



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

POKOVOVÁNÍ TECHNICKÝCH PLASTŮ PRO VÝROBU ODLEHČENÝCH KONSTRUKČNÍCH DÍLŮ PRO DOPRAVNÍ PRŮMYSL

METALLIZATION OF TECHNICAL PLASTICS FOR LIGHTWEIGHT TRAFFIC COMPONENTS WITH
REDUCED FUEL CONSUMPTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Dominika Sanetrníková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Dr.techn. Ing. Helena Šimůnková

BRNO 2017

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Biomedicínské a ekologické inženýrství**

Ústav biomedicínského inženýrství

Studentka: Ing. Dominika Sanetníková

ID: 147704

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Pokovování technických plastů pro výrobu odlehčených konstrukčních dílů pro dopravní průmysl

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Proveďte literární rešerši v oblasti technických plastů a jejich využití v dopravním průmyslu. 2) Proveďte experimenty v oblasti nanášení palladiového aktivátoru na povrch vybraných technických a jiných dostupných plastových povrchů. Porovnejte různé palladiové aktivátory a jejich afinitu k vybraným plastovým povrchům. Vyzkoušejte různé techniky nanášení aktivátoru, např. spin coating, dip coating, atd. 3) Proveďte plasmatickou úpravu polymerních povrchů s využitím různých procesních plynů, např. NH₃, Ar+NH₃. 4) Proveďte pokovování aktivovaných povrchů niklem s využitím chemické redukce v roztoku niklových solí. 5) V případě úspěšného poniklování vyznačujícího se homogenitou a dobrou adhezí k polymernímu substrátu, pokračujte v elektrochemické redukci mědi (galvanický proces). 6) Po nanesení měděné vrstvy o tloušťce asi 40 μm proveďte adhezní měření s využitím dostupných technik.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] Plasma Polymerization. The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, s. 337 [cit. 2016-09-02]. DOI: 10.1002/9783527648009.ch11. ISBN 9783527648009.

[2] ED.: K. L. MITTAL. Metallized plastics 7: fundamental & applied aspects. Utrecht [u.a.]: VSP, 2001. ISBN 9789067643405.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 19.5.2017

Vedoucí práce: Dr.techn. Ing. Helena Šimůnková

Konzultant:

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato práce se v úvodu věnuje polymerním materiálům, ke kterým se řadí plasty a kompozity. Plasty jsou v úvodu rozčleněny na termoplasty a reaktoplasty. Dále je uvedeno využití plastů a kompozitů v dopravním průmyslu. Krátce se práce věnuje také jejich recyklaci. Dále se práce zaměřuje na techniky nanášení tenkých vrstev, tedy pokovování polymerních vrstev chemickým, dále galvanickým a pokovováním ve vakuu a krátce zmiňuje speciální techniky pokovování. Následuje povrchová úprava polymerní vrstvy, včetně čištění a aktivace povrchu s využitím různých technik a povrchové úpravy s využitím plazmatu. Následuje zmínka o povrchové úpravě polyetheretherketonu (PEEK). V závěru práce jsou popsány provedené experimenty a diskuze získaných výsledků.

Abstract

The beginning of this thesis is dedicated to polymeric materials, which include plastics and composites. Plastics are shortly divided into two groups, thermoplastics and thermosets. The following part is the use of plastics and composites in traffic industry and briefly this work focuses on techniques of recycling of these materials. This work also focuses on the techniques of thin film deposition, electroless plating, electrodeposition as well as plating in the vacuum environment. Special techniques of thin film deposition are also mentioned shortly. The coatings of polymer including cleaning and surface activation is introduced using various techniques including plasma treatment. The surface treatment of polyetheretherketone (PEEK) is included too. The final part describes performed experiments and discussion of results.

Klíčová slova

polymery, plasty, kompozity, technické plasty, pokovování, chemické pokovování, galvanické pokovování, tenké vrstvy, úprava povrchu, aktivace, plazma

Key words

polymers, plastics, composites, technical plastics, metallization, electroless plating, galvanization, thin films, surface treatment, activation, plasma

SANETRŇÍKOVÁ, D. *Pokovování technických plastů pro výrobu odlehčených konstrukčních dílů pro dopravní průmysl*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 108 s. Vedoucí diplomové práce Dr.techn. Ing. Helena Šimůnková.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma „*Pokovování technických plastů pro výrobu odlehčených konstrukčních dílů pro dopravní průmysl*“ jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucí diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních anebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne 19. května 2017

.....
(podpis autora)

Poděkování

Děkuji vedoucí diplomové práce Dr.techn. Ing. Heleně Šimůnkové za trpělivost, metodickou, odbornou i pedagogickou pomoc. Dále velice děkuji Ing. Jiřímu Holasovi, Ing. Vítu Kašpárkovi, Ing. Jakubovi Kolářovi, PhD., Ing. Kateřině Přikrylové, Ing. Petrovi Poláčkovi, PhD., a dále bych ráda poděkovala Mgr. Františkovi Kučerovi, PhD. a Pavlíně Holzerové za další cenné rady, za ochotu a za pomoc při zpracování mé diplomové práce. V neposlední řadě bych také ráda poděkovala své rodině a blízkým, kteří mě během mého studia podporovali.



Tato práce/Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Výzkum popsáný v této diplomové práci byl realizovaný v laboratořích podpořených projektem Centrum sensorických, informačních a komunikačních systémů (SIX); registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operačního programu. Výzkum a vývoj pro inovace.

Obsah

Úvod	1
1 Teoretická část.....	3
1.1 Vlastnosti a druhy polymerů.....	3
1.1.1 Elastomery.....	3
1.1.2 Plasty.....	4
1.2 Technické plasty v dopravním průmyslu	5
1.3 Recyklace plastů.....	7
1.3.1 Primární recyklace plastů.....	7
1.3.2 Sekundární recyklace plastů.....	8
1.3.3 Termická a chemická recyklace plastů	8
1.3.4 Energetické využití plastů	8
1.4 Kompozitní materiály v dopravním průmyslu.....	9
1.4.1 Prepregy	9
1.4.2 Vláknové kompozity	11
1.4.3 Sendvičové kompozity	11
1.5 Recyklace kompozitů	12
1.5.1 Energetické využití kompozitů.....	13
1.5.2 Tepelný rozklad matrice	13
1.5.3 Chemický rozklad matrice	13
1.5.4 Mechanický rozklad kompozitů	13
1.6 Techniky nanášení tenkých vrstev.....	14
1.7 Pokovování plastů	14
1.7.1 Chemické (bezproudové) pokovování plastů	15
1.7.2 Galvanické pokovování plastů	17
1.7.3 Pokovování ve vakuu.....	18
1.7.4 Speciální techniky pokovování	18
1.7.5 Depozice pomocí magnetronu	19
1.8 Úprava povrchu plastového materiálu.....	19
1.9 Čištění povrchů.....	20
1.9.1 Čištění povrchu s využitím plazmatu	20
1.10 Aktivace povrchů.....	22
1.10.1 Aktivace povrchu ušlechtilými kovy	22
1.10.2 Modifikace povrchu s využitím plazmatu	23
1.10.3 Polymerace v plazmatu	24
1.10.4 Leptání plazmatem	25
1.10.5 Síťování plazmatem.....	27
1.11 Úprava povrchu polyetheretherketonu.....	28

1.11.1	Krystalinita PEEK	29
1.11.2	Tepelné přechody PEEK.....	29
1.11.3	Plazmatická úprava povrchu PEEK	29
1.12	Testování přilnavosti povlaků k povrchům	30
2	Cíle práce.....	32
3	Experimentální část.....	33
3.1	Řezání polymeru PEEK.....	33
3.2	Předúprava plastových povrchů PES a PEEK	33
3.2.1	50% H ₂ SO ₄	33
3.2.2	Leptání reaktivními ionty (Reactive Ion Etching, RIE).....	34
3.3	Měření kontaktního úhlu – metoda sedící kapky	34
3.4	Různé druhy aktivace plastových povrchů.....	35
3.4.1	Senzitizér s obsahem chloridu cínatého	35
3.4.2	Iontový palladiový aktivátor na bázi Pd ⁺	35
3.4.3	Polymerní pojidlo PVA s obsahem palladiové soli.....	36
3.5	Chemické niklování.....	41
3.5.1	Niklovací lázeň	41
3.5.2	Nanesení roztoku niklu na povrch substrátu.....	42
3.6	Magnetronové (katodové) naprašování niklu.....	43
3.7	Galvanické nanášení mědi.....	43
3.8	Měření adheze.....	44
3.8.1	Peel Off test 90°.....	45
3.8.2	Tape test	45
3.9	Rastrovací elektronová mikroskopie REM	46
3.10	Optická mikroskopie	46
4	Výsledky a diskuze	47
4.1	Pokovování polyesterové fólie (PES).....	47
4.2	Měření kontaktního úhlu povrchu PEEK.....	47
4.2.1	Čištění detergentem a roztokem NaOH.....	47
4.2.2	RIE předúprava 30 vteřin	48
4.2.3	RIE předúprava 15 minut	49
4.2.4	H ₂ SO ₄ leptání (55 °C, 10 minut)	50
4.2.5	Rozestírací koeficient	51
4.3	Chemické niklování a následné elektrochemické mědění PEEK polymeru	
52		
4.3.1	Vliv aktivátoru s chloridem cínatým	52
4.3.2	Vliv aktivátoru s iontovým palladiem	53
4.3.3	Vliv aktivátoru s obsahem PVA pojidla a palladiovou solí.....	55

4.4	Magnetronové (katodové) naprašování niklu na povrch PEEK a následné elektrochemické mědění	67
4.5	Adhezní měření	69
4.5.1	Peel Off adhezní test 90°	69
4.5.2	Tape test	70
4.6	Charakterizace kovových vrstev s využitím REM a EDX prvkové analýzy	72
4.6.1	Rastrovací elektronová mikroskopie REM a prvková analýza EDX	73
4.6.2	Optická mikroskopie.....	79
	Závěr.....	80
	Literatura	83
	Seznam symbolů, veličin a zkratk.....	87
	Přílohy	88
A	Pokovování PES fólie.....	88

Seznam obrázků

Obrázek 1.1: Změny v plazmatu (elipsa) během leptání [25].....	26
Obrázek 1.2: Schéma přístroje Oxford Instruments PlasmaPro80, [31].	26
Obrázek 1.3: Chemický vzorec PEEK, [35].	28
Obrázek 1.4: Vlevo Pell Off test 180° a vpravo 90°	30
Obrázek 3.1: Procesní komora s aktivní plazmou přístroje PlasmaPro80.	34
Obrázek 3.2: Vlevo menší kontaktní úhel (vyšší smáčivost), vpravo větší kontaktní úhel (nižší smáčivost povrchu).....	35
Obrázek 3.3: Nanesený roztok niklu na iontový aktivátor bez předchozí plazmatické úpravy povrchu PEEK.....	36
Obrázek 3.4: Vytvořené bubliny ve vrstvě aktivátoru.	39
Obrázek 3.5: Ukázka nanesení aktivátoru skleněnou tyčinkou na povrch PEEK.....	40
Obrázek 3.6: Vrstva aktivátoru po sušení v sušárně.	40
Obrázek 3.7: Vrstva aktivátoru po volném usušení na vzruchu.	40
Obrázek 3.8: Ukázka niklování v niklovacím roztoku.....	41
Obrázek 3.9: Ukázka výsledku niklování v niklovací lázni 60 °C.....	42
Obrázek 3.10: Nanesení roztoku niklu na suchou (nahore) a mokrou (dole) vrstvu palladiového aktivátoru.....	42
Obrázek 3.11: Roztok niklu nanesený na vrstvu iontového aktivátoru po plazmatické úpravě.....	42
Obrázek 3.12: Ukázka niklování s využitím magnetronu.....	43
Obrázek 3.13: Anoda z PEEK s naprášenou vrstvou platiny.	44
Obrázek 3.14: Měděná vrstva uchycená v čelistech Zwick Roell Z010.	45
Obrázek 3.15: Tape test s páskou.	45
Obrázek 4.1: Ukázky kontaktních úhlů – NaOH.	48
Obrázek 4.2: Ukázky kontaktních úhlů – RIE předúprava 30 vteřin.....	49
Obrázek 4.3: Ukázky kontaktních úhlů – RIE předúprava 15 minut.....	50
Obrázek 4.4: Ukázky kontaktních úhlů – H ₂ SO ₄ leptání.....	51
Obrázek 4.5: Nanesená vrstva senzitizeru (nahore) a po jeho uschnutí (dole).....	52
Obrázek 4.6: Vrstva senzitizeru v niklovacím roztoku, žádná chemická reakce.....	53
Obrázek 4.7: Povrch upravený leptáním reaktivními ionty RIE 30 vteřin, nanesený iontový aktivátor a niklovací roztok.	53
Obrázek 4.8: Detail na omytou vrstvu po roztoku niklu.	53
Obrázek 4.9: Iontový palladiový aktivátor nanesený na povrch neupravený plazmatem a na něj nanesený roztok niklu – bez výsledku.....	54
Obrázek 4.10: Koncentrovanější roztok iontového palladiového aktivátoru, nanesená vrstva roztoku niklu.....	54

Obrázek 4.11: Povrch upravený 50% H ₂ SO ₄ , leptání reaktivními ionty RIE 30 vteřin, nanesený iontový aktivátor a niklovací roztok.	54
Obrázek 4.12: Detail na omytou vrstvu po roztoku niklu.	54
Obrázek 4.13: Roztažený aktivátor povrchu pomocí pravítka (nahore) a uschnutý aktivátor na povrchu PEEK (dole).	55
Obrázek 4.14: Zaschnutá vrstva aktivátoru, lze vidět hnědé zbarvení, které poukazuje na jeho přítomnost (nahore); příliš malé množství palladiové soli v roztoku aktivátoru (ve středu); vrstva aktivátoru ve středu proužku (dole).	56
Obrázek 4.15: 60 °C niklovací roztok (nahore), výsledek zkušební galvanizace (dole).	56
Obrázek 4.16: 5% PVA, 5% Pd a 1% H ₃ BO ₃	57
Obrázek 4.17: Výsledek niklování 30 °C 10 minut.	57
Obrázek 4.18: Výsledná galvanizace (nevyhovující).	58
Obrázek 4.19: Nanesená vrstva aktivátoru a vrstva niklu po 10 minutách v 30 °C lázni.	58
Obrázek 4.20: Příliš malá koncentrace složek v aktivátoru.	59
Obrázek 4.21: Rozdíl mezi nanesenou vrstvou aktivátoru 5% PVA (vlevo) a 1% PVA (vpravo).	59
Obrázek 4.22: Roztok niklu 30 °C nanesený na ležící proužek PEEK.	60
Obrázek 4.23: Omytý povrch, stopy po niklování.	60
Obrázek 4.24: Roztok niklu nanesený na ležící proužek PEEK.	60
Obrázek 4.25: Omytý povrch, stopy po niklování.	60
Obrázek 4.26: Nahore 60 °C roztok niklu, dole 30 °C.	61
Obrázek 4.27: Galvanizace 55 minut, 3,3 A/dm ²	61
Obrázek 4.28: Vrstva niklu a následná galvanizace 1 hodina 15 minut, 3,6 A/dm ²	61
Obrázek 4.29: Proužek zalepený teflonovou páskou.	62
Obrázek 4.30: Výsledek galvanizace 1 hodina 15 minut, 4,6 A/dm ²	62
Obrázek 4.31: Výsledek niklování 80 °C, 1 minuta.	62
Obrázek 4.32: Galvanizace 1 hodinu 15 minut, 4,7 A/dm ²	62
Obrázek 4.33: Výsledek niklování 80 °C, 1 minuta.	62
Obrázek 4.34: Galvanizace 1 hodina 15 minut, 5 A/dm ²	62
Obrázek 4.35: Nanesená vrstva niklu, 80 °C 1 minuta.	63
Obrázek 4.36: Galvanizace 1 hodina 15 minut, 5 A/dm ²	63
Obrázek 4.37: Nanesená vrstva niklu na zaschnutý aktivátor při 60 °C, 5 minut.	64
Obrázek 4.38: Opětné niklování předchozí vrstvy při 30 °C, 10 minut.	64
Obrázek 4.39: Nanesená vrstva niklu na zaschnutý aktivátor při 60 °C, 2,5 minut.	64
Obrázek 4.40: Opětné niklování předchozí vrstvy při 30 °C, 5 minut.	64
Obrázek 4.41: Mokrý vrstva aktivátoru ponořená do 60 °C lázně.	64

