických požadavků. V měření do 8 hod. stoupla u PA6 o 74%, u PPS GF 65% o 100 % a u ABS o 95 %. V časové závislosti (8 – 336 hod) se pohyboval nárůst k původním tělesům u PA 6 o 73 – 88 %, u ABS o 70 - 95 %, u PPS GF 65% o 62 – 100 % (Obr. 34).



Obr. 35. Závislost povrchové energie v čase.

Z (obr. 35.) je vidět nejstabilnější nárůst povrchové energie po modifikaci, kde i po 336 hod. jsme výrazně nad hranicí požadavků. V průběhu časové závislosti se pohyboval nárůst u PC ABT T 45% o 113 – 128 %, PC 65%/ ABS o 75 – 105 %, PC 85%/ ABS o 90 – 125%, PC Black o 68 - 88 %, PC White o 62 – 92 % k tělesům bez povrchové úpravy.



Obr. 36. Závislost povrchové energie v čase.

Povrchová energie zkušebních těles po úpravě v plazmatu se pohybuje kolem hranice zákaznických požadavků (Obr. 36). V časové závislosti (8 - 336 hod) povrchová energie narostla k nemodifikovaným tělesům PP o 65 - 73 %, PP GF 30% o 28 - 32 %, PP T 20% o 98 - 126 %, PP T 40% o 56 – 79 %.

## 8.2 Porovnávání plazmování kyslíkem a vzduchem

Plazmování pomocí vzduchu bylo provedeno v délce 3 minuty.

### 8.2.1 Plazmování vzduchem 3 minuty a srovnání s kyslíkem

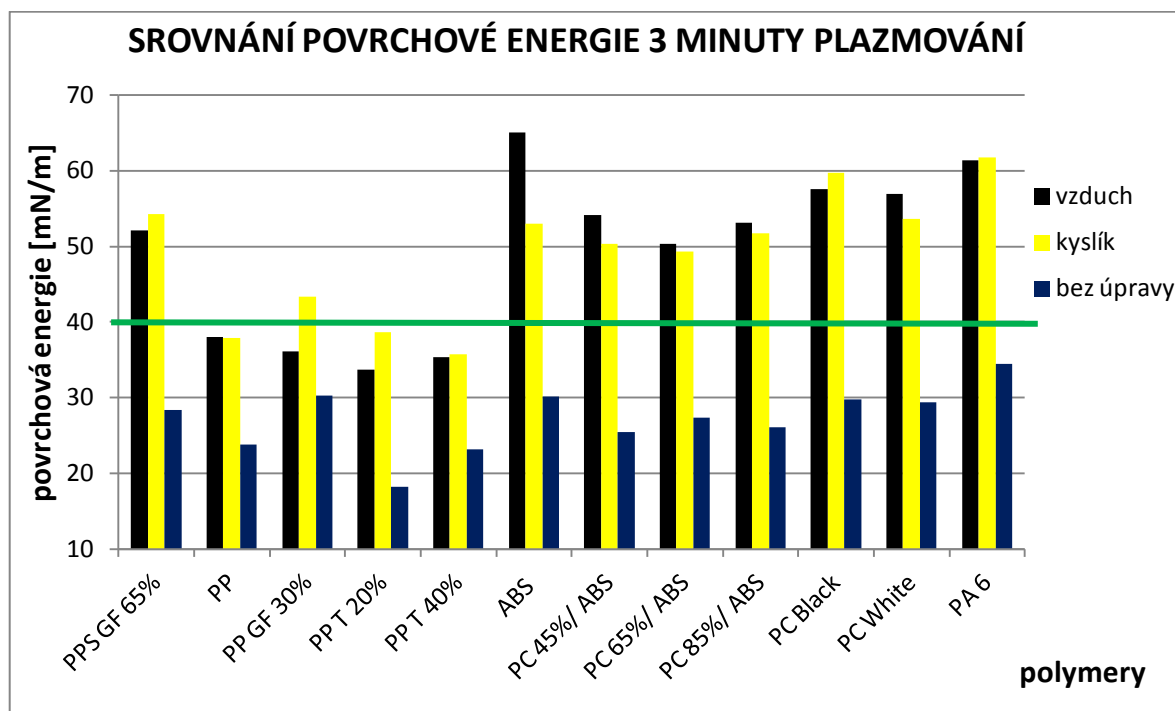
Tab. 6. Výsledky povrchové energie po plazmování vzduchem 3 minuty.

Plazmování vzduchem 3 minuty			
č.	polymer	Metoda měření (mN/m)	Čas (hod)
			do 8(hod)
1	PPS GF 65%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	52,1 54
2	PP	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	38,1 36
3	PP GF 30%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	36,2 36
4	PP T 20%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	33,7 36
5	PP T 40%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	35,3 36
6	ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	65,1 66
7	PC45 % / ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	54,1 58
8	PC65 % / ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	50,3 54
9	PC85 % / ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	53,1 54
10	PC Black	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	57,5 58
11	PC white	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	56,9 58
12	PA6	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	61,4 58

Z tabulky (Tab. 6) jsou uvedeny výsledky měření povrchové energie zkušebních těles pomocí SEE systému a speciálních fix. Hodnoty povrchové energie byly změřené do 8 hod od plazmování, kde dosahovaly přibližně stejných hodnot. Při měření za použití See systému a speciálních fix. Hodnoty povrchové energie změřené pomocí speciálních fix mohly



být ovlivněny odlišnou dobou výroby jednotlivých sad a omezeným počtem fix pro měření.



Obr. 37. Srovnání povrchové energie 3 minuty plazmování.

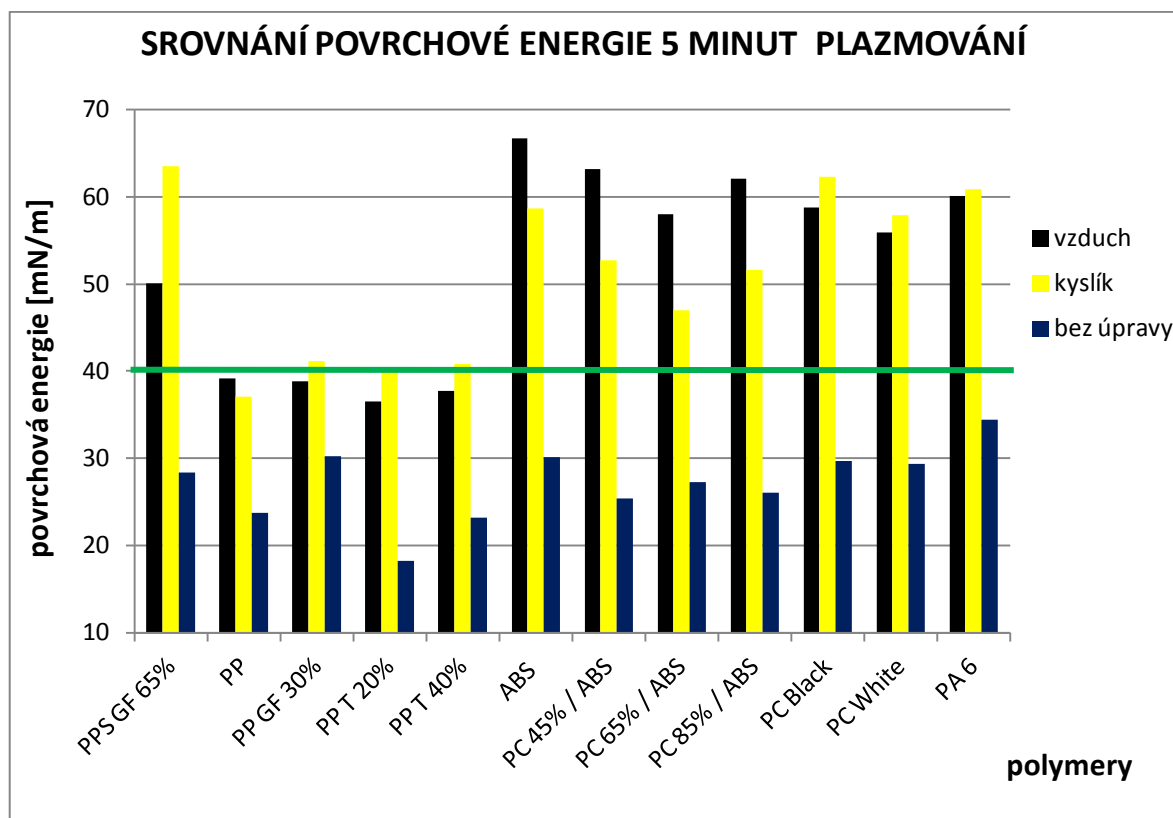
Povrchová energie byla změřena do 8 hod po plazmování. Při plazmování vzduchem jsme splnili požadavky povrchové energie, jen u PP, PP GF 30%, PP T 20%, PP T 40%, nedošlo při plazmování vzduchem ke splnění požadavků zákazníka. Nejvyšší nárůst byl zaznamenán u ABS, kdy vzrostla povrchová energie o 116 % a při použití kyslíku o 76 % k původním nemodifikovaným tělesům (Obr. 37).

## 8.2.2 Plazmování vzduchem 5 minut a srovnání s kyslíkem

Tab. 7. Výsledky povrchové energie po plazmování vzduchem 5 minut.