Obrázek 4.42: Nanesená vrstva niklu na zaschnutý aktivátor při 80 °C, 1 minuta.	65
Obrázek 4.43: Nanesená vrstva niklu na zaschnutý aktivátor při 80 °C, 30 vteřin, dle galvanizace.....	65
Obrázek 4.44: Galvanizace 1 hodina 15 minut, 5,2 A/dm ² .	65
Obrázek 4.45: Niklování při 80 °C po dobu jedné minuty s nezaschnutým aktivátorem.	65
Obrázek 4.46: Bez RIE, uschnutá vrstva aktivátoru.....	66
Obrázek 4.47: Bez RIE, mokrá vrstva aktivátoru.....	66
Obrázek 4.48: Úprava RIE, mokrá vrstva aktivátoru.....	66
Obrázek 4.49: Úprava RIE, uschnutá vrstva aktivátoru.	66
Obrázek 4.50: Galvanizace 2 hodiny a 30 minut, 4,8 A/dm ² .	66
Obrázek 4.51: Vrstva niklu nanesená pomocí katodového naprašování.	67
Obrázek 4.52: Galvanizace 1 hodinu a 15 minut, 5 A/dm ² .	67
Obrázek 4.53: Odloupnutá vrstva niklu s nanesenou mědí u elektrického kontaktu.	67
Obrázek 4.54: Chybějící část vrstvy nacházející se nad míchátkem.....	68
Obrázek 4.55: Anoda s odleptanou vrstvou platiny vlivem ponoření v elektrolytu.	68
Obrázek 4.56: Výsledky peel off testu s vyznačenou hodnotou maximální síly tahu vůči vrstvě.....	69
Obrázek 4.57: Zbytky niklu na povrchu PEEK po 90° odlupovací zkoušce.....	69
Obrázek 4.58: Detail na vrstvu niklu.	70
Obrázek 4.59: Výsledek tape testu, NaOH.	70
Obrázek 4.60: Výsledek tape testu, RIE.	70
Obrázek 4.61: Výsledek tape testu, RIE.	71
Obrázek 4.62: Výsledek tape testu, NaOH.	71
Obrázek 4.63: Výsledek tape testu, NaOH.	71
Obrázek 4.64: Výsledek tape testu, NaOH.	72
Obrázek 4.65: Vrstva mědi (nahore), příčný řez.....	73
Obrázek 4.66: Prvková analýza příčného řezu plastového PEEK povrchu s vrstvou mědi (fialová) a uhlíku (červená, PEEK) – výřez.	74
Obrázek 4.67: EDX příčného řezu plastového PEEK povrchu s vrstvou mědi a uhlíku.	74
Obrázek 4.68: Pohled na vrstvu mědi shora.....	75
Obrázek 4.69: EDX plastového PEEK povrchu s vrstvou mědi.....	76
Obrázek 4.70: Vrstva niklu, pohled shora.....	77
Obrázek 4.71: Prvková analýza obsahu niklu (Ni) – výřez.	78
Obrázek 4.72: EDX plastového PEEK povrchu s vrstvou niklu.....	78
Obrázek 4.73: Optická mikroskopie příčného řezu PEEK plastu s vrstvou mědi. .	79

Seznam tabulek

Tabulka 1-1: Plyny a páry užívané k produkci specifických funkčních skupin plazmatu [25].....	24
Tabulka 4-1: Změřené kontaktní úhly po úpravě povrchu NaOH.....	47
Tabulka 4-2: Změřené kontaktní úhly po úpravě povrchu RIE předúpravou 30 vteřin.....	48
Tabulka 4-3: Změřené kontaktní úhly po úpravě povrchu RIE předúpravou 15 minut.....	49
Tabulka 4-4: Změřené kontaktní úhly po úpravě povrchu H ₂ SO ₄ leptáním.....	50
Tabulka 4-5: Rozestírací koeficienty – detergent a roztok NaOH.....	51
Tabulka 4-6: Rozestírací koeficienty – RIE předúprava 30 vteřin.....	51
Tabulka 4-7: Rozestírací koeficienty – RIE předúprava 15 minut.....	51
Tabulka 4-8: Rozestírací koeficienty – H ₂ SO ₄ leptání.....	52
Tabulka 4-9: Zhodnocení OK/NOK koncentrací jednotlivých složek roztoku.....	57
Tabulka 4-10: Shrnutí použitých metod úpravy povrchu a niklování (NaOH).....	63
Tabulka 4-11: Shrnutí použitých metod úpravy povrchu a niklování (RIE).....	67
Tabulka 4-12: Shrnutí výsledků tape testu.....	72

Úvod

Diplomová práce se zabývá pokovováním konstrukčních plastů, jelikož tyto plasty mají velice cenné vlastnosti z hlediska houževnatosti, teplotní stálosti a mechanické odolnosti. Dále je jejich použití výhodné z hlediska nízké hmotnosti, s čímž také souvisí možná úspora pohonných hmot. Povrch plastů je však náchylný k degradaci, proto je potřeba jej chránit. K tomu slouží právě nanášená kovová vrstva, která povrch plastu chrání proti erozi, prachu a vodě, dále poskytuje ochranu před zasažením bleskem, protože kovový materiál působí jako Faradayova klec. Plastový povrch neobsahuje funkční skupiny, na které by bylo možno navázat nanášenou vrstvu. Nevznikne mezi nimi pevná vazba. Z tohoto důvodu je potřeba povrch nejprve aktivovat – nanést na jeho povrch funkční skupiny. Toho lze docílit použitím plazmatu, kdy dochází k rozbití vazeb v polymeru a navázání iontů pracovního plynu v závislosti jeho následné využitelnosti – například dusík. Dobrou afinitu k dusíku má zejména palladium, jehož malé množství je nutné použít pro zaktivování polymerního povrchu před dalším depozičním krokem – chemickým pokovováním (např. niklováním). Chemické niklování je založeno na samovolné redukci nikelnatých iontů z roztoku v přítomnosti redukčního činidla a palladiového aktivátoru. Tento krok je velice důležitý, jelikož pro konečnou vrstvu je použita galvanizace probíhající za přítomnosti stejnosměrného elektrického proudu. Pokud by se na povrchu plastu nenacházela vodivá vrstva vzniklá např. chemickým niklováním, nebylo by možné proudové pokovení použít. Před samotným pokovením je důležitá úprava povrchu pro zlepšení adheze nanesených vrstev.

V práci byl výhradně použit termoplastický materiál PEEK, který se vyznačuje vysokou teplotní stálostí, mechanickou odolností a je odolný i vůči chemikáliím. Je vhodný pro konstrukční aplikace například v dopravním průmyslu. V semestrálním projektu byla předmětem zkoumání PES fólie, na kterou byla nanášena vrstva aktivátoru formou *spin coatingu* a následně také kovová vrstva. Některé poznatky získané během semestrálního projektu týkající se aktivace povrchu a chemického pokovení byly využity také v diplomové práci.

Teoretická část se zaměřuje na polymerní materiály a jejich využití po skončení životnosti – na recyklaci. Dále jsou stručně shrnuty také některé techniky povrchové úpravy plastů a jejich pokovování.

Výsledky a diskuze jsou zaměřeny zejména na aktivaci termoplastického materiálu PEEK s využitím polymerního pojidla na bázi poly-vinyl alkoholu (PVA). Roztok PVA, palladiové soli a kyseliny borité byl nanášen na tenký proužek PEEK, který byl následně opticky ohodnocen a použit pro chemické a případně také galvanické pokovení. Vzorčky, na nichž bylo docíleno nanesení homogenní vrstvy mědi, byly vyhodnoceny jako úspěšné a dále na nich byly provedeny adhezní

zkoušky přilnavosti povlaku k povrchu. Součástí diplomové práce je měření kontaktního úhlu PEEK povrchu v návaznosti na předúpravu (plazmatem či chemicky) a na závěr byla nanesená vrstva mědi a niklu pozorována s využitím rastrovací elektronové mikroskopie (REM) včetně analýzy prvků (EDX) pohledem na příčný řez a také pohledem shora. Vrstva niklu byla však velmi tenká, proto byl použit pouze pohled shora. Optickou mikroskopií byla pozorována vrstva mědi.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Vlastnosti a druhy polymerů

Z hlediska uspořádání makromolekul (nadmolekulární struktury polymerů) lze polymery klasifikovat do dvou skupin. Tavenina představuje nepravidelné uspořádání makromolekul vůči sobě, avšak během jejího ochlazování může u některých typů polymerů docházet k pravidelnému uspořádání makromolekul [1].

Amorfní polymery

Tyto polymery se vyznačují zcela nahodilým, nepravidelným uspořádáním makromolekul. Základním stavebním kamenem jsou klubička (globuly) vzniklé z náhodně stočených makromolekul. Je pro ně charakteristická tvrdost a křehkost, vysoká pevnost a pružnost [1,2].

(Semi)krystalické polymery

Polymery semikrystalické vykazují určitý (částečný) stupeň uspořádanosti. Základním stavebním kamenem jsou lamely a fibrily. Makromolekuly, které jsou schopné tvořit uspořádané stavy, se vyskytují okolo makromolekul amorfních stavů. Proces uspořádávání probíhá během ochlazování taveniny. Je označován pojmem krystalizace. Podíl uspořádanosti uvnitř polymeru nese název stupeň krystalinity. Stupeň krystalinity ovlivňuje pevnost a pružnost polymeru, která roste společně s rostoucím stupněm krystalinity [1,2].

Těsnější uspořádání makromolekul v uspořádaných krystalických oblastech přispívá ke zvýšení hustoty, pevnosti, tvrdosti a pružnosti polymeru. Snižuje tažnost a houževnatost materiálu [1,2].

Polymery se obecně klasifikují na dvě skupiny dle jejich chování za běžných a zvýšených teplot. Základní dělení počítá se dvěma druhy polymerů. Jsou jimi elastomery a plasty [2].

1.1.1 Elastomery

Elastomery představují samostatnou skupinu vysoce pružných elastických materiálů, která je významná tím, že je lze i velmi malou silou výrazně deformovat již za běžných podmínek. Během deformace nedochází k jejich porušení a většinou se jedná o vratný proces. Elastomery mají velmi nízkou tuhost. Pokud však dochází k dalšímu zahřívání materiálu, začne se uplatňovat chemická reakce mající za následek prostorové sesíťování, kterému se přezdívá vulkanizace. Elastomery na bázi termoplastů sesíťování nepodléhají, viz níže [1,2].

1.1.2 Plasty

Jestliže jsou do polymeru přidána aditiva, vzniká makromolekulární látka skládající se z polymeru a přísad (a například plniv), nazývaná také plast. Plniva slouží pro zlepšení vlastností plastu. Pokud se u plastů uplatňuje proces vnějšího namáhání, dochází k deformaci, která je na rozdíl od elastomerů většinou nevratná. Vyznačují se tvrdostí a křehkostí. Během působení teploty se plasty stávají plastickými a je možné je tvarovat. V závislosti vratných a nevratných změn při přechodu z plastického do tuhého stavu a naopak se dělí do dvou skupin na termoplasty a reaktoplasty [1,2].

Termoplasty

Termoplasty se působením teploty nad jejich teplotu tání stávají plastickými, měknou a lze je tvářet. Následným ochlazováním se z nich stává tuhý materiál, který lze opětovně uvést do stavu plastického jejich zahříváním. Neprobíhá u nich chemická reakce, která by způsobila zesíťování molekuly, nedochází tedy ke změně jejich chemické struktury. Proces zahřívání a ochlazování lze teoreticky nekonečně mnohokrát opakovat, jelikož se jedná pouze o fyzikální proces. K termoplastům se řadí polyetylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC), polyamid (PA), polyoxymetylen (POM) a další [1,2,3].

Podle aplikace a konstrukční složitosti dílů vyráběných z termoplastů, je lze dělit do tří velkých skupin plastů. Hranice mezi těmito třídami však není jednoznačně stanovena. Například mezi inženýrské plasty obvykle spadají i plasty z vyšší, špičkové třídy [1,2,4].

Plasty pro všeobecné použití (Commodity Thermoplastics) představují plasty pro běžné aplikace a byly vyvinuty za účelem ekonomičnosti a praktičnosti. Řadí se sem polyethyleny (PE), polypropyleny (PP), polystyren (PS) a polyvinylchlorid (PVC) [1,2,4,5].

Inženýrské plasty (technické, Engineering Thermoplastics) slouží pro konstrukční aplikace a vyznačují se lepšími užitnými vlastnostmi a vyššími teplotními odolnostmi. Mezi tyto plasty lze zařadit polyamidy (PA), polykarbonát (PC), polyoxymetylen (POM), lineární polyestery polyethylentereftalát (PET) a polybutylentereftalát (PBT), dále polymetylmetakrylát (PMMA), terpolymer ABS, polyuretany (PU) a například epoxidové (EP) a polyesterové (UP) pryskyřice [1,2,4,5].

Třetí skupinou plastů jsou *špičkové plasty (High-Performance Thermoplastics)*, které jsou určené pro špičkové aplikace náročné na vysoké požadavky na mechanické vlastnosti a na speciální požadavky týkající se odolnosti vůči vysokým teplotám. Lze mezi ně zařadit polysulfon (PSU), polyfenylensulfid (PPS),

polyetherimid (PEI), polyetheretherketon (PEEK) a například kapalně krystalické polymery (LCP) využívané v kosmickém průmyslu a vojenství a další [1,2,4,5].

Důležitou vlastností u termoplastů je také jejich schopnost krystalizace, od níž se odvíjejí vlastnosti chemické, fyzikální a samozřejmě mechanické. Podíl krystalické fáze u krystalizujících polymerů má zásadní vliv na vlastnosti. Je závislý především na molekulární struktuře polymeru a také na technologických podmínkách při jeho zpracování [4].

Reaktoplasty

Reaktoplasty (dříve *termosety*) lze v první fázi po zahřátí tvarovat a tavit, ale pouze po určitou dobu. Na rozdíl od termoplastů během dalšího působení teploty nebo přidáním vytvrzovacího činidla podléhají chemické reakci, která je nevratná. Dojde k zesíťování původní molekuly. Tímto procesem se stávají netavitelnými a nerozpustnými a nelze je tedy opět tvarovat ani roztavit. Proces zesíťování molekuly se nazývá pojmem vytvrzování a další proces zahřívání by vedl k degradaci polymeru. Jedná se o amorfní polymery vyznačující se vysokou tvrdostí a tuhostí a také vysokou chemickou a tepelnou odolností. K reaktoplastům se řadí epoxidové pryskyřice (EP), polyesterové (UP) a fenolformaldehydové pryskyřice (PF) a další [1,2,3].

1.2 Technické plasty v dopravním průmyslu

K hlavním snahám inženýrského výzkumu patří hledání alternativních materiálů, které by svými vlastnostmi byly schopny přispět k rozvoji jak v oblasti výroby, tak v oblasti využitelnosti. Kovové materiály jsou v současné době nahrazovány materiály plastovými a polymerními kompozity, jejichž využití stále roste, a to nejen ve strojírenském průmyslu. Zde jsou na ně kladeny velice náročné požadavky kombinace fyzikálních, mechanických a chemických vlastností. Výhodou plastových materiálů je nízká hustota, s čímž souvisí i výsledná nižší hmotnost celkového výrobku a s tím spojená úspora pohonných hmot. Také zajištění bezpečnosti posádky i života chodců, pokud by došlo ke kolizi, je hlavním cílem při vývoji karoserie vozů. Z hlediska ochrany životního prostředí je se snahou snížit celkovou hmotnost dopravních prostředků a jejich spotřeby spojeno další kritérium, a tím je výrazná redukce emisí oxidu uhličitého. Úspora spotřeby paliva o jeden litr způsobuje pokles emisí CO₂ o 12 gramů. Plasty jsou odolné vůči korozi, mají elektroizolační vlastnosti, jsou schopny tlumit hluk i vibrace a také se vyznačují velice snadnou zpracovatelností a formovatelností a zároveň i nízkou cenou [6,7].

Počátky technických plastů spadají do 40. let 20. století, v nichž figuruje hlavně polyamid 66 (PA 66, 1938), který byl posléze následován polykarbonátem (PC, 1958), polyoxymethylenem (POM, 1960) a polyethyltereftalátem (PET, 1978) pro

vstřikování. Prvních technických uplatnění se však dočkal PA 66, z nějž byly vyráběny první plastové vstřikované strojní součásti (ozubená kolečka, ventily, pouzdra ložisek). Byl součástí plastikářské výstavy *National Plastics Exposition* (NPE). V roce 2006 pak vznikl pojem inženýrské plasty označující plasty, jejichž vlastnosti mají předpoklady k tomu, aby byly schopny konkurovat kovům [4].

Technické (inženýrské) plasty zahrnují termoplastické polymerní materiály využívané pro výrobu různých dílů a součástí určených pro různé obory inženýrství. Jsou na ně kladeny specifické požadavky a vysoké nároky z oblasti mechanických, fyzikálních a chemických vlastností. Kovy takovýchto vlastností a jejich kombinací nejsou schopny dosáhnout. Původní myšlenka mající za cíl snížení hmotnosti výsledných produktů s využitím plastů byla díky jejich nově objeveným funkčním vlastnostem využitelným v konstruování dále rozšířena. Výhoda plastů spočívá v jejich efektivnějším výrobním postupu, poskytují větší svobodu při konstruování (výrobky složitějších tvarů, tenkostěnné výrobky) [4].

Převažující skupinou v oblasti technických plastů se staly polyamidy, kterých existuje několik druhů určených pro různé aplikace jako jsou například výroba ozubených kol, materiál pro kluzná uložení a ložiska, filtry, vlákna, vzduchová vedení a další. Změny molekulární struktury, přísady, plniva, vlákna, polymerní směsi a například kopolymerace svědčí o takřka neomezených možnostech, kterými lze materiály vyrobit pro dané aplikace, technologie jejich zpracování a pro požadované vlastnosti [1,4].

Za hlavní hybnou sílu aplikace plastů je považován automobilový a letecký průmysl. Již zmíněná nízká hustota plastů umožňuje vytvořit lehké tenkostěnné konstrukce, které jsou v současné době velice žádané a které s využitím kovů nelze realizovat. V dopravním průmyslu, u letadel a automobilů, je nízká hmotnost celkového výrobku úzce spjata s úsporou pohonných hmot. Kromě dlouhovláknových kompozitů se využívají také sendvičové materiály složené z jádra a dvou povrchových vrstev. Principem funkce jádra je odlehčení, proto je tvořeno co nejlehčími materiály (kovové nebo polymerní pěny). Plasty se využívají jak v primární, tak v sekundární konstrukci, a zároveň jsou využívány také v samotném interiéru [4,5].

Plastové díly lze použít jak na část karoserie, tak na vnitřní konstrukci interiéru automobilu i letadel. Plastový materiál se však stále více uplatňuje i při výrobě částí motorů, kde jsou na ně však kladeny velmi vysoké nároky, jak z hlediska odolnosti vůči vysokým teplotám, tak z hlediska chemické odolnosti vůči agresivním látkám (palivo a další kapaliny). Běžné plasty nemají příliš vysokou teplotní odolnost. Efektivní přenos tepla se týká pouze kapalin do teploty 90 °C. Pro vyšší teploty je nutné použít inženýrských a technických plastů, které svými vlastnostmi konkurují kovům. Pro vysokoteplotní aplikace se využívají speciální polymery

(špičkové plasty), k nimž se řadí plasty na bázi polyetheretherketonu (PEEK), polyfenylensulfidu (PPS), polyetherimidu (PEI) a například plasty na bázi kapalně-krytalických polymerů (LCP). Nejedolnější z nich jsou schopny vydržet i teploty přesahující 400°C [6].

Ve srovnání s kovy je konstruování s využitím plastů komplikováno tím, že plasty mají vlastnost časově závislé elastické deformace. Jsou výrazně závislé na teplotě, která souvisí s jejich mechanickými vlastnostmi a efekty, jež vyplývají z orientace makromolekul a týkající se částečné krystalizace. Otázka technologie zpracování je ovlivňována nenewtonským chováním tavenin a také značnými rozdíly viskozity plastů [5].

1.3 Recyklace plastů

Obrovský rozmach týkající se jak výroby, tak využití plastů v mnoha odvětvích průmyslu má za následek negativní dopady na životní prostředí. Jakmile plastový výrobek splní účel, k němuž byl stvořen, jeho další cesta směřuje do odpadu. Odpadní materiál nevzniká pouze jako odpad *uživatelský* (sběrový), při jeho vyřazení z užívání, ale také během samotné výroby plastů (zmetky, odřezky) a jejich zpracování, tzv. *technologický* odpad obsahující pouze jednu polymerní složku a také jako odpad *průmyslový*, který obsahuje jeden nebo více polymerních materiálů [2,3].

Plasty lze rozdělit z hlediska jejich čistoty na čtyři třídy [2,3,8].

Čistý tříděný odpad, který lze opětovně zahrnout do samotného procesu, při němž vznikly. Jedná se o materiál vznikající jako odpad během výroby (odřezky) [8].

Znečištěný tříděný odpad již do opětovného procesu vzniku zařadit nelze. Nejprve je nutné jej podrobit dalšímu zpracování. Následně jej lze využít pro jiné koncové aplikace [8].

Čistý netříděný odpad prakticky neobsahuje neplastové kontaminanty. Patří sem například syntetické tkaniny a vícevrstvé fólie [8].

Znečištěný netříděný odpad je materiál, který kromě plastových materiálů obsahuje i materiály jiné. Proces zpracování je složitější, nejprve je nutné jej roztřídit dle druhu materiálu a velikosti jeho částic (magnetická separace, ruční třídění,...) [8].

Recyklaci lze rozdělit dle příslušných kategorií na přímo recyklovatelné materiály, materiály využívané k chemické či termické recyklaci a jako energetické suroviny pro spalovny [8].

1.3.1 Primární recyklace plastů

Tento typ recyklace je vhodný pro recyklaci čistého tříděného odpadu. Jeví se jako nejjednodušší a nejlevnější. Mnohdy se jedná o recyklaci odpadního materiálu, který vzniká přímo ve výrobě. Vhodná zejména pro termoplasty, odpady z plastikářského

průmyslu (odřezky, vtoky, zmetky) nebo již vytríděné použité výrobky. Recyklovaný materiál je poté buď přidáván přímo k originálnímu materiálu (zachovány vlastnosti), nebo jako druhotný materiál, na nějž nejsou kladeny vysoké požadavky z hlediska kvality. Během recyklace však v plastu dochází k chemickým reakcím, které mohou vést k ovlivnění fyzikálních vlastností a plast již není vhodný pro jeho původní aplikace [8,9].

1.3.2 Sekundární recyklace plastů

Pokud se v odpadu nacházejí různé plasty, je vhodné je zpracovat celou řadou operací, k nimž patří granulace, drcení, separaci plastů i od ostatního odpadu a následované čištěním a sušením. Během sekundární recyklace je z polymerního odpadu získán materiál nebo výrobek s odlišnými vlastnostmi, než které měl výrobek původní [3,8].

1.3.3 Termická a chemická recyklace plastů

Využití chemických reakcí. Rozklad na nízkomolekulární látky, i monomery. Následně je vyroben materiál nový – vhodný pro polymerace, paliva nebo chemikálie. Využívá se u polymerních materiálů, které jsou náchylné k degradaci, či nejsou dostatečně čisté, a proto nemohou být použity pro materiálovou degradaci (primární). K termickým procesům se řadí depolymerace, pyrolýza a zplyňování a k chemickým procesům hydrolyza, hydrogenace a glykolýza [3,8].

1.3.4 Energetické využití plastů

Snahou při procesu kvarterní recyklace je získání alespoň energetického obsahu produkovaného během spalování polymerního odpadu. Spalování ve spalovnách se jeví jako nejefektivnější cesta ke snížení objemu organického odpadu, který nelze recyklovat žádným z výše uvedených postupů. I přes to, že energetické využití plastů touto metodou je velice vysoké, z hlediska ekologického již tak příznivé není. Dochází ke znečišťování ovzduší. Tomuto lze zabránit čištěním spalin a vhodným režimem spalování [8].

Nakládání s plastovými odpady je v současné době velice náročné ve srovnání s materiály kovovými. Problematikou se zabývá Evropská unie v rámci Zelené knihy (*Green Paper*, 2013), v níž zdůrazňuje potřebnou roli plastů v hospodářských oblastech a zároveň i významnou roli plastů, týkající se přínosů pro životní prostředí a ekonomiku. Klíčovým prvkem je rostoucí podíl recyklovaných plastů. Mimo jiné byl na skladování plastů uvalen zákaz platný od roku 2020 [6].

1.4 Kompozitní materiály v dopravním průmyslu

Kompozity představují heterogenní materiály, které jsou složeny ze dvou a více fází. Fáze spojitá (primární) je nazývána matrice a fáze, dispergována v matrici, je nazývána nespojitá (sekundární). Nespojitá fáze slouží jako výztuž, a proto se jí přezdívá fáze výztužní. Může být tvořena částicemi různých tvarů (kulovité, destičkové, vláknité částice). Vysoká úroveň mechanických vlastností je cílem při tvorbě nového materiálu, a právě k tomuto účelu výztužní fáze slouží. Konečnému produktu propůjčuje jak pevnost, tak tuhost. Úloha kompozitní matrice spočívá v zajištění spojení dispergované fáze v matrici v jeden celek. Plní tedy funkci pojiva, zároveň přenáší síly na nespojitou fázi, odděluje od sebe jednotlivé částice nebo vlákna sekundární fáze a také zabraňuje spojitému šíření trhliny. Vlákna udržuje v jejich postavení a orientaci. Vlastnosti pokročilého kompozitu jsou utvářeny nejen druhem matrice a výztuže, ale také geometrií výztuhového materiálu. Kompozity se dělí na dvě základní skupiny – podle druhu matrice a dispergované fáze [10,11,12].

V porovnání s kovy je kompozitní materiály s polymerní matricí mnohem výrazně převyšují, pokud se jedná o hledisko měrného modulu pružnosti a měrné pevnosti, které je velice důležité pro aplikace týkající se dopravní techniky. Ve srovnání s ostatními materiály představuje materiálová standardizace kompozitů jeden z hlavních problémů. Výztuž je silně závislá na svém uložení v matrici během vlastní technologie výroby kompozitních dílů o daném složení. Představa o vlastnostech daného typu kompozitu je velice důležitá, a proto byly založeny katalogové listy a databáze, v nichž se objevuje souhrn vlastností daných kompozitů. Základní součástí kompozitního inženýrství se tak stalo modelování právě proto, aby bylo možné vlastnosti vypočítat a specifikovat. Základní specifikační označení získané vytvořením na základě normy ISO 8604 *Prepregs Symbol Definitions* jsou kompozitům přiřazeny průřezové vlastnosti, které byly získány z údajů v odborné literatuře a právě na základě vlastních výpočtů [5].

1.4.1 Prepregy

Prepregy (*Preimpregnated Fibres*) představují speciálně vyvinuté polotovary z pryskyřice (kompozitní matrice) v podobě listů určené k výrobě vláknových kompozitů. Samotná matrice určuje odolnost prepregu vzhledem k životnímu prostředí a jeho maximální provozní teplotě. Provozní teplota je hlavním kritériem při určování vhodného typu matrice. Hlavní složkou prepregů je předimpregnovaná výztuž částečně vytvrzenými pryskyřicemi. Výztuže jsou syntetická vlákna, k nimž patří uhlík, sklo a aramid. Vzhledem k jejich listovitému tvaru je na sebe lehce vrstvit do požadované tloušťky a následně dotvarovat ve formách. Termosetické pryskyřice (reaktoplastické) se nechají vytvrdit při zvýšené teplotě nebo působením tlaku, aby došlo k chemické reakci transformující prepreg do tuhého konstrukčního

materiálu vyznačujícího se vysokou odolností, teplotní stálostí, mimořádnou tuhostí a extrémní lehkostí. Počátky prepregů sahají do 80. let minulého století, kdy za ně byly považovány speciální materiály, z nichž 5 % bylo určeno pro letecký design a sekundární struktury. V dnešní době představují prepregy materiál určený ke konstrukci primárních struktur (nosné části) letectví a pokrývají více než 50 % plochy draku Airbusu A350 a Boeingu 787. Drak letadla je tvořen nosnou soustavou, trupem, ocasionálními plochami, řídicími a přistávacími zařízeními. Postupný vzrůst využívání těchto kompozitů byl zaznamenán, jak v leteckém průmyslu, tak i v dalších průmyslových odvětvích jako jsou například větrné elektrárny, automobilový průmysl, sportovní zboží a stroje v průmyslu využívané. Kromě těchto aplikací jsou prepregy využívány například při konstrukci podmořských potrubí vedoucích ropu a zemní plyn při jejich těžbě. Větší volnost při návrhu podoby výrobku, vyšší pevnost vzhledem k výkonu hmotnosti a lepší únavová pevnost vedla k rozšíření těchto typů kompozitů i do dalších odvětví než byly původní letecké aplikace [12,13].

Prepregy lze dělit do dvou skupin – *tkaninové* nebo *jednosměrné* neplastické prepregy a *lisovací rohože* (*Sheet Moulding Compounds, SMC*) [13].

Tkaninové (lisovací) neplastické prepregy tvoří tkaniny s jednosměrnými nebo vícesměrnými výztužemi, jimiž mohou být skelná, uhlíková nebo aramidová vlákna; nebo hybridními tkaninami. Impregnace je prováděna epoxydovými pryskyřicemi obsahujícími různá tužidla určená pro různé teploty během vytvrzování a aplikací. Výztužní materiál zabírá přibližně 50 – 70 %. Po vytvrzení již dalším působením tepla či tlaku svůj rozměr nemění [12,13].

Lisovací rohože představují směs sekaných skleněných vláken délky 25 – 50 milimetrů smíchaných s polyesterovými nebo vinylesterovými pryskyřicemi, vytvrzovacími složkami, plnivý, pigmenty, zahušťovadly a termoplastickými aditivami. Vzniklá směs se postupně nanáší na podložný pás, na němž je umístěna polyethylenová fólie určená k separaci. Materiál je navíjen do rolí a při určité teplotě dochází k jeho dotvrzování. Při následném zpracování teplem a tlakem dochází k výslednému vytvrzení [12,13].

Předimpregnované materiály představující speciální skupinu jsou *lisovací těsta* (*Dough Moulding Compounds, DMC*) a *premixy* (*Bulk Moulding Compounds, BMC*), které mohou být i sypké. Jejich složení je přibližné složení lisovacích rohoží, liší se v délce výztužních vláken, která mají 6 – 12 milimetrů a jejich obsah je 20 – 60 %. Tyto materiály se lisují za tepla a tlaku v kovových formách a využívají se na aplikace v dopravním průmyslu [13].

Nevýhodou prepregů je skladování, které má pouze omezenou dobu řádově několika týdnů až měsíců [12,13].

1.4.2 Vláknové kompozity

Kompozity poskytují možnost konstrukce bezpečných automobilů, letadel a velice lehkých součástí. Potřeba materiálu, který vyniká svou houževnatostí a tvrdostí v kombinaci s nízkou hustotou, přivedl letecký, automobilový, vojenský, ale také sportovní průmysl ke kompozitům. Výztuže uvnitř polymerních matric poskytují kompozitům vynikající houževnatost a pevnost. Stejně tak zajišťují dobré tepelné, elektrické a chemické vlastnosti. Zároveň také nabízejí výrazné úspory týkající se výsledné hmotnosti dílu, čímž převyšují kovy. V leteckém i v automobilovém průmyslu jsou využívány polymerní materiály především v podobě dlouhvláknových kompozitů. Vlákná vzniklého kompozitu jsou sama o sobě velice křehká, výsledný kompozit se však vyznačuje jistou houževnatostí. Zmíněné dlouhvláknové kompozity jsou složeny z polymerní matrice na bázi epoxidové pryskyřice a uhlíkových vláken, jedná se o tzv. *Carbon Fiber Reinforced Polymer* (CFRP). Epoxidová pryskyřice je velmi odolný materiál z hlediska chemické odolnosti a odolnosti vůči únavě. V leteckém průmyslu se dlouhvláknové kompozity využívají jak na vnitřní výbavu letadel, tak i na externí díly a to jak v sekundární, tak i primární konstrukci (nosná konstrukce, například Boeing 787 a Airbus 350) [5,6,10,11,12].

Zvýšená míra využití kompozitů na bázi polymerů polyfenylensulfid (PPS) a polyetheretherketon (PEEK) zdůraznila potřebu nalezení spolehlivých metod, které dokáží tyto polymery spojovat s kovovými částmi nebo vrstvami jako je například titan. Po vystavení zhoršeným podmínkám (horko či vlhko), kapalinám používaným v letectví a rozpouštědlům byla vazba mezi oběma polymerními kompozity a titanem porušena. Proto se výzkum zaměřil na využití skleněných vláknových kompozitů ve spojení s polymerní matricí polyfenylensulfidu (*Glass Fiber Reinforced-PPS*, GFR-PPS) [14].