Plazmování vzduchem 5 minut			
č.	polymer	Metoda měření (mN/m)	Čas (hod)
			do 8(hod)
1	PPS GF 65%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	50,1 54
2	PP	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	39,2 36
3	PP GF 30%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	38,8 36
4	PP T 20%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	36,6 36
5	PP T 40%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	37,9 36
6	ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	66,7 58
7	PC 45% / ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	63,2 58
8	PC 65% / ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	58,1 58
9	PC 85% / ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	62,1 58
10	PC Black	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	58,8 58
11	PC white	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	55,9 58
12	PA6	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	60,1 58

V tabulce (Tab. 7) jsou výsledky měření povrchové energie zkušebních těles pomocí See systému a speciálních fix. Hodnoty povrchové energie byly změřeny do 8 hod od plazmování, kde dosahovaly přibližně stejných hodnot při použití See systému a speciálních fix. Jednotlivé rozdíly povrchové energie změřené pomocí speciálních fix mohly být ovlivněny odlišnou dobou výroby jednotlivých sad a jejich omezeným počtem.



Obr. 38. Srovnání povrchové energie 5 minut plazmování.

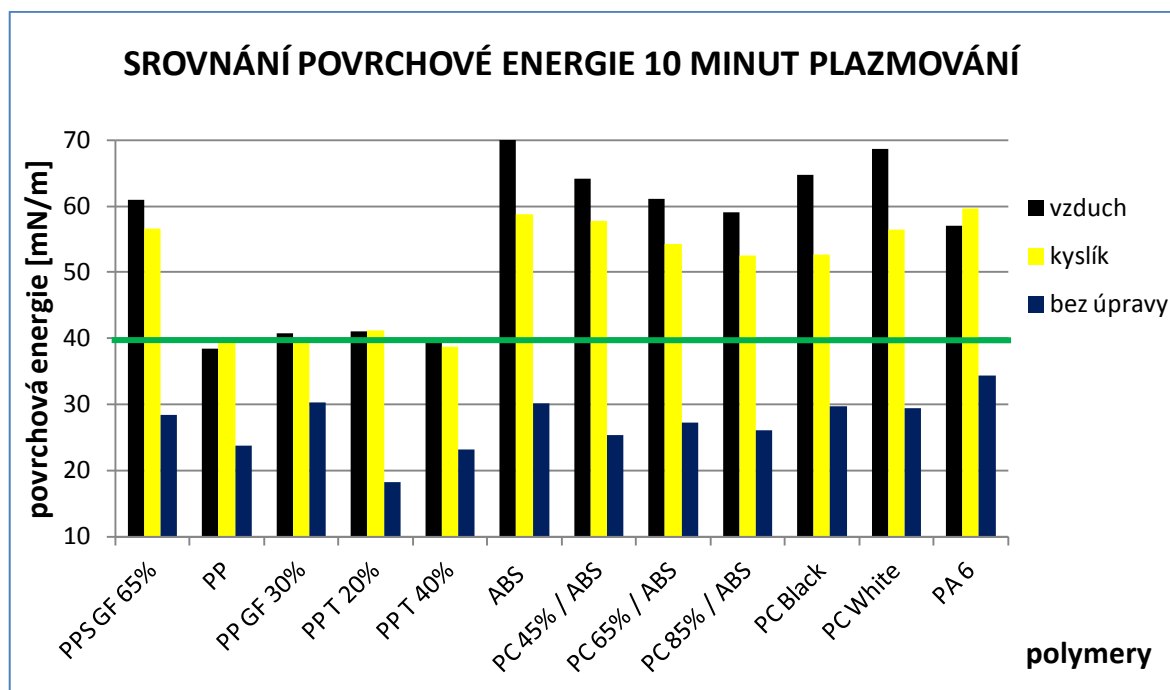
Povrchová energie byla změřena do 8 hod po plazmování. Při plazmování vzduchem byly splněny požadavky povrchové energie, jen u PP, PP GF 30%, PP T 20%, PP T 40% tyto požadavky splněny nebyly. Vyšší nárůst při plazmování vzduchem než kyslíkem byl zaznamenán u těchto těles: ABS, PC 45% / ABS, PC 65% / ABS, PC 85% / ABS (Obr. 38).

## 8.2.3 Plazmování vzduchem 10 minut srovnání s kyslíkem

Tab. 8. Výsledky povrchové energie po plazmování vzduchem 10 minut.

Plazmování vzduchem 10 minut			
č.	polymer	Metoda měření (mN/m)	Čas (hod)
			do 8(hod)
1	PPS GF 65%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	61 58
2	PP	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	38,4 36
3	PP GF 30%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	40,8 36
4	PP T 20%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	41,1 36
5	PP T 40%	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	39,7 36
6	ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	72,1 66
7	PC 45% / ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	64,2 58
8	PC 65% / ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	61,1 58
9	PC 85% / ABS	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	59,1 58
10	PC Black	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	64,8 66
11	PC white	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	68,6 66
12	PA6	See systém (mN/m) Fixy (mN/m)	57,1 54

Z uvedené tabulky (Tab. 8) jsou výsledky měření povrchové energie zkušebních těles pomocí See systému a speciálních fix. Hodnoty povrchové energie byly změřeny do 8 hod od plazmování a dosahovaly přibližně stejných hodnot při měření See systému a fix.



Obr. 39. Srovnání povrchové energie 10 minut plazmování.

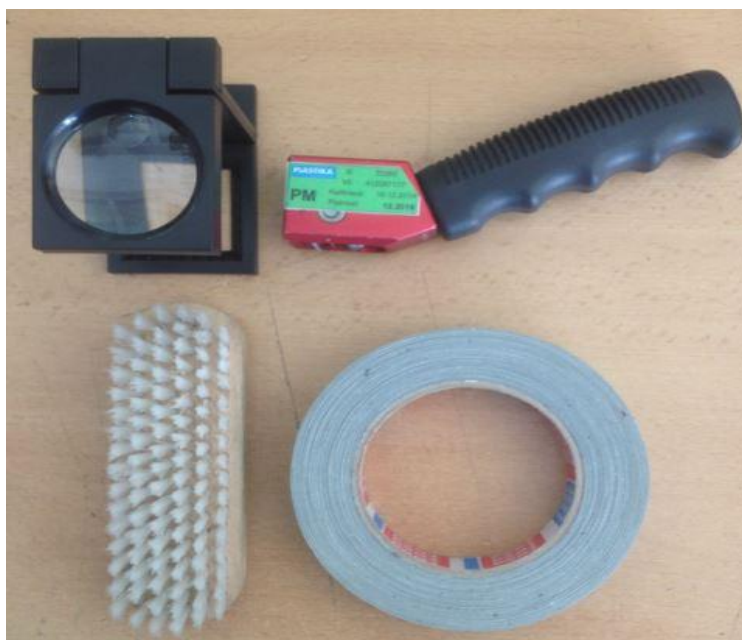
Většina zkušebních těles byla po plazmování 10 minut nad hranicí požadavků zákazníka. Při plazmování vzduchem bylo u většiny polymerů dosaženo lepších výsledků povrchové energie (Obr. 39).

### 8.3 Mřížková zkouška

Na zkušebních tělesech PP, PP GF 30 %, PP T 20 %, PP T 40%, byla provedena mřížková zkouška podle požadavků zákazníka DAIMLER. DBL 7384/ EN ISO 2409 byla výchozí norma pro testování zkušebních těles. Zkušební tělesa byla plazmována 3,5,10 minut pomocí atmosférických plynů kyslíku, vzduchu, poté byla lakována lakem Cetelon, výrobní číslo 284/010133/0,1 tloušťka laku na zkušebních tělesech byla 15  $\mu\text{m}$ . Mřížková zkouška a vyhodnocení se provedlo do 8 hodin po plazmování.

#### Nástroje pro provedení zkoušky:

- lupa
- řezná nástroj s flexibilní řezací hlavou s jedenácti břity (Cross – cut tester ZZC – 2087) rozestup břitů činí 1,5 mm.
- kartáč
- adhezivní páska Tesa

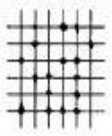

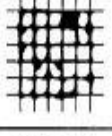
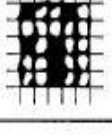


Obr. 40. Vybavení k provedení mřížkové zkoušky.

### 8.3.1 Způsob provedení zkoušky

- Na lakovaném zkušební tělese bez známky mastnoty byly provedeny řezným nástrojem dva řezy na sebe kolmé svírající úhel  $90^\circ$ . Řezy musejí proniknout lakem až k povrchu zkušební tělesa.
- Vytvořené mřížky byly lehkým přejetím kartáče očištěny.
- Byl ustříhnut kousek adhezivní pásky Tesa a nalepen souběžně s jedním ze dvou křížových řezů. Páska nesmí vykazovat žádné známky poškození vlivem působení času. Také před nanesením pásky na povrchu zkušební tělesa jsem se nesměl dotýkat lepící plochy, která byla nanesena na povrch zkušební tělesa. Nalepená páska Tesa byla přitlačena hranou kartáče k danému tělesu.
- Páska byla odlepena rychlým pohybem pod úhlem  $90^\circ$ .
- Vyhodnocení – fotodokumentace je součástí výsledků. Před a po testu byly nahozeny zkušební tělesa. **Akceptovatelný výsledek poškození mřížkové zkoušky  $\leq 1$**

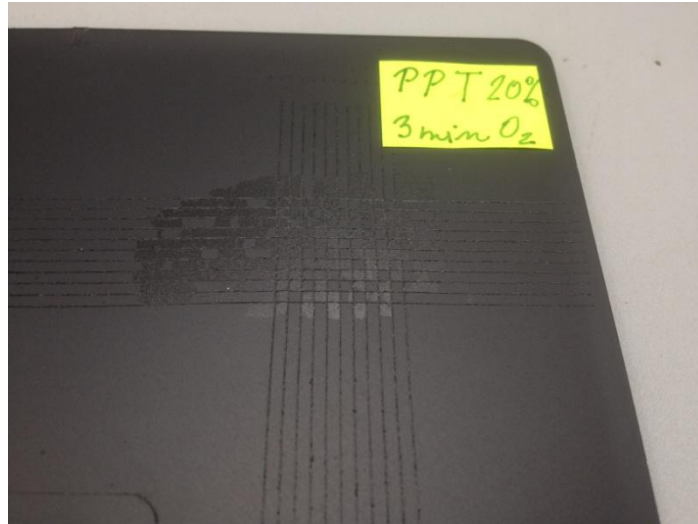
Tab. 9. Klasifikace mřížkové zkoušky.