Termoplasty je možné využít také ve formě pryskyřic a jejich směsí. PEEK jako primární fáze kompozitních materiálů vyniká svými unikátními vlastnostmi jako je chemická odolnost, vysoká termální stabilita v kombinaci s uspokojivými vlastnostmi vláken. PEEK je semikrystalický termoplast a může být použit jako termoplastická pryskyřice pro konstrukční letecké aplikace a jako pokročilý kompozit. V průběhu procesu vytlačování získává speciální vlastnosti jako vysokou houževnatost a je schopen vydržet působení vysokých teplot. Je možné jej účinně zpracovat s různými výztužemi, například se skelnými vlákny [15].

1.4.3 Sendvičové kompozity

Jedním z materiálů, který je možnou alternativou vnějších dílů karoserie vyrobených ze slitin lehkých kovů a je schopen splnit požadavky týkající se bezpečnosti posádky, snížení hmotnosti a spotřeby pohonných hmot a emisí CO₂, je

kompozit na bázi ocel-polymer-ocel, tzv. sendvičová ocel. Polymerní jádro splňuje funkci vhodné deformační charakteristiky. Je umístěno mezi dva tenké ocelové pláty, které jej kryjí. Pevnost oceli a deformační vlastnost polymerního jádra zároveň i splňuje daný cíl, tedy poměrně velký úbytek hmotnosti dílu. Vyniká také svými tlumícími a antivibračními vlastnostmi. Aby nedocházelo k případné korozi, je možné sendvičovou ocel galvanicky pokovit. Pokovení probíhá před samotným procesem, kdy dochází k vzájemnému válcování a lepení. Souvisejícím omezením během zpracování tohoto typu kompozitu je však nemožnost žárového pokovení a jeho svařitelnost, která vyžaduje speciální režim při odporovém svařování. Toto omezení je způsobeno právě odlehčeným polymerním jádrem [7].

Přestože jsou kompozitní materiály považovány za materiály s vynikajícími vlastnostmi, které výrazně převyšují vlastnosti kovů, oplývají také vlastnostmi, které představují překážku pro jejich masivní rozšíření. Vrtání děr během výroby způsobuje například u dílů s uhlíkovými vlákny delaminaci (nerovnoměrné poškození vláken). Musí být proto prováděno speciálními obráběcími nástroji. I vzhledem k tepelné nestálosti uhlíku při vysokých teplotách (způsobuje spálení pryskyřice). Proto je nutné zvolit způsob výroby takový, aby posléze docházelo k pouze minimálním finálním úpravám dílu [16].

1.5 Recyklace kompozitů

Recyklace kompozitních materiálů z hlediska jejich dlouhé životnosti v přírodě představuje velký problém. Není snadná z důvodu obsahu více fázové vlastnosti [17].

Největší část termosetových kompozitů zabírají prepregy (*lisovací rohože a premixy*), jelikož neustále roste jejich využití v automobilovém průmyslu ve snaze co nejvíce snížit hmotnost automobilů (a spotřebu paliva). Do popředí se postupem času dostala recyklace. Ani v dnešní době není jednoduchá vzhledem k vícefázové povaze materiálů. Obsahují výztužná vlákna, termosetovou matici a plniva (například uhličitán vápenatý). Reaktoplastické materiály působením teploty zesítňují molekuly, výsledný termoset je dalším působením teploty opětovně netavitelný a neroztavitelný. Termoplasty z této podstaty recyklovatelné jsou. Nedochází k zesítňování molekuly a jejich zahříváním lze z tuhého materiálu opět získat plastický stav [1,17].

Existují čtyři třídy technicky proveditelných recyklačních technologií. Po jakékoliv recyklaci však dochází ke snížení původních mechanických vlastností kompozitů přibližně na 80 %, a proto již nemohou být využity v primárních konstrukcích. Dále jsou využity pouze jako sekundární části [17].

1.5.1 Energetické využití kompozitů

Proces spalování představuje nejjednodušší způsob likvidace materiálů. Z hlediska ekologické otázky se však nejeví jako nejvhodnější. Výsledkem spalovacího procesu je výroba energie, ale například u *lisovaných* rohoží a *premixů* je z hlediska vysokého obsahu anorganických složek až 80 % tato metoda nevhodná. Získaná energie je velmi malá [17].

1.5.2 Tepelný rozklad matrice

Pyrolýza představuje teplotní metodu rozkladu matrice, která byla využita pro recyklaci reaktoplastických kompozitů a pracuje na principu odstranění pryskyřice jejím odpařením pomocí tepla. Vedlejšími produkty vzniklými pyrolýzou jsou plyny a kapaliny z pryskyřice, které lze využít jako paliva a plniva pro jiné materiály. Znovu získaným produktem je pouze výztužní část kompozitu [17].

1.5.3 Chemický rozklad matrice

Během chemického rozkladu za využití hydrolyzy dochází k rozkladu matrice za přítomnosti vodní páry. U hydrogenace se jedná o rozklad matrice ve vodíkové atmosféře. I během tohoto postupu je možné opětovně získat pouze výztužní části, navíc poškozené působením chemických látek, které taktéž přispívají ke snížení vlastností výztuží. Chemickým rozkladem také vzniká mnoho odpadních produktů chemického původu, což z hlediska malé výtěžnosti recyklovaného materiálu a velkého vlivu na životní prostředí výhodou není [17].

1.5.4 Mechanický rozklad kompozitů

Do kategorie mechanického rozkladu spadá proces drcení, během něž dochází k hrubému rozdrčení kompozitů a jejich následnému rozemletí. Výsledkem tohoto procesu je drť obsahující zbytky matrice v podobě prášku a výztužní vlákna dlouhá několik centimetrů. Využití mleté drti je možné jako přísada do výroby nového kompozitu, avšak lze využít pouze 20 % drti, aby nedošlo ke zhoršení mechanických vlastností nového kompozitu. I tyto nově vzniklé kompozity lze využít pouze v sekundární konstrukci [17].

Jelikož jsou kompozitní materiály a díly vyráběny ve velkých sériích, z důvodu technických a ekologických dopadů je velkou snahou během jejich recyklace nahradit reaktoplastické materiály termoplasty. Jejich zpracování není založeno na chemickém procesu [5].

1.6 Techniky nanášení tenkých vrstev

Obecně platí, že nanášení tenkých vrstev (*coating*, potahování podkladového materiálu svrchní vrstvou udávající specifické vlastnosti či působící jako vrstva ochranná) je žádoucí z několika důvodů. Volnost při technickém a designovém zpracování – je možné samostatně pracovat s vlastnostmi nanášené povrchové části a vlastnostmi podkladové části. Dále je významné z hlediska zachování hmoty, aby nedocházelo ke změnám vrstvy podkladové (koroze) a poskytnutí trvanlivé povrchové úpravy. Získání jedinečných vlastností materiálů. Vlastní nanášení tenkých vrstev je možné několika způsoby. Patří sem hlavně fyzikální či chemická depozice, elektrolytická depozice a termické nástřiky. V neposlední řadě například implantace iontů nového materiálu, během níž je vzniklá povrchová vrstva tvořena jak z materiálů původních, tak přidaných. Existuje velké množství materiálů, které se pro úpravu povrchů používají. Patří k nim jak v přírodě se vyskytující vrstvy oxidu chránící povrch mnoha kovů (jako například hliníku, titanu a nerezové oceli), tak také takové materiály, jejichž pokrývání vrstvami je pečlivě promyšlené a kontrolované. Cílem je získat materiál, na něj jsou kladeny specifické požadavky, kterých tímto způsobem lze dosáhnout. K materiálům s postupně se rozšiřujícím využitím *coatingu* patří také dřevo a kovy (nátěry), optické čočky. Superslitiny užívané jako vnitřní část plynových turbín, kde pokrytí tenkou vrstvou zajišťuje odolnost proti korozi za působení vysokých teplot. Dále ochrana inženýrských strojů a náradí, dekorativní pokovování a další. Vrstva je považována za tenkou, pokud je její tloušťka od 0,1 nanometru do 10 mikrometrů [18].

Specifické techniky depozice tenkých vrstev se obecně dělí na čtyři skupiny [18].

1. Depozice fyzikální metodou (*Physical Vapor Deposition*) zahrnující evaporaci, iontové pokovení a naprašování.
2. Depozice chemickou metodou (*Chemical Vapor Deposition*) a chemická depozice s využitím plazmatu.
3. Galvanická depozice a depozice chemickou redukcí.
4. Plazmové nástřiky a speciální varianta nazývaná *Detonation Gun Technology*.

1.7 Pokovování plastů

Pokovování plastových povrchů představuje atraktivní metodu v mnoha odvětvích, která zpracovávají plastové hmoty (především však dopravní průmysl). Polymerní výrobky jsou velmi lehké a zároveň vynikají dostatečnou pevností, jsou houževnaté a náklady na jejich výrobu nejsou příliš vysoké. Je-li možnost dodat těmto výrobkům nové, vylepšené užité vlastnosti, lze je využít mnohem širěji. Vzhledem

k rozšiřujícímu se využití plastů v praxi a osvojeným technologiím pro jejich výrobu a náhradu těžkých a násobně dražších materiálů (kovů), se plastové materiály využívají všude tam, kde je to jen možné. Samotné plasty však nedokáží splnit kladené požadavky. Proto dochází k tomu, že je snahou kombinovat jak vynikající vlastnosti plastových materiálů, tak i vlastnosti kovů a dalších organických a anorganických látek. Pokovování se proto provádí z několika důvodů. Jednak pro designový vzhled, aby bylo docíleno určitého efektního vzhledu připomínajícího kov, a jednak z důvodu cílených změn vlastností, kterými mají plastové povrchy vynikat. Do těchto požadovaných vlastností spadá zlepšení mechanických vlastností, tvrdost, tažnost, odolnost vůči opotřebení a namáhání. Dále zmenšení problematické navlhavosti plastů a propustnost pro kapaliny a plyny, zároveň se pokovováním zvětší odolnost vůči chemikáliím. Povlakováním lze ochránit povrch proti korozi. Je možné také dosáhnout tvarové stálosti, která dokáže odolat zvýšeným teplotám. V neposlední řadě je touto metodou úpravy povrchu možné docílit zmenšení stárnutí plastů. Před samotným pokovením je však důležité dbát na technologické podmínky zpracování z hlediska přilnavosti (adheze) kovového povlaku k plastovému materiálu, s čímž souvisí také samotná úprava plastového povrchu, jelikož se jedná o zcela rozdílné materiály [2,18].

Pokovování lze provést postupy, které se rozdělují do několika skupin podle svých hlavních rysů. Jedná se o *chemické* (bezproudové) pokovování, *galvanické* (elektrochemické, s proudem) pokovování, *vakuové* pokovování a další *speciální* postupy pokovování [2].

1.7.1 Chemické (bezproudové) pokovování plastů

Jak již název metody napovídá (*Electroless Plating*, bezelektrodové/bezproudové pokovování), jedná se o řadu elektrolytických technik depozice, které nevyužívají vnější zdroj elektrického proudu ani elektrody. Probíhají většinou v kapalně fázi (v roztocích solí kovů). Samotný proces pokovování je realizován chemickou reakcí. Je katalyzovaný přibývajícím vrstvou filmu. Ionty kovu v roztoku jsou redukovány na kovovou vrstvu redukčním činidlem obsaženým v lázni, v níž se nachází materiál určený k pokovení. Tedy dochází k vylučování kovu na povrch předmětů z roztoku soli povlakového kovu za působení redukčního činidla. Toto činidlo může být obsaženo buďto trvale v pokovovací lázni, nebo je naopak možné jej dodat posléze až na speciálně upravený povrch materiálu určeného k pokovení. Samotné pokovování probíhá pouze na vhodných katalytických površích. Řadí se sem například substráty stejného kovu, kterým se proces pokovení utváří, či substráty s nanesenou vrstvou katalyzátorů (ušlechtilé kovy jako například palladium či stříbro). Oproti elektrodovému pokovování má tento způsob mnoho výhod. Například selektivní depozici a jednoduchost provedení, není třeba složitých

zařízení. Velkou předností je neomezená hloubková účinnost lázně. Pokovování lze provést i na předmětech obsahujících dutiny (potrubí). Nevýhodou je však omezené množství kovů a slitin, které lze pro tento typ pokovování využít. Dále možnost vyčerpání připravené lázně, a proto je nutné ji regenerovat. Nejčastěji se plastové povrchy pokovují mědí, niklem, a také zlatem a stříbrem. Během reakce dochází k rovnoměrnému vylučování kovové vrstvy po celém povrchu materiálu. Dosažitelná tloušťka se pohybuje v závislosti na způsobu pokovení v rozmezí od desítek nanometrů do stovek mikrometrů [2,18,19,20,21].

Kovové povlaky lze na povrch plastových materiálů vylučovat několika způsoby [21].

1. *Ponorem* do roztoků kovových solí (většinou síranů), které lze provádět jak za studena, tak za tepla. Ponořením se kovová vrstva vytvoří během několika vteřin. Pokud se pokovovaný materiál nechá v lázni déle, může dojít k vytvoření příliš silné vrstvy, která způsobuje malou přilnavost a dochází k odlupování.
2. *Potíráním* plastového materiálu roztokem, v němž může být přítomen prášek kontaktního kovu. Jedná se o alternativu prvního způsobu pro příliš velké předměty, které vyžadují větší rozměry ponorné vany.
3. *Vyvařováním*, které probíhá ponorem do vroucích roztoků kovových solí. K uvolňování kovového povlaku dochází velmi pomalu, za to přilnavost tenké vrstvy je velice vysoká.
4. *Kontaktem* pokovovaného základního kovu s elektronegativním materiálem (zinek, hliník), s nímž je kov vodivě spojen (chemické pokovování kovových povrchů). Během tohoto procesu dochází k rozpouštění kontaktního kovu a k vytěsňování kovu ušlechtlejšího z roztoku. Ten se následně usazuje na ponořený pokovovaný materiál. Tímto způsobem lze dosáhnout větších tloušťek nanášených vrstev u kovů, u nichž s využitím jiných technik dochází k velmi špatnému vylučování.
5. *Redukcí*, která probíhá za pomoci přídavku redukčních činidel (chemikálií) do roztoku kovových solí. Dochází tak k vyredukování kovu, který je následně vylučován na kovové či nekovové předměty. Tloušťka vrstvy je ovlivňována dobou pokovení a vzniklé tenké vrstvy mívají dobrou přilnavost. Lze využít principu *ponoru*, *potírání* a *postřiku*.

Pro zaměření diplomové práce je níže uveden způsob chemického niklování.

Chemické niklování

Chemické niklování dosáhlo svého rozšíření až po zavedení redukčního způsobu pokovování a jedná se o nejčastěji využívaný způsob chemického pokovování. K pokovování se využívají lázně s niklovými solemi, které mohou být jak slabě kyselé ($pH < 7$), tak slabě alkalické ($pH > 7$). Více rozšířeny jsou právě lázně

kyselejší. Zásadité lázně udávají výsledné kovové vrstvě vysoce lesklý tvar, obsahují méně fosforu a rychlost vylučování je mnohem nižší [21].

Pracovní teplota zásaditých roztoků je nižší, což představuje výhodu při povlakování plastových materiálů. Niklovací lázně obsahují následující složky [21,22].

- nikelnaté ionty, jejichž zdrojem jsou nikelnaté soli (fosfornan nikelnatý, síran nikelnatý, uhličitan nikelnatý a například chlorid nikelnatý);
- redukčním činidlem bývá převážně fosfornan sodný, dále fosfornan draselný a nikelnatý; redukuje nikelnaté ionty na kovový nikl a představují zdroj fosforu v kovovém povlaku;
- komplexotvorné činidlo udržující hodnotu pH, zabraňuje srážení fosforitanu nikelnatého, funguje tedy jako činidlo udržující nikl ve formě komplexu; snižují rychlost pokovování, jelikož působí jako kyselina (výjimku tvoří kyselina mléčná a kyselina aminooctová);
- urychlovače slouží ke zvýšení rychlosti vylučování kovu aktivací fosfornanových iontů; lze využít sloučeniny organické (kyselina manolová, jantarová, propionová) a anorganické (fluoridy);
- stabilizátory zabraňují vylučování niklu na mechanických nečistotách, které se mohou chybně přimíchat do lázně, a jejich koncentrace v roztoku je na kritické hodnotě, pokud by se jejich koncentrace v roztoku zvýšila, došlo by k úplnému zastavení vylučování kovu.

Výsledkem chemického niklování není kovový povlak obsahující pouze čistý nikl. Jelikož je v roztoku obsažen také fosfor, nikl s ním tvoří sloučeninu. Chemicky vyloučený nikl vytváří přilnavé povlaky k materiálu, který je určen k pokovení, a dosahuje větší odolnosti vůči korozi oproti povlakům, které se vylučují galvanickým způsobem [21].

Během bezelektrodeového pokovení niklem dochází také ke tvorbě vedlejších produktů vlivem redukce. V niklovací lázni se hromadí fosforečnanové a vodíkové ionty, které ovlivňují celkové působení lázně pro pokovování. S rostoucím podílem těchto iontů většinou nedochází k většímu poklesu účinku depozice, zároveň dochází k nepatrnému zvýšení obsahu fosforu v deponované vrstvě [22].

Chemické pokovování lze provést pouze s využitím katalyzátorů (například palladium).

1.7.2 Galvanické pokovování plastů

Na rozdíl od pokovování chemickým způsobem bez využití vnějšího energetického zdroje je galvanické pokovování naopak využívá ve formě stejnosměrného elektrického proudu. Kov se z roztoku vylučuje působením elektrického proudu a základní vodivá vrstva na plastovém materiálu se nejprve vytváří výše uvedeným

chemickým redukčním pokovením. Během elektrolýzy dochází k přenosu proudu hmotnými ionty. S přenosem náboje tedy souvisí přenos hmoty. Dochází k vylučování vodíku či kovu na katodě. Na anodě dochází k vylučování látky nebo rozpouštění samotné anody. Ke zjištění celkové hmotnosti vyloučené látky či kolik času je potřeba k průběhu galvanizace, aby došlo k vyloučení určité hmotnosti látky, je možné využít Faradayových zákonů elektrolýzy. *První Faradayův zákon* určuje hmotnost vyloučené látky m [kg], která je přímo úměrná náboji Q [C] procházejícímu elektrolytem [2,23].

$$m = A * Q = A * I * t \quad (1.1)$$

A reprezentuje elektrochemický ekvivalent. Jedná se o konstantu úměrnosti pro danou látku [$\text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$]. I označuje elektrický proud [A] a t je čas [s].

Druhý Faradayův zákon zpřesňuje konstantu A pro konkrétní látku. Molární hmotnost látky M_m [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] lze vydělit Faradayovou konstantou F ($F = 9,65 * 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) a počtem elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly ν [23].

$$A = \frac{M_m}{F * \nu} \quad (1.2)$$

Celkovou hmotnost m vyloučené látky lze získat z rovnice:

$$m = N * m_0 = \frac{Q * M_m}{\nu_e * N_A} = \frac{M_m * I * t}{F * \nu} \quad (1.3)$$

Kde N je počet vyloučených molekul na katodě, m_0 představuje hmotnost molekuly, N_A je Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) [23].

Galvanické pokovování lze využít na téměř všechny dostupné termoplasty, k nimž patří například polymethylmetakrylát, polystyren a další. Největší uplatnění však dosáhlo u ABS z hlediska nejlepší adheze. Výsledná tloušťka kovového povlaku je takřka neomezená, může se skládat i z více vrstev, které jsou nanášeny postupně. Je však závislá na základní vrstvě vodivého povlaku, která ovlivňuje rozhodující míru celkové adheze nanášené vrstvy kovového povlaku [2].

1.7.3 Pokovování ve vakuu

S využitím vakua dochází k pokovování plastových povrchů za přítomnosti velice nízkých tlaků (10^{-3} až 1 Pa) se souvislým působením teplot, během nichž dochází k samotnému odpařování nanášeného kovu. Aby došlo k dokonalému nanesení odpařovaného kovu, nesmí dojít k tomu, že se plastový materiál bude nacházet v příliš velké vzdálenosti. Vzdálenost musí být menší než volná dráha molekul odpařeného kovu. Ke kovům, které bývají touto metodou nejčastěji nanášeny, patří hliník a je možné dosáhnout tloušťky vrstvy v rozmezí 0,1 – 1 mikrometr [2].

1.7.4 Speciální techniky pokovování

K pokovování lze využít i speciálních technik, k nimž se řadí žárové stříkání kovů a tvorba kovového povlaku z plynné fáze [2].

Žárové stříkání kovů (metalizace)

Tímto způsobem lze nanášet kovové povlaky u kovů a slitin, jejichž teplota tání je velice nízká, aby působením tepla nedocházelo k případné degradaci polymerního materiálu. Na rozdíl od výše uvedených metod pokovování tato metoda způsobuje pórovitost povlakové vrstvy kovu a také propustnost vrstvy vodě a vlhkosti [21].

1.7.5 Depozice pomocí magnetronu

Další metodou, kterou je možné nanášet tenké vrstvy je využití magnetronu – tzv. *katodové naprašování*. Samotný magnetron se skládá z pracovní komory, v níž je vysoké vakuum o sníženém tlaku 10^{-1} Pa. Uvnitř této komory se nachází inertní plyn (nejčastěji argon). Zdrojový terč a držák na substrát tvoří elektrodový systém. Metoda využívá doutnavého výboje plazmatu. Zdrojem kovových par je pevný terč vyroben z materiálu určeného pro nanesení tenké vrstvy. Na terčik je přiváděno napětí, je zapojený jako katoda. Před ním dochází k zapálení doutnavého výboje pracovního plynu. Ionty plazmatu bombardují povrch terčiku a jsou schopny z něj vyrážet jednotlivé atomy či klastry materiálu, které prolétávají prostorem a ukládají se na substrát. Substrát je umístěn v držáku, který je zapojen jako anoda. Vodou chlazený silný magnet vytváří magnetické pole, které zefektivňuje ionizaci pracovního plynu v plazmatu. Zároveň přispívá ke zlepšení naprašování kovové vrstvy. Elektronové se zachycují v tunelu siločar, dojde k prodloužení jejich dráhy a zvýšení počtu srážek. Nanášená vrstva vzniká rovnoměrně po celém povrchu [24].

1.8 Úprava povrchu plastového materiálu

Důležitým prvkem před vlastním pokovením materiálu je úprava povrchu plastového materiálu, aby bylo dosaženo co nejlepší možné adheze nanášeného kovového povlaku a povrchu polymerního materiálu. Kovový povlak by na hladký plastový povrch nemusel přilnout dostatečnou silou, zvláště pokud by byl silně znečištěn či zamaštěn. Samotná úprava povrchu plastu spočívá v odmaštění povrchu s využitím detergentů. Dále je možné povrch zdrsnit, naleptat a například zcitlivět povrch palladiem nebo stříbrem. Obecně se úpravy povrchů mohou rozdělit na dvě skupiny – *mechanické* a *chemické* úpravy povrchů, do nichž spadá mnoho technik úpravy. Zvolení metody pro úpravu povrchu se řídí jejím následným účelem. Je důležité dbát na kvalitu provedení úpravy povrchu. Výsledek provedené metody pokovení je na ní zcela závislý a rozhoduje o úspěchu či nezdaru. Mezi nejrozšířenější metody určené k povrchové úpravě materiálů se řadí mytí a čištění, úprava plamenem a korónový výboj vhodný pro plastové fólie. Možnou nevýhodou plastových materiálů je jejich snadné nabití. Dojde tak k přitahování prachu a nečistot statickou elektřinou, a proto je nutné statický náboj odstranit. Dalším důvodem úpravy plastových povrchů je přidání funkčních skupin na povrch

substrátu například s využitím plazmatu či ušlechtilých kovů (aktivace povrchu), aby došlo k lepší adhezi nanášeného materiálu [2,21,25].

Příprava podkladu může být definována jako uvedení povrchu do stavu, kdy během nanášení tenké vrstvy docílíme požadovaných vlastností. Cílem je snížení množství kontaminantů nacházejících se na povrchu materiálu na přijatelnou úroveň, také nazývané jako *čištění*. Dále změna fyzikálních a mechanických vlastností povrchu. *Aktivace* a *zcitlivění* přidáním povrchových skupin na podkladový materiál [18].

V procesu úpravy materiálů je velice využívanou technologií využití plazmatu. Objemová hustota a energie různých plynných druhů plazmatu je závislá na řadě faktorů. Patří zde způsob generování plazmatu, parametry zpracování a geometrie systému. V závislosti na uspořádání elektrod, přítomnosti povrchů a jiných geometrických faktorů se mohou značně lišit vlastnosti a hustota plazmatu. Ta se může pohybovat od plazmatu relativně chladného a málo hustého, až po horké a husté plazma. V případě využití plazmatu lze úpravu povrchu rozdělit na *čištění*, *modifikaci* a *povlakování* (polymerace v plazmatu). Plazmovými výboji je tedy i možné povrch substrátu zbavit různých nečistot, ke kterým patří tuky, mastné kyseliny, bakterie. Po provedeném bombardování aktivními ionty nastává proces odsátí odpálených nečistot. Následná tvorba spojů mezi substrátem a nanášeným povrchem bývá ve výsledku spolehlivější a dlouhodobější než u spojů, které jsou vytvořeny jinými předúpravami povrchů [18,25,26].

1.9 Čištění povrchů

Čistým povrchem se rozumí povrch bez jakýchkoli významných množství nechtěného materiálu (například prachu). Čistící proces by měl být jednoduchý a efektivní v rámci zadaných požadavků a obvykle sestává ze dvou až tří fází [18].

1. Odstranění *hrubých* nečistot pomocí toků, leptadel a broušení.
2. Odstranění *konkrétních* nečistot jako jsou částice a organické látky pomocí rozpouštědel, saponátů, emulgátorů a oxidačních technik.
3. Odstranění nečistot například v prostředí vakua, plazmatickou depozicí v komoře či v elektrochemickém roztoku.

1.9.1 Čištění povrchu s využitím plazmatu

Plazma představuje plynné (či kapalně) médium obsahující směs různě nabitých iontů, elektronů, neutrálních částic (atomů a molekul) a fotonů, které na sebe vzájemně působí. Prakticky se jedná o ionizovaný plyn, který vznikl odtržením elektronů z elektronového obalu atomů plynu (disociací) či roztržením molekul (ionizací) v důsledku dodání energie či kolize. Vlastností plazmatu je, že dokáže silně reagovat na elektrická a magnetická pole a zároveň je navenek objemově neutrální.

Tedy kvazineutrální, obsahuje přibližně stejnou koncentraci kladně nabitých iontů a záporně nabitých elektronů. Významné vlastnosti plazmatu, kterými se odlišuje od ostatních plynů – obsah volných nosičů náboje, mu dodaly název *čtvrté stádium hmoty*. Samotná energie pro vznik plazmatu je dodávána urychlenými elektrony ve spolupráci s elektrickým polem, radiofrekvenčním polem nebo polem mikrovlnným. Využívá se vnějšího či vnitřního páru elektrod, které předávají vzniklou energii atomům a molekulám v reakční komoře. Rychlé elektrony následně fragmentují, excitují a ionizují částice vlivem jejich vzájemné kolize. Během ní dochází ke světelné záři. Aby však během srážky došlo k ionizaci částic, musejí mít elektrony dostatečnou energii k jejich vybuzení. Stupeň ionizace odpovídá množství atomů, které buď nabyly, či pozbyly elektrony. Většinou je kontrolován teplotou. Lze jej charakterizovat poměrem hustoty iontů a neutrálních atomů. Slabě ionizované plazma (nizkoteplotní – studené a horké plazma) obsahuje mnohem méně nabitých částic než částic neutrálně nabitých. Dochází tak ke srážkám nejvíce mezi částicemi neutrálními. Naopak silně ionizované plazma (vysokoteplotní) obsahuje více částic s nábojem, a tak dochází ke kolizím hlavně mezi nimi [18,25,26].

Bombardování povrchu aktivními ionty

Úpravy povrchu substrátu vlivem bombardování mohou být zastoupeny mnoha metodami, k nimž patří například desorpce slabě vázaných druhů, která je pro plazmatické čištění velice důležitá. Může být použita ke snížení nečistot obsažených v deponovaných vrstvách. Desorpci lze také využít pro desorbování nezreagovaných částic během procesu nanášení vrstev. To přispívá k vytvoření více chemicky stabilních povlaků. Mnoho energie vzniklé bombardováním však vede k přenosu tepla na povrch, který je bombardován [18].

Čištění leptáním a naprašováním

Čištění s využitím rozprašování slouží k odstranění vrstev povrchu, které obsahují nečistoty. Má však jisté nevýhody, k nimž patří například [18]:

- kontaminanty nacházející se v plazmatu mohou reagovat s čištěným povrchem;
- odprašované částice z povrchu (nečistoty) se mohou opět stát součástí vrstvy vlivem opětovného nanesení (redepozice);
- může dojít k odrazu nečistot a jejich implantaci do vrstvy;
- v procesu čištění je využíváno vysoké napětí a vlivem ostřelování plazmatem může dojít k poškození například polovodičových materiálů.

Pokud je k čištění využito nízkoenergetické (vysokotlaké plazma) bombardování ionty, k poškození povrchu nedochází. Aby nedocházelo k opětovné redepozici odprašených nečistot, používá se plazmatické naprašování v prostředí vakua [18].

Čištění leptáním využívá reaktivní částice v plazmatu, které reagují s povrchem. Utvářejí těkavé částice, které povrch opouští (bez použití současného bombardování povrchu ionty). Reaktivními plyny, které se během leptání využívají, jsou například fluor (získaný z fluoridu uhličitého CF₄) nebo chlor (získaný z Cl₂). Míru leptání fluorem lze zvýšit přidáním kyslíku. Leptáním taktéž dochází k zahřívání povrchu substrátu, proto je do reaktivní směsi přidáváno helium [18].

1.10 Aktivace povrchů

Aktivací povrchů je rozuměno přetvoření povrchu tak, aby byl více reaktivní, aniž by na něj byly přidány jiné přídavné materiály. Například aktivace pro galvanické pokovení spočívá v odstranění vrstvy oxidu chemickou či elektrolytickou úpravou před samotným ponořením do galvanické lázně. Podobná aktivace se využívá pro pokovování *nikl-nikl*, *chrom-chrom*, *zlato-nikl* a *stříbro-nikl*. Metody využívané pro aktivaci povrchů polymerů zahrnují *koronové výboje* (vzduch), *doutnavé výboje* (radiace, bombardování ionty; kyslík, fluor, argon), *rentgenové ozařování*, dále *elektronové ozařování*, *bombardování lehkými elektrony*, aktivaci pomocí *ultrafialového záření*, *chemické leptání* a *mechanickou abrazi* [18].

1.10.1 Aktivace povrchu ušlechtilými kovy

Pro aktivaci povrchu polymeru je možné využít ušlechtilých kovů, ke kterým patří například stříbro (Ag), zlato (Au), měď (Cu) či palladium (Pd) a mnoho slitin těchto kovů. Ušlechtilé kovy plní funkci katalyzátoru. Na povrch polymeru jsou nanášeny proto, aby vytvořily místa, která mají vyvolat oxidaci redukčního činidla v roztoku během bezelektrodového (chemického) pokovování [18,27].

Aktivace povrchu palladiem

Nejčastěji využívaným katalyzátorem v procesu pokovení materiálů je palladium vzhledem ke svým dobrým vlastnostem katalyzace oxidačních reakcí a většiny redukčních činidel užívaných v bezelektrodovém pokovení. Zcitlivění povrchů s využitím palladia může být uskutečněno i použitím UV záření (redukce organokovových vrstev). Méně využívané katalyzátory jsou pak měď, zlato, stříbro a hliník [28,29].

Mezi klasický, konvenční a nejrozšířenější způsob aktivace patří metoda senzibilizující aktivace ponořením substrátu do lázně chloridu cínatého (SnCl₂) – chloridu palladnatého (PdCl₂), aby došlo ke vzniku katalyzace palladiových sluků. Vlivem redoxní reakce dochází k vyredukování palladia na povrch povrchu polymeru [18,27].



Ve druhém kroku aktivace dochází k adsorpci SnCl_2 na připravený povrch následované redoxní reakcí v roztoku s PdCl_2 . V závislosti na množství deponovaného palladia je rozhodující síla adheze nanášeného kovu – například niklu, s povrchem polymeru. Nízké množství nanášeného palladia pro aktivaci znamená nízkou adhezi niklu. Velké množství stejně tak. Sílu adheze lze vylepšit zvýšenou teplotou roztoku nebo oxidačním mechanismem [18].