Klasifikace	Popis	Vzhled povrchu plochy s mřížkovým řezem, na které se vyskytlo odlupování (Příklad pro šest rovnoběžných řezů)
0	Hrany řezů jsou zcela hladké; žádný čtverec mřížky není poškozen	-
1	Malé kousky povlaku odloupnuty v místech křížení řezů. Poškozená plocha je menší než 5 %	
2	Povlak se odlupuje podél řezů a/nebo v místech křížení řezů. Poškozená plocha je větší než 5 %, ale menší než 15 %	
3	Povlak se odlupuje podél řezů ve velkých pásech částečně nebo zcela, a/nebo se odlupuje částečně nebo zcela na různých místech čtverců. Poškozená plocha je větší než 15 %, ale menší než 35 %	
4	Povlak se odlupuje podél řezů ve velkých pásech zcela a/nebo některé čtverce jsou odloupnuty částečně nebo zcela. Poškozená plocha je větší než 35 %, ale menší než 65 %	
5	Jakýkoliv stupeň odlupování, který nemůže být klasifikován ani stupněm 4	-

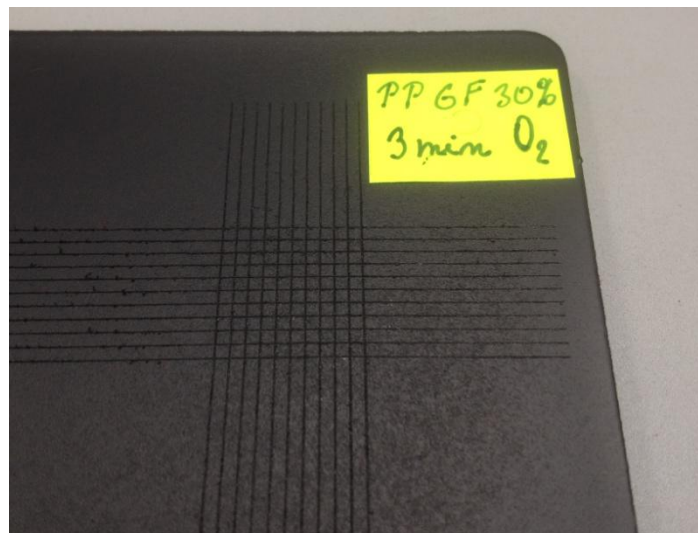
### 8.3.2 Vyhodnocení mřížkové zkoušky

a) Plazmování pomocí kyslíku

- Fotodokumentace mřížkového testu na zkušebních tělesech. Plazmování proběhlo pomocí kyslíku 3, 5 a 10 minut.

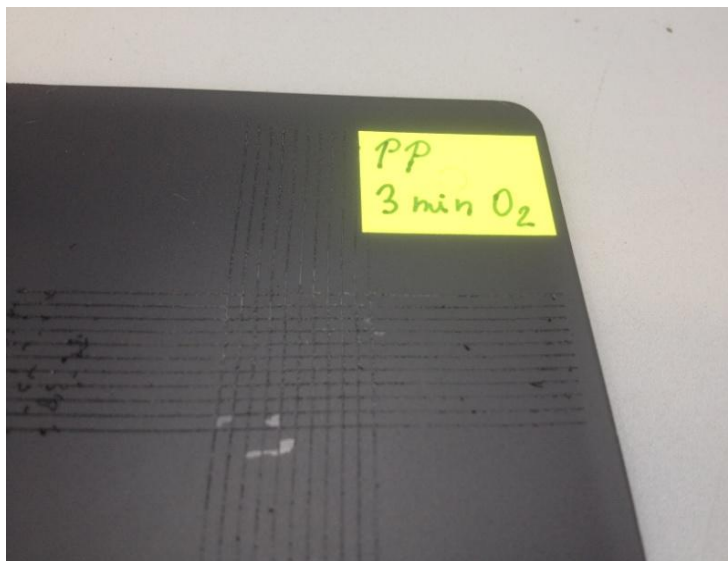


*Obr. 41. Mřížková zk. PP T 20 % plaz. 3 min. kyslík.*

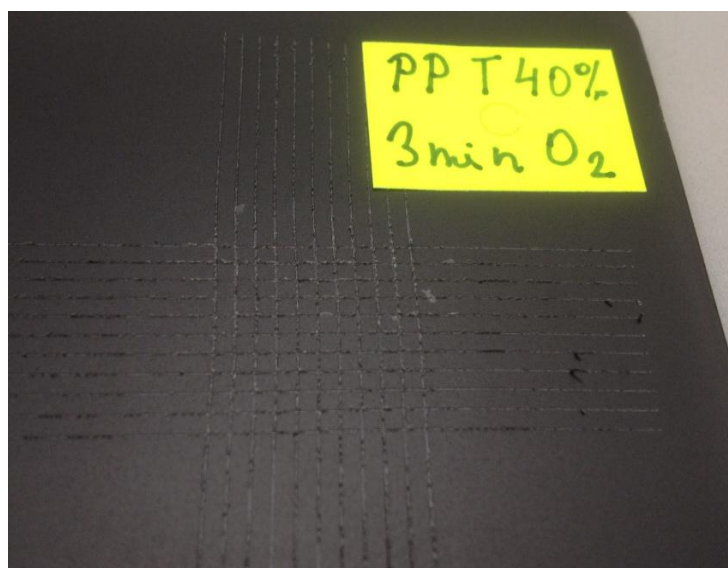


*Obr. 42. Mřížková zk. PP GF 30 % plaz. 3 min. kyslík.*



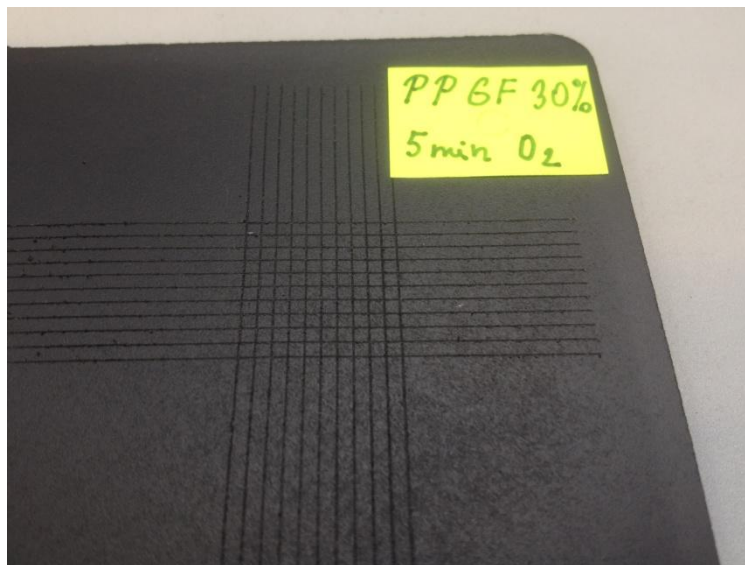


Obr. 43. Mřížková zkouška PP plaz. 3 min. kyslík.

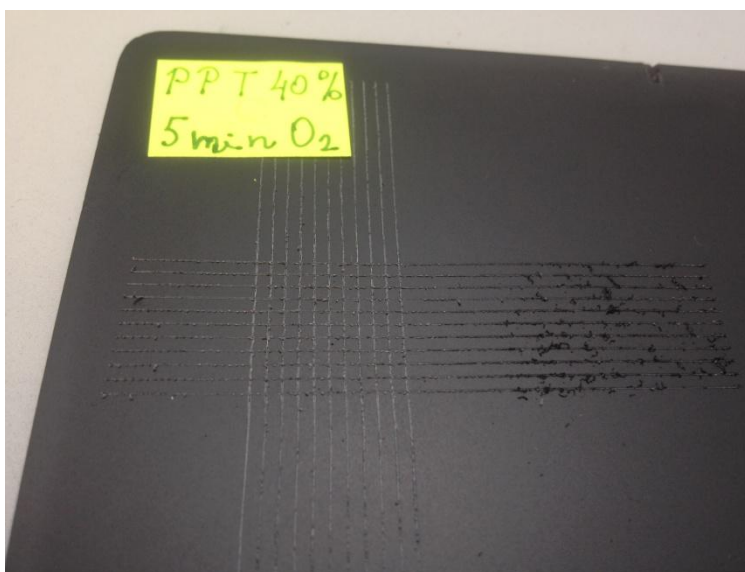


Obr. 44. Mřížková zkouška PP T 40% plaz. 3 min. kyslík.