Tato metoda má však jisté nevýhody, například v použití vysoce toxického cínu, zmíněného selhávání adheze a další. Katalyzující účinek palladia je vysoce závislý na povaze použitého ligandu. Další možnou metodou je využití organokovových sloučenin palladia [27].

Adsorpci atomů palladia bez využití cínu, který se vyznačuje vysokou afinitou ke kyslíku, je možné využít pouze u polymerních vrstev zahrnujících funkční skupiny dusíku. Pokud materiál dusíkaté funkční skupiny neobsahuje, je nutné, aby byla provedena adekvátní úprava povrchu materiálu. K tomuto účelu je možné využít plazmatickou modifikaci v atmosféře dusíku či amoniaku (NH_3). Metoda aktivace zahrnující depozici organokovové sloučeniny palladia je následována rozkladem této sloučeniny tvorbou kovových částíček palladia účinkem laserového paprsku či plazmatu skrze roztok organokovové sloučeniny palladia nanášené na povrch substrátu. Mezi zmíněné sloučeniny patří například palladium acetylacetonát ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) [29].

Palladium se vyznačuje vysokou chemickou afinitou k dusíku (kovalentní vazba). Je schopno na rozhraní polymer-kov vytvářet velice silnou vazbu. Je možné jej využít spolu s plazmatem, kdy dochází s jeho pomocí na povrch polymeru k implantaci funkčních skupin dusíku [29,30].

1.10.2 Modifikace povrchu s využitím plazmatu

V plazmatu samotnému dochází k mnoha chemickým procesům, ke kterým se řadí ionizace elektrony, disociace (fragmentace) molekul (vznik radikálů), excitace, a dále například rekombinace (neutralizace) plazmatu. Mnoho z těchto procesů slouží k aktivaci plynů disociací, ionizací a excitací. Cílem plazmových procesů je tvorba aktivních částic (ionů, excitovaných atomů, radikálů a dalších), které mohou následně vytvářet vrstvy a vyvolávat chemické reakce. Poté dochází k reakci na povrchu polymerního materiálu a k navázání nových funkčních skupin na jeho řetězec. Obvykle se jedná o hydrofilizaci (navázání OH skupin) [18,25,26].

Abstrakcí vodíku a následným vystavením reaktivní atmosféře plazmatu dochází k vytváření chemicky odlišných povrchových skupin. Navázáním částic plazmatu kuhlíkové síti radikálů na povrchu polymeru dochází k tzv. funkcionalizaci povrchu. V závislosti na zvoleném typu plynu plazmatu dochází k navázání hlavního elementu či charakteristické skupiny k polymernímu povrchu.

Tento typ funkcionalizace se nazývá plazmaticky specifický. Nejčastěji využívanými plyny jsou kyslík, argon a dusík. V následující tabulce lze vidět příklady využitých plynů a jejich funkčních skupin [25].

Tabulka 1-1: Plyny a páry užívané k produkci specifických funkčních skupin plazmatu [25].

Plyn plazmatu	Funkční skupina
O ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂	-OH
NH ₃ , N ₂ H ₄ , N ₂	-NH ₂
CO ₂	-COOH
CS ₂ , H ₂ S	-SH
SO ₂ , SO ₃	-SO ₃ H
CF ₄ , SF ₆ , XeF ₂ , NF ₃ , BF ₃ , SiF ₄	-F
CCl ₂	-Cl
Br ₂ , H ₂ Br	-Br

V mnoha případech je jistou nevýhodou tohoto typu funkcionalizace formování velkého spektra funkčních skupin obsahujících původní elementy nacházející se v plynu plazmatu. Například s využitím kyslíku dochází ke tvorbě souboru funkčních skupin -O v důsledku úpravy kyslíkem a důsledkem autooxidace. Transformaci na hydroxylovou skupinu -OH je možné provést redukcí například diboranem (B₂H₆) [25].

1.10.3 Polymerace v plazmatu

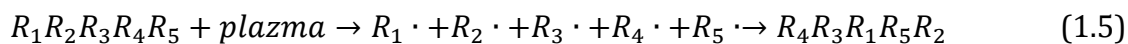
Polymerací v plazmatu je myšlen proces tvorby tenké vrstvy, při němž dochází k nanášení těchto vrstev přímo na povrch polymeru. Depozici velmi tenkých vrstev plazmatických polymerů (20 – 100 nm), které ve své struktuře přináší funkční skupiny, lze využít i pro funkcionalizaci pevných látek. Během procesu plazmatické polymerace dochází ke tvorbě vysokomolekulárních molekul (polymerů) z molekul nízkomolekulárních (monomerů) s využitím dodané energie plazmatem. Nejedná se však o typický proces polymerace, ale pouze o technologii v přípravě tenkých vrstev. Jedná se o tzv. chemickou depozici z plynné fáze iniciované plazmatem (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD*) [25].

Podmínkou plazmatické polymerace je dostatečná adheze mezi polymerem, kovem nebo anorganickým substrátem a deponovaným plazmatickým polymerem. Existují dva typy plazmatické polymerace – *chemická* a *pulzní* [25].

Chemická polymerace v plazmatu

Chemická polymerace v plazmatu se týká několika organických odpařitelných molekul a pouze několika málo anorganických molekul. Nastává částečně nebo za přísných podmínek – za úplné fragmentace organických molekul v plazmatu a následné depozice polymerní vrstvy. Rekombinace (fragmentace a následná

náhodná polyrekombinace) všech těchto vzniklých fragmentů je více či méně úplná. Níže ukázka fragmentačního procesu plazmatem a náhodné rekombinace fragmentů [25].



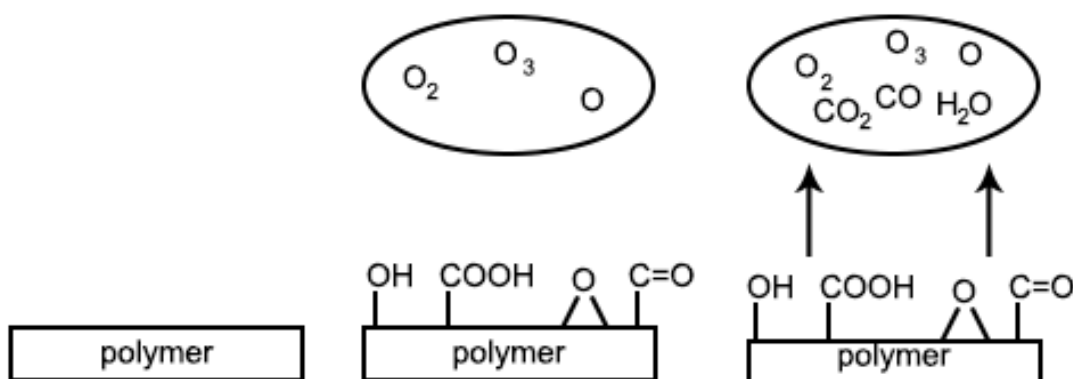
Pulzní polymerace v plazmatu

Je spuštěna plazmatickou chemickou aktivací klasických monomerů (chemicky polymerizovatelných) jako je například vinyl či monomer akrylu v průběhu plazmatického pulzu. Mimo plazmatický pulz může docházet ke tvorbě radikálních řetězců. Hlavní příspěvek formace polymerů by však měly mít řetězce tvořené řetězci bez radikálů. Během pulzů dochází k fragmentaci-rekombinaci jen u poměrně malého množství. Výsledkem je plazmově iniciovaná chemická polymerace plynné fáze a vytváří homopolymery. Podmínkou vzniku chemicky převládané kopolymerace je však použití klasických monomerů. Pokud alespoň jeden klasický monomer vstoupí do procesu pulzu plazmatu, jedná se o plazmově iniciovanou polymeraci. Je-li těchto monomerů více, výsledkem je plazmově iniciovaná chemická kopolymerace [25].

Výsledkem plazmatické polymerace povrchů je vysoká koncentrace vazebných míst a přilnavost k mnoha povrchům. Pokud je povrch použit k navázání ještě před tím, než se nenasyčená místa aktivace stanou nasycenými, může sloužit jako spojovací mezivrstva (primer) [18].

1.10.4 Leptání plazmatem

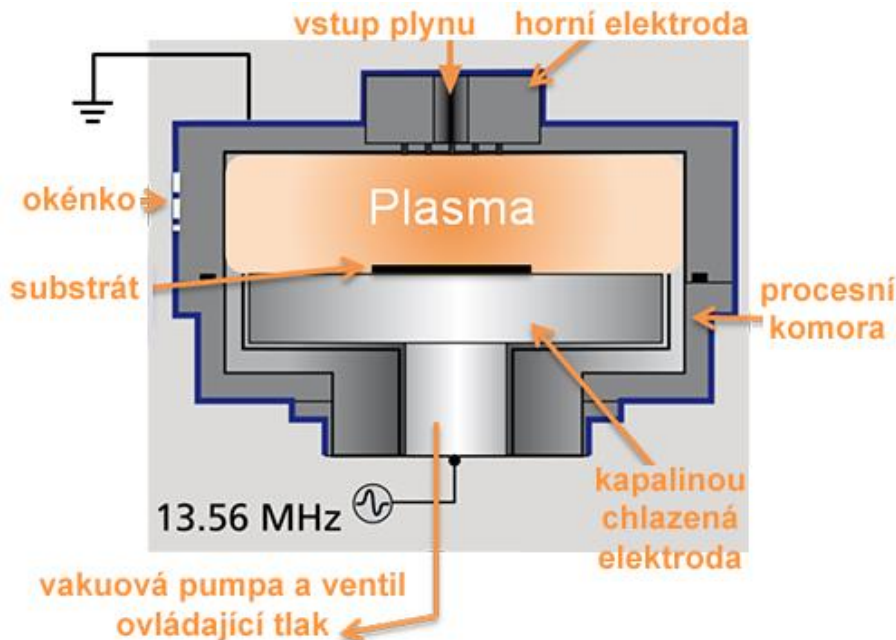
Stejně tak, jako se k leptání povrchů využívají zpravidla látky kapalné, je k tomuto účelu možné využít i samotné plazma. Leptání plazmatem, také nazýváno jako *suché leptání (dry etching)*, využívá reaktivních plynů a dochází během něj k úbytku materiálu z povrchu substrátu (chemickou či fyzikální cestou). Začátek procesu leptání plazmatem je spojen s funkcionalizací povrchu, například s charakteristickými skupinami kyslíku při využití plazmatu obsahující právě kyslík. Nespecifická povrchová funkcionalizace je úvodním krokem, po němž dále následuje materiálová ablance (odstranění). Při ní vznikají produkty plynné degradace. Vlnová délka ultrafialové radiace ve vakuu je krátká, a proto se modifikace dotýká pouze povrchu blízkého polymerační struktury. Modifikovanou vrstvu poté charakterizují degradační produkty, tvorba dvojných vazeb a radikály. Na obrázku dole je zobrazen čistý povrch polymeru, dále upravený funkcionalizací kyslíkovým plazmatem a dále pomocí leptání [25].



Obrázek 1.1: Změny v plazmatu (elipsa) během leptání [25].

Leptání reaktivními ionty (Reactive Ion Etching, RIE)

Leptání reaktivními ionty představuje kombinaci chemického a iontového leptání (odprašování). Během tohoto procesu je možné docílit velice vysokých leptacích rychlostí úměrných energii iontů. Jedná se tedy o bombardování povrchu reaktivními ionty, jehož cílem je odstranění organického materiálu z bombardovaného povrchu a jeho naleptání. Hlavní rozdíl mezi klasickým leptáním a leptáním reaktivními ionty spočívá ve směru leptání. RIE poskytuje silnější leptání, které je navíc i směrové, což znamená, že proces leptání probíhá ve směru shora dolů (nebo obráceně) s téměř nulovým bočním naleptáváním [31,32].



Obrázek 1.2: Schéma přístroje *Oxford Instruments PlasmaPro80*, [31].

K samotnému vzniku plazmatu v procesní komoře dochází aplikací silného radiofrekvenčního (RF) magnetického pole na spodní elektrodu, které je obecně stanoveno na hodnotu 13,56 MHz a projevuje se jako světelný zdroj. Po aplikaci RF dochází k oscilaci elektrického pole a ionizaci molekul plynu tím, že jsou zbaveny

elektronů. Elektrony jsou v procesní komoře následně elektricky zrychleny ve směru nahoru a dolů v cyklech. Zasahují do horní stěny komory a desky, na níž je položen polymer. Deska je vyrobena buď z křemene, nebo z grafitu, aby se zabránilo naprašování či opětovnému ukládání (redepozici) elektrodového materiálu. Plazmatický plyn je do procesní komory vstřikován tzv. „sprchovou hlavou“ v horní elektrodě. Horní elektroda je zeměná. Součástí přístroje jsou také dvě čerpadla, která mají za úkol zavzdušňování a evakuaci procesní komory, jelikož plazmatické leptání probíhá v přítomnosti vakua. Masivnější ionty se pohybují poměrně málo a některé elektrony jsou absorbovány stěnou komory. Protože je vyrobena z hliníku a uzemněna, opouští systém [31,32].

Elektrony, které se deponují na desku, vytvářejí negativní náboj vlivem její izolace. Záporný náboj vytváří záporné napětí na desce o velikosti několika set voltů, a tak vzniká plazma s mírně kladným nábojem. Pozitivně nabitá plazma je výsledkem vyšší koncentrace kladných iontů ve srovnání s elektrony volnými. Tyto kladné ionty mají tendence směřovat k desce, na níž je umístěn polymer, z důvodu rozdílu napětí. Dopadají na substrát, který je určený k leptání a chemicky reagují s materiálem na povrchu substrátu. Tím dochází k odstranění nečistot z jeho povrchu [32].

1.10.5 Sítování plazmatem

Všechny plazmatické procesy provedené na polymerech jsou dodatečně spojeny se sítováním, které probíhá spolu s ostatními procesy. Tyto procesy probíhají ve vrstvách o tloušťce několika mikrometrů. Tloušťka vrstvy se mění v závislosti na absorpčních vlastnostech polymeru a na vlnové délce plazmatem emitované radiační UV energii. Se změnou těchto parametrů dochází k variaci tloušťky vrstvy. Hlavní využití sítování zapříčiněné degradací s využitím chemicky inertních plynů spočívá ve zdrsňování povrchu polymeru. Aktivace polymeru, kterou lze také označit zkratkou CASING (*Crosslinking by Activated Species of Inert Gas*) spočívá v převzetí stávajícího členu polymerního řetězce, jímž může být atom či molekula a další. Tento člen je dále přetvořen na více reaktivní. Toho je docíleno přerušením vazeb. Vzniklé volné vazby jsou zanechány tak, aby reagovaly s nanášenými materiály. Dojde k rozrušení mikroskopické struktury povrchu polymeru. V ideálním případě je výsledkem pouze jediná vrstva atomů (nejsvrchnější) s těmito funkčními skupinami. K nim se chemicky navazují ostatní materiály. Výsledná chemická vazba přispívá k adhezi nanášeného povlaku na polymerní substrát. Celkový počet aktivních míst vzniklých plazmatickou aktivací určuje hustotu nukleačních míst a zároveň sílu chemické vazby podílející se na výsledné síle přilnavosti povlaku k povrchu polymeru. V některých případech je plazmatická aktivace následována vystavením

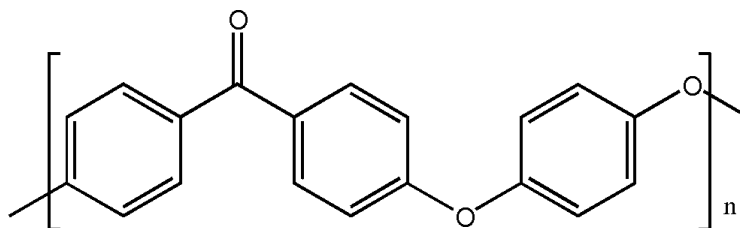
povrchu působení amoniaku ještě předtím, než je povrch použit pro navázání [18,25].

Čím více je prvek elektronegativní, tím vyšší pevnost chemické vazby může vzniknout. Aktivní vazebná místa se mohou stát přesycena tak, že dochází k reakci mezi nimi a molekulami okolních plynů v atmosféře (například s kyslíkem). Z toho vyplývá, že aktivace povrchu postupem času degraduje. Aktivací polymeru je také možné trvale pozměnit jeho povrch zesítováním. Plazmatická úprava povrchů polymerů s inertními plyny může polymeru dodat určitou texturu a zlepšená vazebná síla je poté přisuzována reakcím plynů plazmatu s plastem [18].