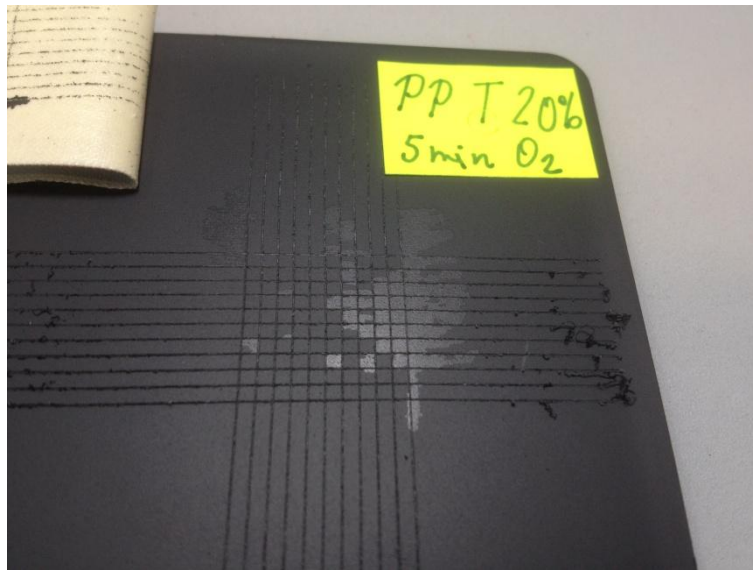
Na fotodokumentaci při plazmování 3 minuty kyslíkem je patrné, že mřížkovou zkouškou prošly pouze dvě zkušební tělesa (PP GF 30%, PP T 40 %) na obrázcích (Obr. 42, 44). U dalších dvou (PP T 20%, PP) uvedených na obrázcích (Obr. 41, 43), byl výsledek poškození mřížkové zkoušky nevyhovující. Podle tabulky (Tab. 9) byly hodnoceny ostatní tělesa. Výsledky klasifikace jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 10) na str. 83.



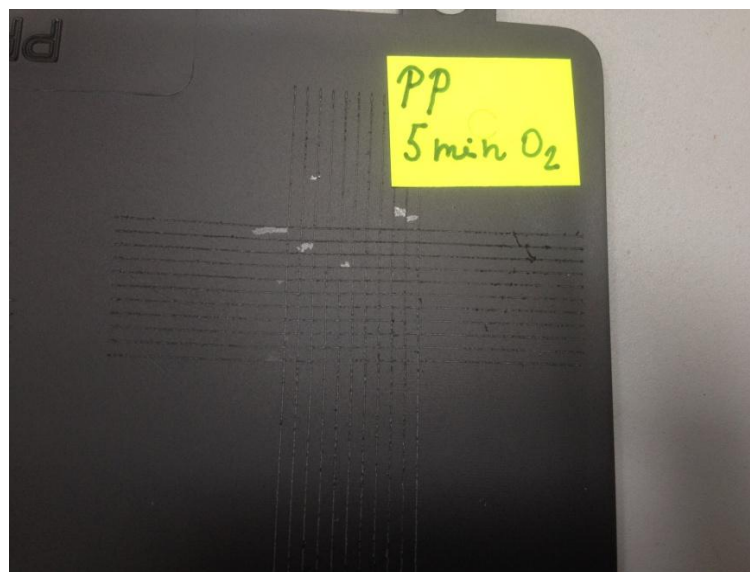
*Obr. 45. Mřížková zk. PP GF 30 % plaz. 5 min. kyslík.*



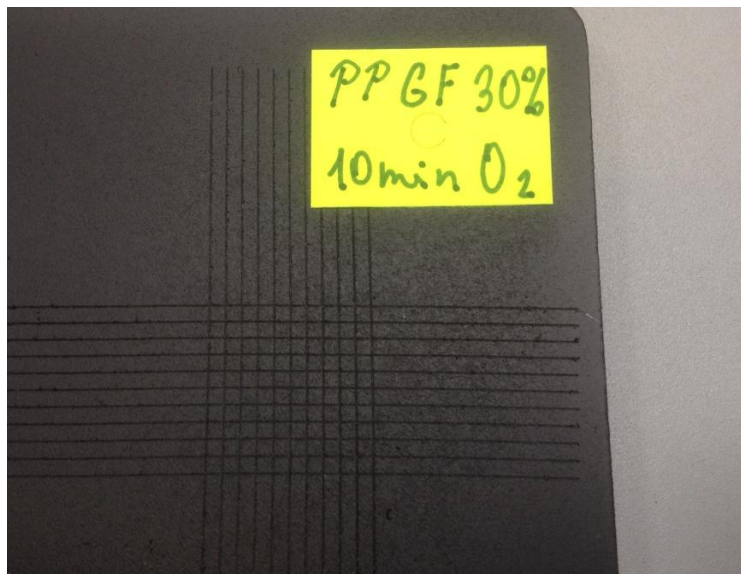
*Obr. 46. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 5 min. kyslík.*



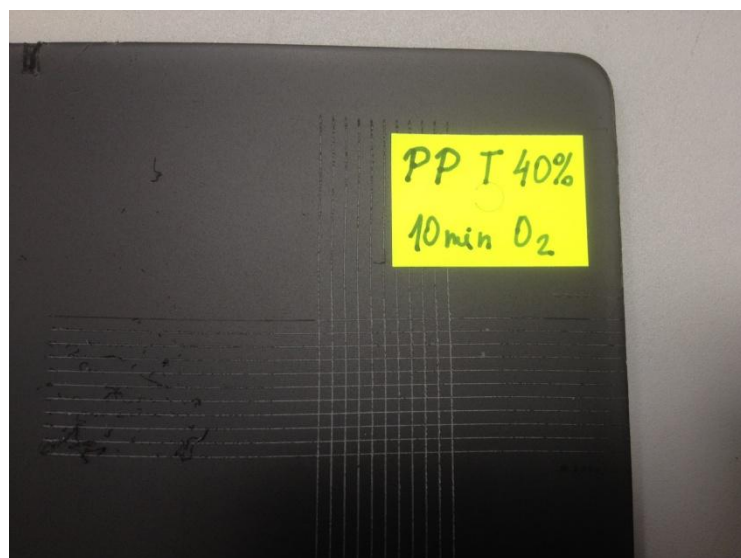
*Obr. 47. Mřížková zkouška PP T 20 % plaz. 5 min. kyslík.*



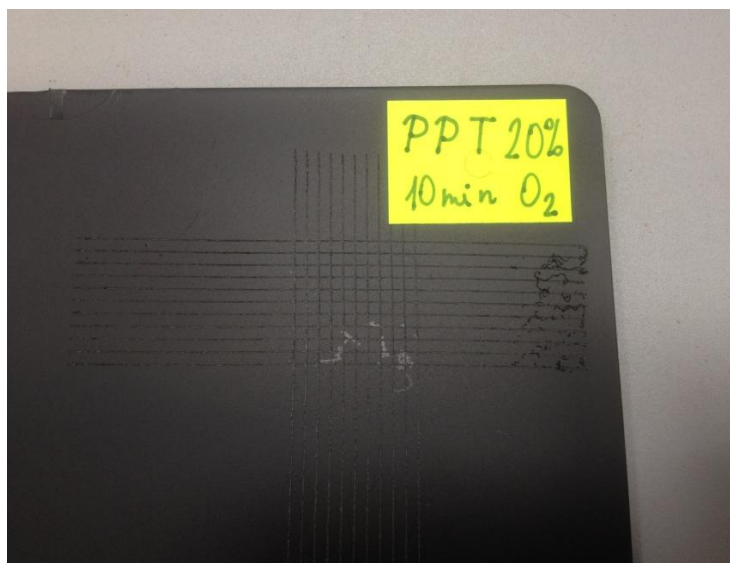
*Obr. 48. Mřížková zkouška PP plaz. 5 min. kyslík.*



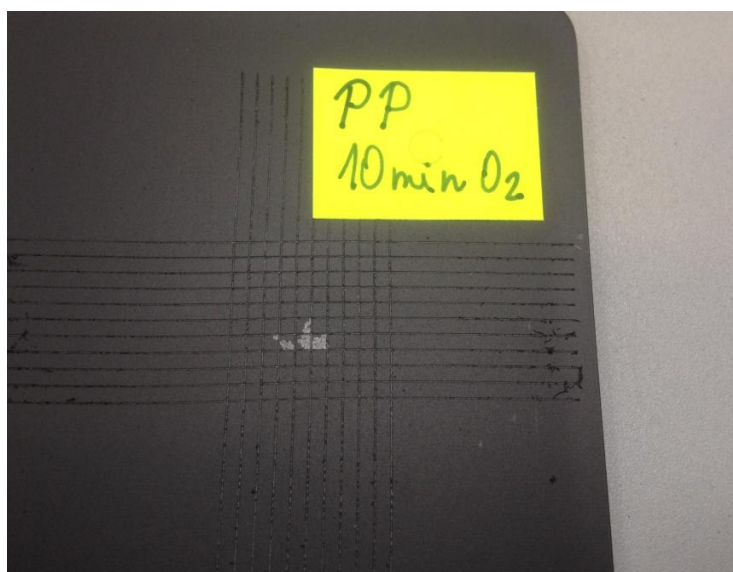
*Obr. 49. Mřížková zk. PP GF 30% plaz. 10 min kyslík.*



*Obr. 50. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 10 min kyslík.*



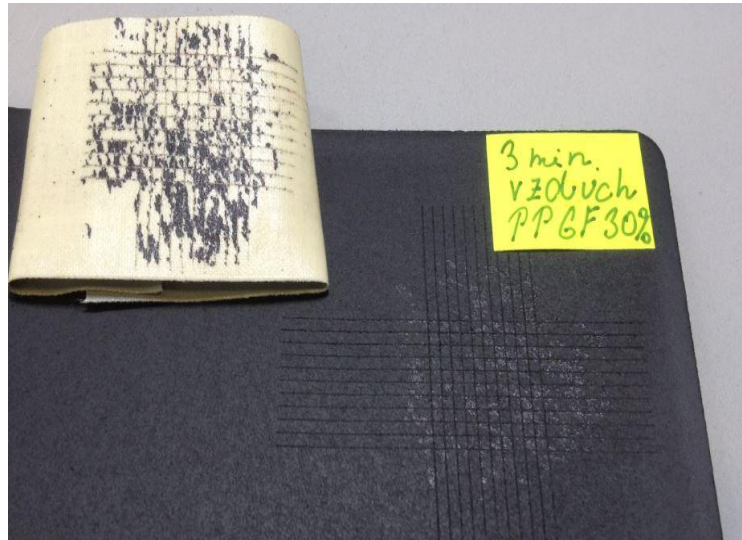
*Obr. 51. Mřížková zk. PP T 20% plaz. 10 min kyslík.*



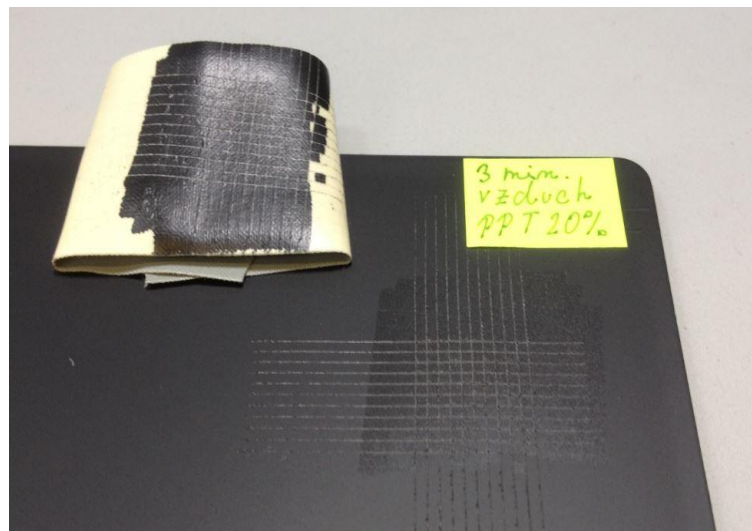
*Obr. 52. Mřížková zk. PP plaz. 10 min. kyslík.*

## b) Plazmování pomocí vzduchu

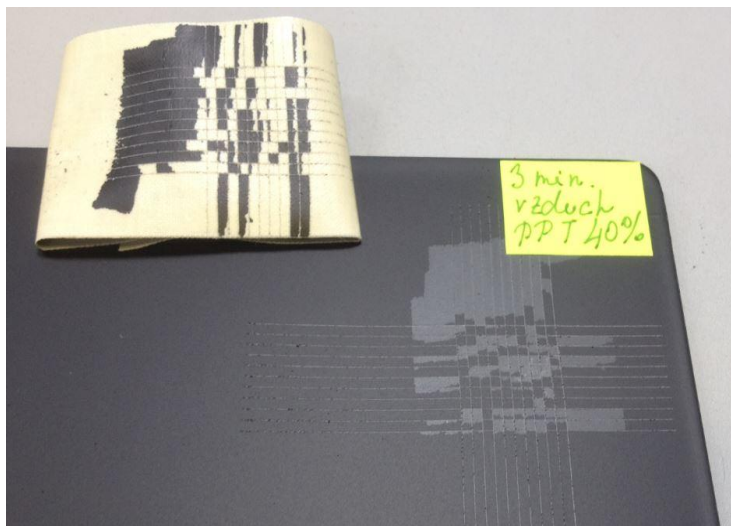
- Fotodokumentace mřížkového testu na zkušebních tělesech. Plazmování proběhlo pomocí vzduchu 3, 5 a 10 minut.



Obr. 53. Mřížková zk. PP GF 30% plaz. 3 min. vzduch.



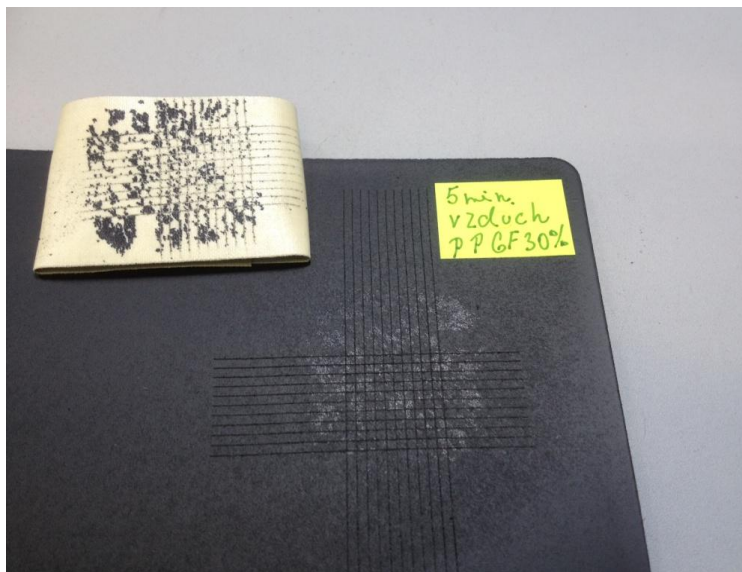
Obr. 54. Mřížková zk. PP T 20 % plaz. 3 min. vzduch.



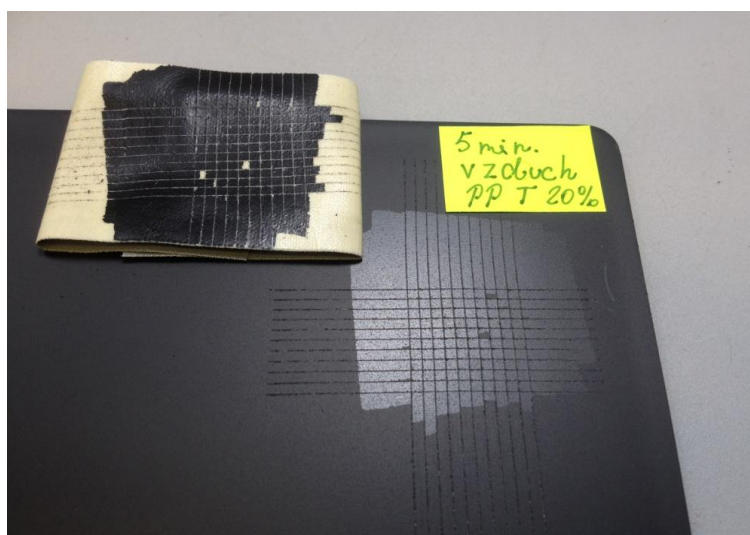
Obr. 55. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 3 min. vzduch.



Obr. 56. Mřížková zk. PP plaz. 3 min. vzduch.