V obecném měřítku jsou však polymery velice chudé na obsah funkčních skupin. Délka polymerního řetězce limituje počet chemicky aktivních koncových skupin a většinou se jedná o chemicky neaktivní místa. Cílem jakékoliv aktivace povrchu polymeru vystavením plazmatu je zavést polární funkční skupiny pomocí atomů či částic plynu plazmatu. Tedy změna chemické struktury nepolárního povrchu na polární charakter. Hydrofobní materiál se stává hydrofilním. Výsledkem této přeměny je požadovaná změna povrchové energie, která se projevuje zvýšenou smáčivostí, disperzí materiálu či zvýšenými adhezivními vlastnostmi polymeru k jinému materiálu. Klíčovým prvkem je také zavedení stejných funkčních skupin na povrch polymeru z důvodu stejné reaktivity vůči jiným materiálům [25,26].

1.11 Úprava povrchu polyetheretherketonu

Polyetheretherketon (PEEK) je termoplastický organický plast využívaný pro inženýrské aplikace. Patří do rodiny semikrystalických termoplastů polyaryletherketonů (PAEK), které se vyznačují vysokou teplotní stálostí a mechanickou pevností. PEEK je složen z opakujících se jednotek monomerů stejného typu. Jedná se o homopolymer s lineárním řetězcem molekul. Patří mezi vysoce krystalické polymery nerozpustné v běžných organických rozpouštědlech. Rodina polymerů PAEK představuje vysoce výkonové termoplasty obsahující aromatické molekuly ve svém páteřním řetězci. Jsou vzájemně spojené funkčními skupinami ketonu a etheru. Přestože PEEK spadá do rodiny PAEK polymerů, některé zdroje jej zahrnují do rodiny polyetherketonů (PEK) [33,34].



Obrázek 1.3: Chemický vzorec PEEK, [35].

Chemická struktura PEEK je tvořena aromatickým řetězcem obsahujícím dvě funkční skupiny etheru (-O-) a jednu skupinu karbonylovou (-C=O), které jsou

navzájem oddělené aromatickými kruhy benzenu. Je zodpovědná za stálost při vystavení vysokým teplotám (překračujícím 300 °C), za odolnost vůči chemikáliím a proti poškození vlivem radiace. Zároveň je PEEK pevný, tuhý, houževnatý a odolný vůči vlivům prostředí. Je kompatibilní s mnoha vyztužujícími materiály jako je sklo či uhlíková vlákna a oproti mnoha kovům vyniká větší pevností. Tyto vlastnosti z PEEK dělají vysoce atraktivní materiál užívaný v průmyslových aplikacích jako jsou například letecký průmysl (části křídel a ocasu letadla), automobilový průmysl nebo výroba turbínových lopatek [33,34].

1.11.1 Krystalinita PEEK

Molekulární řetězec PEEK si lze představit jako zapletené vlákno špaget dlouhé stovky metrů. Molekulární řetězec není stálý, ale vibruje a rotuje vlivem termální energie nebo vlivem reakce na účinek vnější deformace. Molekula je relativně tuhá (udrží tvar) díky přítomnosti aromatických benzenových kruhů v páteřním řetězci, avšak v rámci rotace kolem etherových (-O-) a keton-uhlíkových vazeb (-CO-) má jistou svobodu. Pokud je molekula v roztaveném stavu vystavena ochlazení, dojde k vlastnímu stáčení molekulárního řetězce. Vytvářejí se uspořádané domény známé jako krystaly. Krystaly PEEK jsou uloženy v rámci amorfních oblastí a vytvářejí tak dvoufázovou strukturu obsahující jak amorfní oblasti, tak oblasti krystalické. V závislosti na daných podmínkách výroby či ochlazování se krystalický obsah může odlišovat [33].

1.11.2 Tepelné přechody PEEK

Obecně procházejí polymery během vystavení vlivu různým hodnotám teploty třemi hlavními teplotními přechody – *skelným* teplotním přechodem (T_g), *tajícím* teplotním přechodem (T_m) a *tekoucím* teplotním přechodem (T_f). PEEK však prochází i čtvrtým teplotním přechodem rekrystalizace (T_c), který závisí na způsobu výroby termoplastu. V případě překročení hodnoty teploty T_c (obvykle okolo 390 °C) dochází k tání menších krystalických oblastí a PEEK se stává tekutým. Pro každý přechod se polymery vyznačují jistými vlastnostmi typickými pro tento přechod [33].

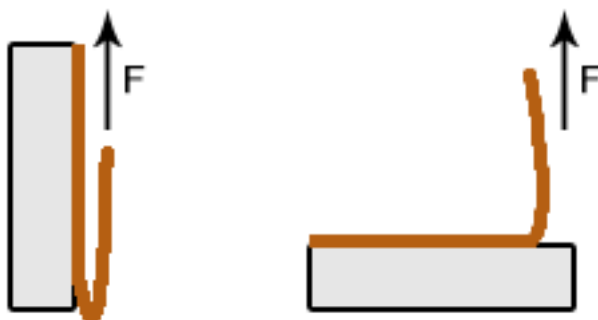
1.11.3 Plazmatická úprava povrchu PEEK

PEEK, ve svém hlavním řetězci obsahuje dvě funkční skupiny etheru (dvojvazná skupina -O-) nejčastěji se vyskytující mezi aromatickými skupinami a funkční skupinu ketonu (karbonylová skupina uhlíku a kyslíku spojených dvojnou vazbou -C=O). Jsou vzájemně oddělené aromatickým kruhem. Primárním cílem úpravy povrchu PEEK je dosažení vysokého zlepšení mechanických vlastností a co nejlepších vlastností z hlediska adheze k nanášeným povrchům. Plazma lze využít

jak pro samotné očištění povrchu, tak pro jeho funkcionalizaci. Funkcionalizace PEEK lze dosáhnout přidáním volných funkčních skupin do benzenového jádra polymerního řetězce, aniž by došlo k substituci již přítomných mateřských skupin etheru a ketonu. Plazmatickou úpravou povrchu polymeru dochází k jeho aktivaci, což s sebou přináší relace na povrchu již existujících řetězců. Zároveň v závislosti na použitém plynu plazmatu vytváří funkční skupiny nové jako jsou například hydroxylová (OH), karboxylová (COOH), dále například amidová (NH₂) a aminová skupina (odvozená od amoniaku NH₃). Jsou polárního charakteru a výrazně zvyšují volnou povrchovou energii. Nijak neupravovaný povrch PEEK nemá dostatečně velkou energii pro vznik adhezivních vazeb. Avšak i jako neupravený svou potenciálně reaktivní funkční skupinu již obsahuje. Je jí právě skupina ketonu. Funkcionalizace s využitím plazmatu, kterým je na povrch PEEK možné dodat funkční skupiny obsahující například kyslík, probíhá u nízkotlakých plazmat. Lze je využít také pro povlakování depozicí. Během úpravy plazmatem nedochází k porušování struktury povrchu [26,34,36,37,38].

1.12 Testování přilnavosti povlaků k povrchům

K testování přilnavosti povlakové vrstvy nebo nátěru na povrch plastového materiálu lze využít například odlupovací zkoušku (*peel test*). Jedná se o nejpoužívanější metodu, která je vhodná pro flexibilní vrstvy. Jejím principem je postupné odlupování nanesené vrstvy z podkladového materiálu. Nejčastěji se *peel test* využívá pod úhlem 90°, ale je možné použít i 180° pro vrstvy, které jsou více pružné a pokud není dostatek místa pro 90° test. Nevýhodou 180° testu je větší spotřeba materiálu. Prvním krokem je totiž odloupení větší části nanesené vrstvy, aby bylo možné její uchycení v čelistech. Naměřené síly jsou určitou mírou adheze odlupované vrstvy k podkladu. Obdobou *peel testu* je *peel tape test*. Během něj se na natřenou vrstvu nalepí páska, která je strhávána pod ostrým úhlem. *Peel testem* lze jednoduše odhalit špatnou adhezi povrchu a povlaku, ale je velice citlivý na použitou metodu. Pokud dojde k odtržení pásky společně s nanesenou vrstvou, odpovídá to nekvalitní adhezi a svědčí o síťované struktuře povlakové vrstvy [18,39].



Obrázek 1.4: Vlevo *Peel Off test* 180° a vpravo 90°.

Dalším testem je například test vrypový (*scratch test*), během nějž se využívá hrotu sondy. Sonda se pohybuje po povrchu materiálu s povlakem a způsobuje jeho deformace. Tato zkouška patří ke starším adhezním testům a byla předmětem mnoha výzkumů, jelikož hrot sondy způsobuje zmíněné deformace. Hrotem sondy je také možné způsobit poškození křehkého podkladového materiálu, čímž dojde k chybnému vyhodnocení adheze. Vrypový test společně se SEM mikroskopií *in situ* dokáže těmto chybám zabránit. Tvrdost podkladového materiálu může mít také významný vliv na odolnost proti vrypům způsobeným hrotem sondy [18,39].

Kromě výše uvedených adhezních testů existují také zkoušky tahem (*pull test*), k nimž se většinou využívá čep připevněný k povlaku pomocí lepidla. Připevnění čepu se provádí lepením termokompresí, ultrazvukovým spojením nebo pájením. Tímto způsobem je však možné předem narušit přilnavost povrchu k povlaku, proto je při této metodě dobré dbát na tento fakt. Další test, jež je možné využít, je ohybový test (*shear test*) [18].

Také smáčivost povrchu je jednou z nutných podmínek přilnavosti povlaku k plastovému materiálu. Je dána rozdílem mezi povrchovým napětím povlaku v tekutém stavu a povrchovou energií polymerního materiálu. Povrchové napětí povlaku musí být nižší než kritická hodnota povrchového napětí polymeru. Dalším kritériem je viskozita povlaku, který je nanášen. Jelikož kovový povlak bývá na povrch materiálu nanášen mechanicky, musí být jeho viskozita dostatečně nízká, aby umožnila jeho tečení. Pokud dojde ke stečení nanášené vrstvy z podkladového materiálu, upozorňuje to na fakt, že povrchové energie nejsou vhodné z hlediska smáčivosti [39].

2 CÍLE PRÁCE

1. Vyzkoušet nastudované techniky úprav plastového povrchu PEEK.
2. Nastudovat a následně provést dostupné způsoby nanášení palladiového aktivátoru včetně vyzkoušení jeho různých druhů a způsobů schnutí.
3. Chemickým pokovením nanést vrstvu niklu na povrch PEEK pokrytý palladiovým aktivátorem.
4. S využitím galvanizace nanést na chemicky vzniklou vrstvu niklu vrstvu mědi.
5. Adhezním testováním vyhodnotit přilnavost nanesené vrstvy k povrchu PEEK.
6. Skenovací elektronovou mikroskopií prozkoumat příčný řez a pohled shora nanesené vrstvy na povrchu PEEK, vyhodnotit tloušťky vrstvy a provést prvkovou analýzu s využitím EDX detektoru.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Řezání polymeru PEEK

Výchozí podoba PEEK byla ve tvaru čtverce o velikosti 24,5×24,5 cm a tloušťce 0,5 cm a bylo nutné jej nejprve nařezat na proužky, které byly dlouhé 17,5 cm a široké 1 cm. Nařezání probíhalo s využitím pily s diamantovým kotoučem od firmy *Struers*, kterým lze řezat velmi tvrdé a odolné materiály (jako například keramika). K tomuto byly využity dvě různé pily s diamantovým kotoučem. Během řezání muselo být použito chladicí emulze s obsahem látky zabraňující korozi kovových součástí zařízení. Tento způsob se však vzhledem k velké časové náročnosti neosvědčil, jelikož nařezání jednoho proužku trvalo minimálně 3 a půl hodiny. Mnohem lépe se osvědčilo využití pily pásové s ozubeným nožem. Jedno nařezání bylo provedeno za méně než minutu. Během řezání nedocházelo k významnému zahřívání polymeru, jako tomu bylo u řezání s využitím diamantových kotoučů, kdy se zahříval jak plast (není významné), tak chladicí kapalina (je významné, nutné nechat přístroj a kapalinu ochladit). Všechny využití přístroje se nachází na půdě CEITEC VUT.

Pro měření adhezních vlastností nanesené kovové vrstvy na povrch PEEK bylo nutné využít zbroušení jedné plochy proužku na 0,4 cm, aby bylo možné jeho umístění do držáku s válečky, po němž se proužek během testu pohyboval.

3.2 Předúprava plastových povrchů PES a PEEK

PES fólie a PEEK byly očištěny následujícím způsobem:

- detergent (zbavení e případné mastnoty), následně oplach demineralizovanou vodou,
- roztok NaOH 30 g/l zahřátý na 60 °C, koupání po dobu 10 minut,
- oplach demineralizovanou vodou – PES ve vodě zahřáté na 80 °C, PEEK ve vodě o pokojové teplotě,
- leptání H₂SO₄,
- leptání reaktivními ionty (RIE),

3.2.1 50% H₂SO₄

Čištění kyselinou sírovou probíhalo v 50% vodném roztoku zahřátém na 55 °C po dobu 10 minut. Takto očištěný povrch PEEK pro následné nanášení vrstvy niklu nebyl využit ihned, sloužil jako předúprava pro plazmatické leptání reaktivními ionty.

3.2.2 Leptání reaktivními ionty (Reactive Ion Etching, RIE)

K samotnému leptání povrchu PEEK reaktivními ionty byl využit přístroj od firmy *Oxford Instruments* s názvem *PlasmaPro80*. Přístroj se skládá z procesní komory, do níž se ukládá vzorek na „krycí desku“ (plát) ve tvaru kruhu, jejíž průměr je 24 cm. Následně je komora uzavřena a vyčerpána na požadovaný tlak. Palladiová sůl obsažená v aktivátoru má velmi dobrou afinitu k dusíku. Jelikož postup leptání má přispět ke zlepšení vazby mezi niklem a palladiem, jako reaktivní plyn byl využíván amoniak (NH_3) o průtoku 50 sccm (standardní hodnota kubického centimetru za minutu). Dále bylo nutné nastavit celkovou dobu, po kterou proces probíhal, zvoleny byly tyto časy: 30 vteřin, 1 minuta a 15 minut. Dále hodnota tlaku 100 mTorr a hodnota výkonu 150 W. Dále bylo možné zvolit chladicí teplotu ($20\text{ }^\circ\text{C}$). Po uplynutí doby trvání plazmatického leptání bylo nutné komoru opět zavzdušnit, otevřít a vzorky vyjmout. Aby nedošlo k vytěsnění dusíkových vazeb na povrchu PEEK vazbami kyslíkovými, bylo nutné vzorky pro přenos umístit do exsikátoru *Lab Companion*, ve kterém byl udržován podtlak 1 bar.



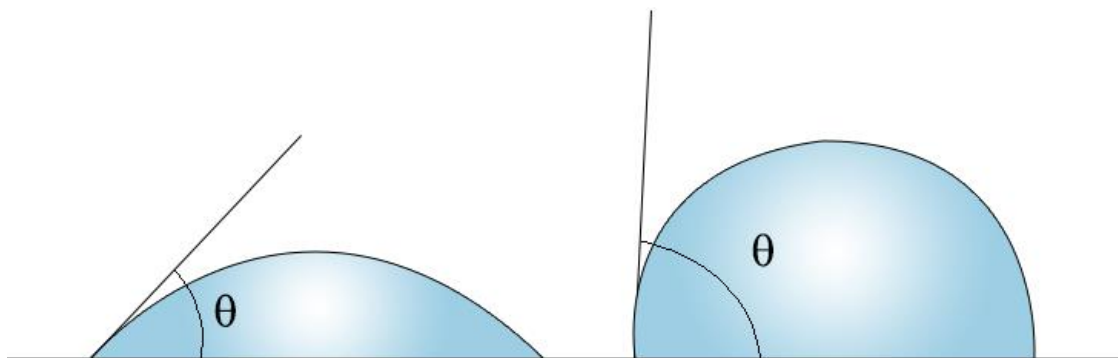
Obrázek 3.1: Procesní komora s aktivní plazmou přístroje *PlasmaPro80*.

3.3 Měření kontaktního úhlu – metoda sedící kapky

Měření kontaktního úhlu metodou sedící kapky lze provést výpočtem velikosti úhlu, který svírá tečna k povrchu kapky vedoucí bodem styku kapky s rozhraním (podkladem). Čím menší je naměřená hodnota kontaktního úhlu, tím lépe povrch smáčí. Pokud je naměřený úhel menší než 90° , jedná se o smáčivý povrch. Pokud je však naměřený úhel větší než 90° , jedná se o povrch nesmáčivý. Jestliže je jako testovací kapalina použita voda, rozlišujeme povrch hydrofilní a hydrofobní. Kontaktní úhel se měří ve vnitřní části kapky vzhledem k povrchu, na kterém sedí [43].