*Obr. 57. Mřížková zk. PP GF 30% plaz. 5 min. vzduch.*

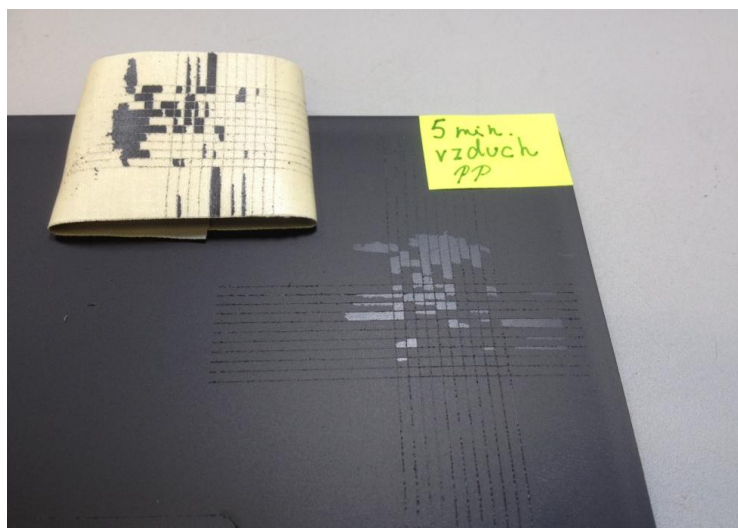


*Obr. 58. Mřížková zk. PP T 20% plaz. 5 min vzduch.*

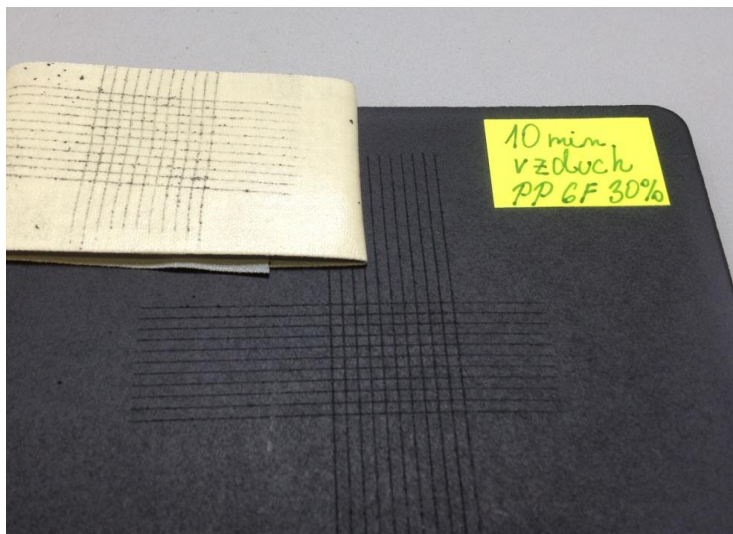




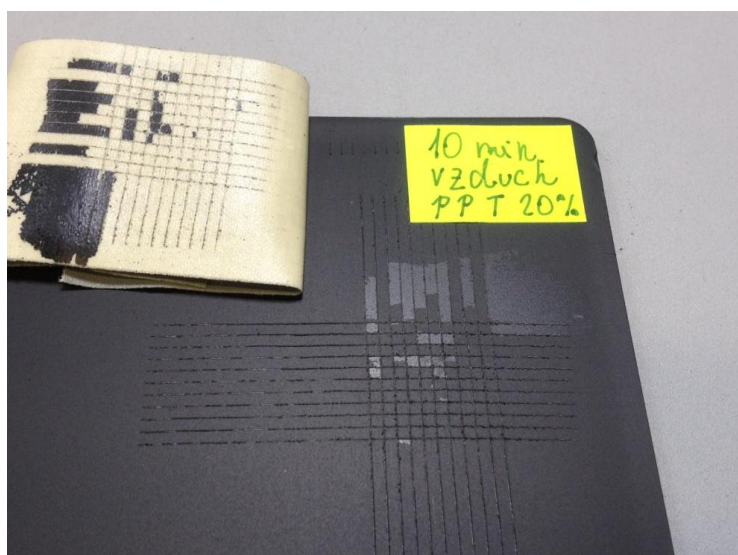
Obr. 59. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 5 min vzduch.



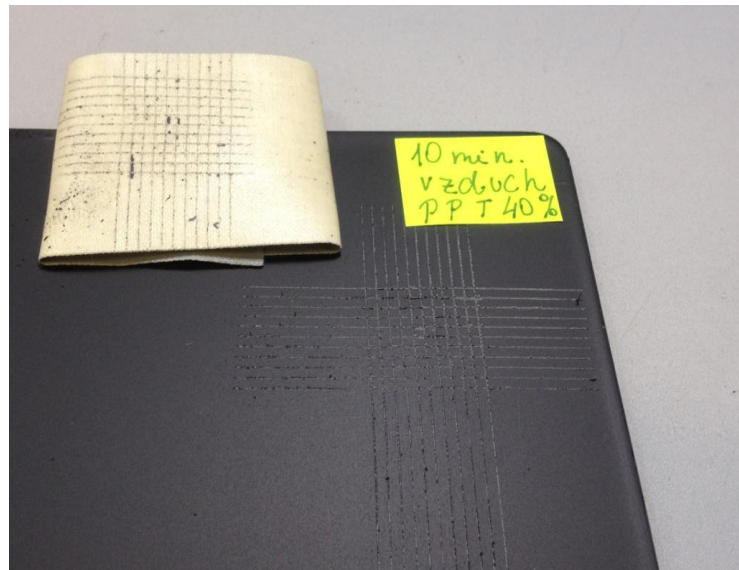
Obr. 60. Mřížková zk. PP plaz. 5 min vzduch.



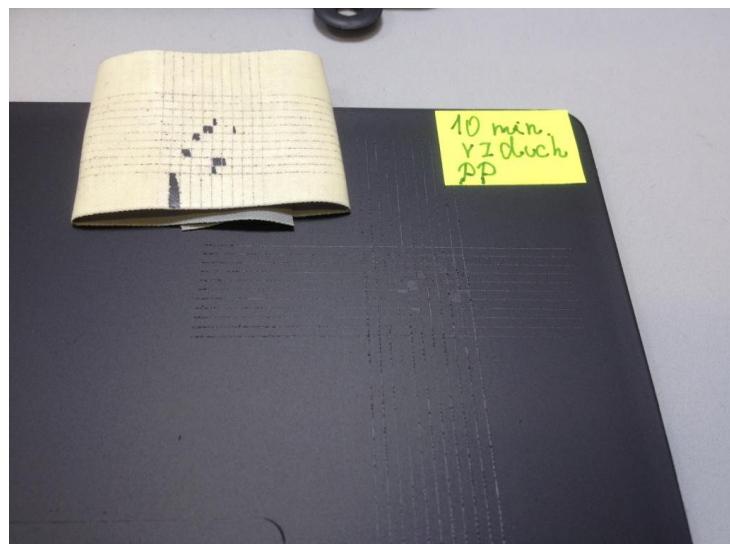
Obr. 61. Mřížková zk. PP GF 30% plaz. 10 min vzduch.



Obr. 62. Mřížková zk. PP T 20% plaz. 10 min. vzduch.



*Obr. 63. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 10 min. vzduch.*



*Obr. 64. Mřížková zk. PP plaz. 10 min vzduch.*

Po provedení mřížkového testu na zkušebních tělesech byla udělena klasifikace. Výsledky klasifikace byly konzultovány s pracovníkem DTK (dílnské technické kontroly) a byly zaznamenány do tabulky (Tab. 10).

Tab. 10. Klasifikace mřížkového testu na zkušebních tělesech.

kyslík	klasifikace	vzduch	klasifikace
<b>3 minuty</b>		<b>3 minuty</b>	
PP	2	PP	5
PP T 20 %	5	PP T 20 %	5
PP T 40 %	1	PP T 40 %	5
PP GF 30 %	0	PP GF 30 %	4
<b>5 minut</b>		<b>5 minut</b>	
PP	2	PP	4
PP T 20 %	4	PP T 20 %	5
PP T 40 %	0	PP T 40 %	5
PP GF 30 %	0	PP GF 30 %	2
<b>10 minut</b>		<b>10 minut</b>	
PP	2	PP	2
PP T 20 %	2	PP T 20 %	4
PP T 40 %	0	PP T 40 %	1
PP GF 30 %	0	PP GF 30 %	1

Po vizuálním zhodnocení byla provedena klasifikace. Z výsledků klasifikace mřížkové zkoušky uvedených v tabulce (Tab. 10) by mohlo být patrné, že penetrace s delší dobou plazmování pronikla více do hloubky materiálu.

## DISKUSE VÝSLEDKŮ

Diplomová práce se zabývá modifikací vybraných zkušebních těles z určených polymerních materiálů. Zkušební tělesa byla aktivována plazmatem. Tělesa byla zkoumána metodou přisedlé kapky a speciálními fixy pro měření povrchové energie. Polymery byly aktivovány kyslíkem a vzduchem s proměnnou délkou plazmování. Byly měřeny v časových intervalech od plazmové úpravy, kde bylo sledováno, jestli dojde ke splnění zákaznických požadavků.

V první části experimentu byla určena povrchová energie těles bez povrchové úpravy. Z výsledků bylo patrné, že nebylo dosaženo zákaznických požadavků (Obr. 27). Při plazmování kyslíkem v délce 3 minut, bylo dosaženo daných požadavků ve všech časových intervalech (Obr. 28, Obr. 29). Ovšem u polymerů PP, PP GF 30 %, PP T 20 %, PP T 40% povrchová úprava měřena v časových intervalech nebyla dostačující, pouze u PP GF 30 % byl požadavek splněn, a to v čase měření do 8 hodin (Obr. 30). U plazmování kyslíkem v délce 5 minut bylo dosaženo daných požadavků ve všech časových intervalech (Obr. 31, Obr. 32). K nejvyššímu nárůstu docházelo při měření do 8 hod (např. u PPS GF 65% o 124%), a poté za 24 hod. (např. u PA6 o 81%). Jen u zkušebních těles (Obr. 33) PP, PP GF 30 %, PP T 20 %, PP T 40%, se pohybovaly na hranici požadavků zákazníka. Při plazmování kyslíkem v čase 10 minut byly dodrženy zákaznické požadavky (Obr. 34, Obr. 35), opět u stejných typů polymerů, a to PP, PP GF 30 %, PP T 20 %, PP T 40% se povrchová energie pohybovala kolem hranice daných požadavků (Obr. 36).

V další části byla zkoumaná povrchová energie při plazmování vzduchem, a to v délce 3, 5 a 10 minut. Při plazmování pomocí vzduchu 3 minuty byla povrchová energie změřena do 8 hod. a u všech daných těles byly splněny požadavky zákazníka, jen u PP, PP GF 30%, PP T 20%, PP T 40%, jsme na tyto požadavky nedosáhli. Nejvyšší nárůst byl zaznamenán u ABS, kdy vzrostla povrchová energie o 116 % a při použití kyslíku o 76 % k původním nemodifikovaným tělesům (Obr. 37). Plazmováním vzduchem v délce 5 minut a změřením povrchové energie do 8 hod. bylo zjištěno, že dané požadavky se dají splnit, jen ne u PP, PP GF 30%, PP T 20%, PP T 40 %. Vyšší nárůst při plazmování vzduchem než kyslíkem byl zaznamenán u těchto těles: ABS, PC 45%/ ABS, PC 65%/ ABS, PC 85%/ ABS (Obr. 38). Nejlépe vycházelo plazmování pomocí vzduchu v délce 10 min, kdy jsme u většiny polymerů dosáhli lepších výsledků než při použití plazmovacího plynu kyslíku (Obr. 39).

Mřížková zkouška byla provedena u zkušebních těles: PP, PP GF 30%, PP T 20%, PP T 40%, které se pohybovaly po celou dobu měření na hraničním pásmu. Při plazmování kyslíkem 3 minuty prošly dvě tělesa PP GF 30%, PP T 40% (Obr. 42, Obr. 44), neprošly PP, PP T 20% (Obr. 41, Obr. 43). Při plazmováním kyslíkem 5 minut zkouška vyšla u PP GF 30%, PP T 40%, (Obr. 45, Obr. 46), nevyšla u PP, PP T 20% (Obr. 47, Obr. 48) A při 10 minutách vyšla PP GF 30%, PP T 40% (Obr. 49 a Obr. 50) a nevyšla u PP, PP T 20% (Obr. 51 a Obr. 52).

Při plazmování pomocí vzduchu v délce 3 minuty nevyšla zkouška u žádného zkušebního tělesa: PP, PP GF 30%, PP T 20%, PP T 40%. (Obr. 53, Obr. 54, Obr. 55, Obr. 56). V délce 5 minut byly výsledky klasifikace mřížkového testu také nevyhovující, mírné zlepšení nastalo pouze u PP GF 30% a PP (Obr. 57, Obr. 58). Zlepšení nastalo až u plazmování v délce 10 minut, zde byla dvě tělesa již vyhovující: PP GF 30%, PP T 40% (Obr. 61, Obr. 63). I přes zlepšení byla nevyhovující tato zkušební tělesa: PP T 20, PP (Obr. 62, Obr. 64). Shrnutí mřížkové zkoušky lze shlédnout v tabulce (Tab. 10).

## ZÁVĚR

V diplomové práci jsem se zabýval povrchovou úpravou vybraných typů polymerů v nízkotlaké plazmové komoře. Zkušební tělesa byla modifikována v různých atmosférických plynech s proměnnou délkou plazmování. Prováděla se analýza povrchů různých materiálů pomocí metody sedící kapky a speciálních fix. U vybraných typů polymerů byl uskutečněn mřížkový test.

Nejprve byla provedena povrchová úprava pomocí plazmovacího plynu kyslíku. Daná tělesa byla plazmována po dobu 3, 5 a 10 minut. Výsledky hodnot povrchové energie byly určeny pomocí See systému a speciálních fix. Rozdílné hodnoty mezi metodami měření byly pravděpodobně způsobeny odlišnou dobou stáří jednotlivých sad a omezeným počtem fix, různou drsností povrchu zkušebních těles, změnám teplot a vlhkosti způsobené přepravou do univerzitní laboratoře. Pro většinu polymerů byla dostačující doba plazmování 3 minuty, aby byl splněn zákaznický požadavek.

Poté následovalo plazmování pomocí vzduchu a dané výsledky povrchové energie byly srovnány s výsledky plazmování pomocí kyslíku.

Ze srovnání plazmování pomocí vzduchu a kyslíku lze konstatovat, že za daných podmínek plazmování by bylo možné splnit zákaznický předpis u určitých polymerů za použití vzduchu. Vše ještě bylo ověřeno mřížkovým testem.

Výsledky mřížkové zkoušky naznačily, že s vyšším časem plazmování mohlo dojít u vybraných zkušebních těles k penetraci povrchu více do hloubky.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MÉZL, M., *Základy technológie vstrekovania plastov*. Olomouc: Marpo, 2012. 301 s. ISBN 978-80-970749-7-5
- [2] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti, a použití*. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 544 s. ISBN 80-85920-72-7
- [3] *Vlastnosti a inženýrské aplikace plastů*: Technická univerzita v Liberci [online]. [cit. 2010-11-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/vip.htm>>
- [4] ČERMÁK, R. *Konstrukční polymery I* [online]. [cit. 2014-11-10] Dostupný z WWW: <[http://procesniinzenyrstvi.wz.cz/2\\_rocnik/polymery/KP\\_P\\_2009.pdf](http://procesniinzenyrstvi.wz.cz/2_rocnik/polymery/KP_P_2009.pdf)>
- [5] LENFELD, P. *Technologie II: Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. [cit. 2014-11-10]. Dostupný z WWW: <[http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/01.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm)>
- [6] ERBIL H. Y.: *Surface Chemistry of solid and Luquid Interfaces*. Blackwell Publishing, Oxford 2006. ISBN-10: 1-4051-1968-3.
- [7] BARTOVSKÁ, L. a ŠIŠKOVÁ, M.: *Co je v povrchové a koloidní chemii - výkladový slovník*. Vydavatelství VŠCHT Praha. 2005. [online]. [cit. 2014-11-10]. Dostupný z WWW: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/mereni\\_uhlu\\_smaceni.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html)>
- [8] *The Leibniz Institute of Poymer Research Dresden*: www stránky. *Polymerrní institut Drážďany* [online]. [cit. 2014-11-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.ipfdd.de/Contact-angle-Labs.1122.0.htm>>
- [9] Kmlinux: *Učební materiály – Měření KÚS*. FGFI ČVUT Praha. 2008. [online]. [cit. 2014-11-10]. Dostupný z WWW: <[http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/16-Mereni\\_kontaktneho\\_uhlu/Elevace\\_deska.doc](http://kmlinux.fjfi.cvut.cz/~novotfil/skola/ROZHRANI/A-PREDN-07/16-Mereni_kontaktneho_uhlu/Elevace_deska.doc)>
- [10] *Kruss*: www stránky firmy [online]. [cit. 2014-11-17]. Dostupný z WWW: <<http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/method-according-to-zisman/>>



- [11] TOMKOVÁ E.: *Učební texty – Struktura povrchu*. Fyzika povrchů. Katedra elektroniky a vakuové fyziky. FF UK Praha [online]. [cit. 2014-11-17]. Dostupný z WWW:  
<[http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/Fyzika\\_povrchu/1\\_Struktura\\_povrchu.pdf](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/Fyzika_povrchu/1_Struktura_povrchu.pdf)>
- [12] Tomi F.: *Gumárenská a plastikářská technologie – Zpracovatelské procesy*. 2. vydání. VUT v Brně, Brno 1987.
- [13] KREVELEN D. W. NIJENHUIS K.: *Properties of polymers – Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. 4th ed., Elsevier, Oxford 2009. ISBN: 978-0-08-054819-7
- [14] BIRDI K. S.: *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. 3rd ed., CRS Press, Boca Raton 2008. ISBN: 0849373271
- [15] CHAN CH. M.: *Polymer Surface Modification and Characterization*. Hanser/Gardner, Munich 1994. ISBN 3-446-15870-7.
- [16] Kruss: *www stránky firmy* [online]. [cit. 2014-18-11]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/fowkes-method/>>
- [17] *Wikipedia: internetová encyklopedie* [online]. [cit. 2014-18-11]. Dostupný z WWW:  
<[http://en.wikipedia.org/wiki/Sessile\\_drop\\_technique#The\\_Fowkes\\_Theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Sessile_drop_technique#The_Fowkes_Theory)>
- [18] GAJDOŠÍKOVÁ R., LAPČÍKOVÁ B., LAPČÍK L. Jr.: *Surface Phenomena and wetting of porous solids*, Department of Physics and Materials Engineering, UTB Zlín. Internal communication.
- [19] NETRVALOVÁ A.: *Fyzikální vlastnosti ofsetových barev Inkredible*. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2008.
- [20] LAPČÍK L., TOMEČEK P., HORÁKOVÁ V., KUBÍČEK P.: *The effect of plasma modification on the surface tension of CMC and SiO<sub>2</sub> films*. Prepared for publication. Department of Physics and Materials Engineering, UTB Zlín.
- [21] Kruss: *www stránky firmy* [online]. [cit 2014-11-28]. Dostupný z WWW:  
<<http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/method-according-to-wu/>>

- [22] V. Buršíková, P. St'ahel, Z. Navrátil, J. Buršík, J. Janča *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*. Brno: Vydavatelství MU, Kraví Hora, 2004. ISBN 80-210-3563-3
- [23] EBNESAJJAD, Sina. *Surface treatment of materials for adhesion bonding*. Norwich: William Andrew Pub., c2006, xii, 260 s. ISBN 978-0-8155-1523-4.
- [24] LIBRA, M., KLUIBER, Z.: *Plazma je všude kolem nás*,  
[http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=22863](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22863)
- [25] KREJČÍ, V.: *Plazma čtvrté skupenství hmoty*, I. Vydání, nakladatelství Orbis, Praha 1974.
- [26] MARTIŠOVITŠ, V., *Základy fyziky plazmy*. Univerzita Komenského: Bratislava, 2004
- [27] HUDEČEK, O., SEDLÁČEK, T. *Povrchové úpravy plastových výrobků plazmou*. přednáškové skriptum. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlín, Fakulta technologická. 52 s. [online]. [cit.2015-01-06] Dostupné z: [http://www.plastr.cz/files/new35/144-Povrchove\\_upravy\\_plastovych\\_vyrobku\\_plazmou.pdf](http://www.plastr.cz/files/new35/144-Povrchove_upravy_plastovych_vyrobku_plazmou.pdf)
- [28] VERDONCK, P. *Technology of plasma etching*. Technical report [online]. [cit.2015-01-06]. Dostupné z: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap10.pdf>
- [29] MADOU, Marc J. *Fundamentals of microfabrication: The Science of Miniaturization*. 2. Vyd. Boca Raton: CRS Press LLC, 2002. 723 s. ISBN 0-8493-0826-7.
- [30] WOLF, S., TAUBER, Richard N. *Silicon for VLSI ERA VOL. 1: Process . Technology*. 1. vyd. Sunset Beach: Lattice Press, 1986. 661 s. ISBN 0-961672-3-7.
- [31] AHBRAND SYSTEM. *Úprava povrchů fólií korunou*. Technický návod, 14.5.2005. 6 s. [online]. [cit.2015-01-16]. Dostupné z: <http://www.lontech.cz/files/novinky/uprava-povrchu-folie-koronou.pdf>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

$T_m$	Teplota tání
$T_f$	Teplota viskózního toku
$T_g$	Teplota zesklenní
PE	Polyetylén
PP	Polypropylén
PS	Polystyrén
PVC	Polyvinylchlorid
PA	Polyamid
PC	Polykarbonát
POM	Polyoxymetylén
PMMA	Polymethylmetakrylát
ABS	Akrylobutadiestyren
PET	Polyetylentereftalát
PSU	Polysulfon
PPS	Polyfenylénsulfid
kPa	Kilopascal
eV	Elektronvolt
$\gamma^{(AB)}$	Acido-bazická komponenta povrchového napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_s^{(AB)}$	Acidobazická komponenta povrchového napětí pevné fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^C$	Coulombická složka povrchové energie [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^H$	Komponenta povrchového napětí vodíkových vazeb [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^I$	Indukční složka povrchové energie [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_{\text{crit}}$	Kritické povrchové napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^d$	Disperzní komponenta povrchového napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_l^d$	Disperzní komponenta povrchového napětí kapalně fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]

---

$\gamma_s^d$	Disperzní komponenta povrchového napětí pevné fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_{lg}$	Povrchové napětí na rozhraní kapalně a plynné fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_{ls}$	Povrchové napětí na rozhraní kapalně a pevné fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma_{sg}$	Povrchové napětí na rozhraní pevné a plynné fáze [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^{LW}$	Lifshitz-van der Waalsova komponenta povrchové energie [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\gamma^p$	Polární komponenta povrchového napětí [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
SEE systém	Surface Energy Evaluation systém
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
He	Helium
NH <sub>3</sub>	Amoniak
SO <sub>2</sub>	Oxid siřičitý
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
Ne	Neon
Ar	Argon
O <sub>2</sub>	Kyslík

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obr. 1. Rozdělení polymerů podle aplikace. [3]</i> .....	14
<i>Obr. 2. Nadmolekulární struktura polymerů. [5]</i> .....	15
<i>Obr. 3. Proces plazmování. [29]</i> .....	21
<i>Obr. 4. Část parametrů ovlivňují interakci v plazmatické</i> .....	22
<i>Obr. 5. Plazma v nízkých tlacích – generovaná mikrovlnným</i> .....	23
<i>Obr. 6. Korónový výboj. [27]</i> .....	24
<i>Obr. 7. Měření úhlu smáčení na nakloněné destičce. [7]</i> .....	26
<i>Obr. 8. a) Přisedlá kapka, b) přilnaví bubliny. [7]</i> .....	27
<i>Obr. 9. Schématické uspořádání při měření úhlu smáčení. [7]</i> .....	27
<i>Obr. 10. Popis menisku vytvořeného kapalinou A u svislé stěny</i> .....	29
<i>Obr. 11. Vyvažování Wilhelmyho destičky. [9]</i> .....	30
<i>Obr. 12. Schéma Wilhelmyho metody. [9]</i> .....	30
<i>Obr. 13. Analýza profilu kapky. [6]</i> .....	31
<i>Obr. 14. Stanovení kritického povrchového napětí metodou Zisman. [10]</i> .....	33
<i>Obr. 15. Disperzní frakce pomocí Fowkes metody. [16]</i> .....	35
<i>Obr. 16. Určení polární složky povrchové energie podle Fowkese. [20]</i> .....	37
<i>Obr. 17. Stanovení disperzní a polární části povrchové energie pevné látky</i> .....	38
<i>Obr. 18. Zkušební těleso.</i> .....	45
<i>Obr. 19. Plazmovací komora Europlasma NV.</i> .....	46
<i>Obr. 20. Vkládání zkušebních těles do plazmové komory.</i> .....	47
<i>Obr. 21. Probíhající povrchová úprava v plazmové komoře.</i> .....	47
<i>Obr. 22. Kapky na zkušebním tělese.</i> .....	48
<i>Obr. 23. Přístroj Surface Energy Evaluation systém.</i> .....	49
<i>Obr. 24. Softwarové prostředí Surface Energy Evaluation systém.</i> .....	50
<i>Obr. 25. Měření povrchové energie pomocí fix.</i> .....	51
<i>Obr. 26. Sady testovacích fix.</i> .....	51
<i>Obr. 27. Povrchová energie polymerů bez úpravy.</i> .....	52
<i>Obr. 28. Závislost povrchové energie v čase.</i> .....	54
<i>Obr. 29. Závislost povrchové energie v čase.</i> .....	55
<i>Obr. 30. Závislost povrchové energie v čase.</i> .....	55
<i>Obr. 31. Závislost povrchové energie v čase.</i> .....	57
<i>Obr. 32. Závislost povrchové energie v čase.</i> .....	58

<i>Obr. 33. Závislost povrchové energie v čase.....</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 34. Závislost povrchové energie v čase.....</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 35. Závislost povrchové energie v čase.....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 36. Závislost povrchové energie v čase.....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 37. Srovnání povrchové energie 3 minuty plazmování. ....</i>	<i>65</i>
<i>Obr. 38. Srovnání povrchové energie 5 minut plazmování. ....</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 39. Srovnání povrchové energie 10 minut plazmování. ....</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 40. Vybavení k provedení mřížkové zkoušky. ....</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 41. Mřížková zk. PP T 20 % plaz. 3 min. kyslík. ....</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 42. Mřížková zk. PP GF 30 % plaz. 3 min. kyslík. ....</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 43. Mřížková zkouška PP plaz. 3 min. kyslík. ....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 44. Mřížková zkouška PP T 40% plaz. 3 min. kyslík. ....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 45. Mřížková zk. PP GF 30 % plaz. 5 min. kyslík. ....</i>	<i>74</i>
<i>Obr. 46. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 5 min. kyslík. ....</i>	<i>74</i>
<i>Obr. 47. Mřížková zkouška PP T 20 % plaz. 5 min. kyslík. ....</i>	<i>75</i>
<i>Obr. 48. Mřížková zkouška PP plaz. 5 min. kyslík. ....</i>	<i>75</i>
<i>Obr. 49. Mřížková zk. PP GF 30% plaz 10 min kyslík. ....</i>	<i>76</i>
<i>Obr. 50. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 10 min kyslík. ....</i>	<i>76</i>
<i>Obr. 51. Mřížková zk. PP T 20% plaz. 10 min kyslík. ....</i>	<i>77</i>
<i>Obr. 52. Mřížková zk. PP plaz. 10 min. kyslík. ....</i>	<i>77</i>
<i>Obr. 53. Mřížková zk. PP GF 30% plaz. 3 min. vzduch. ....</i>	<i>78</i>
<i>Obr. 54. Mřížková zk. PP T 20 % plaz. 3 min. vzduch. ....</i>	<i>78</i>
<i>Obr. 55. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 3 min. vzduch. ....</i>	<i>79</i>
<i>Obr. 56. Mřížková zk. PP plaz. 3 min. vzduch. ....</i>	<i>79</i>
<i>Obr. 57. Mřížková zk. PP GF 30% plaz. 5 min. vzduch. ....</i>	<i>80</i>
<i>Obr. 58. Mřížková zk. PP T 20% plaz. 5 min vzduch. ....</i>	<i>80</i>
<i>Obr. 59. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 5 min vzduch. ....</i>	<i>81</i>
<i>Obr. 60. Mřížková zk. PP plaz. 5 min vzduch.....</i>	<i>81</i>
<i>Obr. 61. Mřížková zk. PP GF 30% plaz. 10 min vzduch. ....</i>	<i>82</i>
<i>Obr. 62. Mřížková zk. PP T 20% plaz. 10 min. vzduch. ....</i>	<i>82</i>
<i>Obr. 63. Mřížková zk. PP T 40% plaz. 10 min. vzduch. ....</i>	<i>83</i>
<i>Obr. 64. Mřížková zk. PP plaz. 10 min vzduch. ....</i>	<i>83</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1. Seznam použitých polymerů.....</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 2. Charakteristika použitých kapalin.....</i>	<i>49</i>
<i>Tab. 3. Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 3 minuty. ....</i>	<i>53</i>
<i>Tab. 4. Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 5 minut. ....</i>	<i>56</i>
<i>Tab. 5. Výsledky povrchové energie po plazmování kyslíkem 10 minut. ....</i>	<i>60</i>
<i>Tab. 6. Výsledky povrchové energie po plazmování ..... </i>	<i>64</i>
<i>Tab. 7. Výsledky povrchové energie po plazmování ..... </i>	<i>66</i>
<i>Tab. 8. Výsledky povrchové energie po plazmování ..... </i>	<i>68</i>
<i>Tab. 9. Klasifikace mřížkové zkoušky. ....</i>	<i>71</i>
<i>Tab. 10. Klasifikace mřížkového testu na ..... </i>	<i>84</i>