Kontaktní úhel byl změřen pro celkem čtyři různé úpravy povrchu PEEK. Všechny vzorky byly nejprve očištěny detergentem, aby byly zbaveny případné

mastnoty a nečistot, a dále byly po dobu deseti minut koupány v roztoku NaOH a demi vody zahřátého na teplotu 60 °C. Další úprava spočívala v leptání plazmatem (RIE) po dobu 30 vteřin a 15 minut a poslední úprava sestávala z ponoření do roztoku 50% kyseliny sírové zahřáté na 55 °C po dobu 10 minut. Pro každý vzorek bylo změřeno několik hodnot kontaktních úhlů nanesených kapek vody upravené systémem *Millipore*. K měření kontaktního úhlu byl použit přístroj *Phoenix SEO*.



Obrázek 3.2: Vlevo menší kontaktní úhel (vyšší smáčivost), vpravo větší kontaktní úhel (nižší smáčivost povrchu).

3.4 Různé druhy aktivace plastových povrchů

V rámci diplomové práce byly použity tři druhy aktivátorů. Jedná se o *senzitivizér s obsahem chloridu cínatého*, *iontový palladiový aktivátor na bázi Pd⁺* a *polymerní pojidlo PVA s obsahem palladiové soli*. První dva uvedené aktivátory nevedly k uspokojivým výsledkům, a proto je technika jejich použití uvedena pouze ve stručnosti v prvních dvou kapitolách.

3.4.1 Senzitivizér s obsahem chloridu cínatého

Další metoda aktivace povrchu PEEK, která byla použita pro provedení chemického niklování, bylo použití senzitivizéru, který byl nanesen na povrch upravený pomocí čištění detergentem a koupáním v roztoku NaOH při 60 °C a po dobu 10 minut. Na takto upravený povrch již palladiový aktivátor nanášen nebyl. Složení senzitivizéru:

- propyl alkohol,
- kyselina chlorovodíková,
- chlorid cínatý,
- voda.

3.4.2 Iontový palladiový aktivátor na bázi Pd⁺

Palladiový aktivátor iontového typu byl využit po úpravě s využitím plazmatického leptání reaktivními ionty. Předpokládalo se mnohem lepší uchycení aktivátoru na povrch takto upraveného vzorku PEEK. Nanesení bylo provedeno ihned po vytažení

PEEK proužku z procesní komory přístroje *PlasmaPro80* nástřikem kapaliny aktivátoru na ležící proužek PEEK, která poté na povrchu volně uschnula. Iontový aktivátor se skládá z iontů Pd^{2+} a kyseliny chlorovodíkové HCl, který je v této podobě komerčně dostupný, pouze je upravena koncentrace zředěním na požadovanou hodnotu. Pro pokusy byly použity dvě rozdílné verze aktivátoru – koncentrovanější a méně koncentrovaná, avšak ani jedna verze se při pokusu nanést nikl na povrch PEEK s naneseným aktivátorem neosvědčila. Iontový aktivátor byl použit také na povrch bez plazmatické úpravy, následné niklování bylo bez výsledku, Pro tyto důvody již nebyl dále využíván.



Obrázek 3.3: Nanesený roztok niklu na iontový aktivátor bez předchozí plazmatické úpravy povrchu PEEK.

3.4.3 Polymerní pojidlo PVA s obsahem palladiové soli

Během experimentů prováděných s PEEK proužkem bylo využito stejné složení aktivátoru jako u PES fólie. Rozdíl nastal nejprve výměnou poly-vinyl alkoholu s vysokou molekulovou hmotností za jiný typ s nižší molekulovou hmotností. Dále ředěním původního 5% PVA na 1% roztok se zachováním původních poměrů ostatních složek.

3.4.3.1 Složení palladiového aktivátoru

- poly-vinyl alkohol, 5% roztok vody o objemu 10 g (tedy 0,5 g PVA),
- palladiová sůl, 0,5% roztok o objemu 10 ml (0,05 g Pd),
- kyselina boritá (H_3BO_3), 1% roztok (1 ml).

Byly použity dva druhy PVA:

Alfa Aesar 86-89% hydrolyzovaný, molekulová hmotnost 57-66 tisíc g/mol

Tento typ PVA byl použitý pro experimenty s PES fólií, pro PEEK experimenty (kromě počátečních neúspěšných pokusů) již dále použit nebyl. Během přípravy i manipulace a nanášení nebyl označen za vhodný vzhledem ke své vyšší molekulové hmotnosti (špatná rozpustnost). Postup přípravy palladiového aktivátoru:

Pomocí váhy, na niž byla položena kádinka, byl navážen prášek PVA o celkovém množství 0,5 g, který byl posléze doplněn demi vodou do hmotnosti 10 g. Roztok byl vložen na míchačku s míchátkem uvnitř kádinky a zahříván na teplotu 70 – 80 °C (vyšší stupeň hydrolyzace). Došlo k postupnému rozpouštění PVA. Rozpuštěná směs vykazuje lepivé vlastnosti, kterými se na povrch polyesterové fólie přichytí. Po rozpouštění byl do kádinky nasypán prášek palladiové soli o hmotnosti 0,05 g a přidána kyselina boritá o objemu 1 ml pomocí pipety. Směs byla ponechána

na míchačce, kde byla i nadále míchána a zahřívána na teplotu 70 – 80 °C, aby nedošlo k jejímu ztuhnutí. Po ochlazení směsi aktivátoru totiž dojde k tomu, že se stává velmi tuhou a lepivou. Nelze ji nasát pipetou, a tak ji ani nelze nanést na povrch fólie. Také díky zmíněným lepivým vlastnostem aktivátoru dochází k jeho nanesení a udržení se na povrchu fólie, bez PVA by k tomuto uchycení palladiové soli na fólii nedošlo.

Sloviol P 8808 87% hydrolyzovaný, 34-72 tisíc g/mol

Z PVA prášku byl obdobným postupem vytvořen zásobní roztok PVA nejprve o koncentraci 9,1 % (100 g/l), který byl dále zředěn demi vodou na koncentraci 5%. Z něj byl poté získán 1% roztok dalším ředěním. Poslední typ (1% PVA) byl spolu s palladiovou solí využíván jako zásobní roztok aktivátoru – zatím bez přidané kyseliny borité, aby nedošlo k zesíťování.

3.4.3.2 Různé koncentrace palladiového roztoku s PVA

Bylo vyzkoušeno několik verzí aktivátoru, které souvisely se změnou parametrů – koncentrací složek, které jsou součástí roztoku. Nejprve došlo k výměně původního PVA ve formě bílých peciček za bílý prášek, který se lépe rozpouštěl a rovněž usnadňoval manipulaci s aktivátorem.

5% PVA

Během prodlev mezi nanášeními na více vzorků u 5% roztoku PVA docházelo k velkému houstnutí aktivátoru. Tím bylo ztíženo následné nanášení na další vzorky. Mezi nanášeními aktivátoru na povrch PEEK se vyskytovala prodleva, u pozdějšího nanášení se projevíly lepivé vlastnosti PVA. Při tažení aktivátoru po povrchu pravítkem se na něj aktivátor přilepoval. Nanesená vrstva tedy nebyla souvislá a pro další usnadnění manipulace byl původní roztok zředěn na 1%.

1% PVA

Nižší koncentrace pojidla vykazovala delší časovou stabilitu, nestávala se během nanášení lepivou, takže bylo jednodušší vytvořit souvislou vrstvu.

Kromě úpravy koncentrace PVA bylo také použito několik dalších ředění obsahu palladiové soli a kyseliny borité v roztocích několika verzí aktivátorů, aby bylo zjištěno, jaké množství konkrétní složky ještě reaguje na účinek niklovací lázně.

Směs PVA a palladiové soli byla nejprve ponechána na míchačce, aby došlo k důkladnému promíchání všech složek, avšak ne příliš vysokou rychlostí, aby nedocházelo ke tvorbě bublin v roztoku. Ty posléze velmi pomalu mizely a zároveň bylo možné je vlivem nanášení přenést také na povrch, kde po zaschnutí tvořily díry. Výsledkem bylo nedokonalé vytvoření vrstvy a znehodnocení vrstvy niklu během chemického niklování. Již však nedocházelo k zahřívání jako u polyesterové fólie.

Byl použit PVA o nižší molekulové hmotnosti, a tak bylo jednodušší s roztokem dále pracovat (tuhnutí neprobíhalo takovou rychlostí jako u předešlého aktivátoru, což usnadňovalo manipulaci s aktivátorem). Naposledy přidaná kyselina boritá v roztoku slouží k procesu síťování aktivátoru, což bylo možné pozorovat zhoustnutím roztoku po jejím přidání.

Cílem ředění bylo také získat informaci, která koncentrace všech složek je ještě schopná po nanesení chemické reakce po ponoření do niklovací lázně. Bylo vyzkoušeno několik variant s vyhovujícími i nevyhovujícími výsledky (reakce chemického niklování neproběhla). Shrnutí získaných výsledků různých koncentrací k nalezení v kapitole 4 *Výsledky a diskuze*.

3.4.3.3 Způsoby nanášení palladiového roztoku s PVA

V rámci zadání diplomové práce bylo využito několik různých metod, kterými byl palladiový aktivátor nanášen na povrch proužku PEEK.

Spin coater (PES)

Práce se *spin coaterem* probíhala v rukavicovém boxu *Jacomex*. Tento způsob byl využit pouze u PES fólie. Po přenesení do *glove boxu* byl vzorek fólie ve tvaru čtverce či obdélníku vložen na *spin coater*. Aby došlo k dokonalému uchycení vzorku k povrchu *spin coateru*, využívá se vakua, které vzorek nasává a udržuje v požadované pozici.

Působením odstředivých sil během rotace dochází k postupnému odpařování rozpouštědla a rovnoměrnému roztažení nanášeného materiálu po povrchu substrátu. Tak se utváří tenké vrstvy. Tloušťku výsledné tenké vrstvy ovlivňuje mnoho faktorů jako je například zrychlení otáčení, rychlost otáčení (až tisíce otáček za minutu), doba otáčení, těkavost rozpouštědla, viskozita a koncentrace nanášeného materiálu a odpařovací schopnosti. Nanesení kapalně fáze může být provedeno jak před samotným točením vzorku ve *spin coateru*, tak během něj [40,41,42].

Vzhledem k velikosti vzorku (proužek) nebylo možné aktivátor na PEEK nanést stejnou metodou, která byla využita při nanášení aktivátoru na PES fólii, tedy *spin coating*. Bylo proto použito několik odlišných metod, kterými lze aktivátor taktéž nanášet, a stejně tak i cílem diplomové práce bylo jejich vyzkoušení.

Dip Coating (PEEK)

Dip coating představuje jednoduchou metodu nanášení tenkých vrstev, která funguje na principu prostého ponoření konce vzorku do roztoku, který je třeba na povrch nanést. Pomalým vytahováním vzorku z roztoku dochází k uchycení vrstvy aktivátoru na povrchu. Přebytečná vrstva stéká po povrchu směrem dolů. Během zkoušení nanášení aktivátoru tímto způsobem nebylo dosaženo významných

výsledků, a tak bylo od této metody upuštěno. Nebylo možné najít správnou techniku a rychlost vytahování vzorku z roztoku. Na koncích se tvořily velké nánosy aktivátoru zřejmě způsobené rychlejším tuhnutím PVA, a proto nebylo pro tyto vzorky použito chemické niklování. Pro tento způsob nanášení byl použit první typ PVA se střední molekulovou hmotností (57 – 66 tisíc g/mol), jehož rozpuštění nebylo zřejmě provedeno dokonale, a docházelo tak k opětovnému tuhnutí.

Následující techniky nanášení aktivátoru byly již provedeny s druhým typem uvedeného PVA, jehož molekulová hmotnost byla nižší (34-72 tisíc g/mol). S tím souvisela i mnohem lepší rozpustnost sušiny PVA ve vodě a manipulace.

Potahování plastovým pravítkem (PEEK)

Nejprve byl použit způsob nanášení aktivátoru s využitím pipety, který se zpočátku jevil jako vhodný (alternativa *dip coatingu*). Bylo možné nechat aktivátor po povrchu proužku PEEK volně stéct, a tak bylo možné se vyhnout hromadění zaschnutého aktivátoru na konci vzorku. Také bylo docíleno nanesení malého množství (tenké vrstvy), ale vzhledem k vlastnostem povrchu, který – jak již bylo poznamenáno výše a změřeno pomocí kontaktního úhlu – není příliš smáčivý, docházelo k tomu, že aktivátor po k povrchu kolmo postavenému vzorku stekl celý a nezanechal po sobě žádné stopy. Proto bylo následné nanášení prováděno již ve vodorovné poloze. Proužek ležel, aby měla nanesená vrstva čas uschnout. Před použitím skleněné tyčinky u techniky potahování plastovým pravítkem byla nejprve pipeta využívána místo tyčinky. Využití pipety však nebylo vhodné, jelikož během nasávání aktivátoru do špičky nebo naopak při nanášení na samotný povrch PEEK mohlo dojít k vytvoření bublin a pěny v roztoku, která se spolu s ním nanasla na povrch PEEK. Po jejím zaschnutí byla v nanesené vrstvě po bublině utvořena díra, a tak následné niklování nevytvořilo souvislý povrch. Na obrázku níže lze vidět bublinu ve vrstvě aktivátoru, která vznikla při nanášení aktivátoru pipetou.



Obrázek 3.4: Vytvořené bubliny ve vrstvě aktivátoru.

Pro další techniku nanášení palladiového aktivátoru o dané tloušťce vrstvy mělo být využito tzv. pravítka *Elcometer 4361*. Pravítko je vyrobeno z nerezové oceli a představuje válcovou trubičku, na níž je omotán drátek taktéž z nerezové oceli. Tato pravítka jsou využívána pro nanesení vrstvy předem dané tloušťky. Během ozkoušení, zda dochází k reakci mezi nerezovou ocelí a palladiem, došlo ke zčernání oceli vlivem reakce s palladiem, a proto bylo od použití tohoto pravítka upuštěno. Nerezová ocel byla nahrazena plastovým pravítkem z polypropylenu, které s palladiem reakci nepodléhá.

Nejdříve byl pomocí skleněné tyčinky roztok aktivátoru na povrch proužku PEEK natukán ve formě kapek, které byly plastovým pravítkem roztaženy potahováním směrem nahoru a dolů po povrchu proužku tak, aby přebytečné množství steklo z jeho povrchu pryč a zůstala pouze tenká vrstva. Během zasychání nanesené vrstvy docházelo, a to vždy, k jejímu postupnému vypařování (schnutí). Schnutí probíhalo od krajů do středu, s čímž souviselo také možné soustředění aktivátoru ve středu vzorku. Po uschnutí bylo možné na vzorku pozorovat, že došlo k lehkému zbarvení do hněda (barva aktivátoru). V jeho středu bylo možné si všimnout fleků (zřejmě způsobeny vlivem zasychání). Na následujícím obrázku lze vidět nanesený aktivátor skleněnou tyčinkou.



Obrázek 3.5: Ukázka nanesení aktivátoru skleněnou tyčinkou na povrch PEEK.

3.4.3.4 Sušení nanesených vrstev

K samotnému sušení nanesených vrstev aktivátoru na vzorcích bylo použito dvou způsobů. Sušení volně na vzduchu, které bylo pomalé a plynulé a sušení v sušárně *Pol-Eko Aparatura* při teplotě 50 °C se zapnutým větráčkem po dobu 10 minut. Sušení v troubě se však příliš neosvědčilo, jelikož při rychlém schnutí docházelo ke tvorbě mnohem rozsáhlejších míst s fleky po zaschnutém aktivátoru. U plynulejšího sušení na vzduchu k tomu takto masivně nedocházelo (pokud však nebyla nanesena příliš silná vrstva aktivátoru, která schnutí znesnadňovala). Vypnutí/zapnutí větráčku neměla vliv na soustředění vrstvy do středu proužku. Na obrázcích jde vidět rozdíl mezi sušením v troubě a volně na vzduchu.



Obrázek 3.6: Vrstva aktivátoru po sušení v sušárně.



Obrázek 3.7: Vrstva aktivátoru po volném usušení na vzduchu.

3.4.3.5 Vliv UV

Po nanesení palladiového aktivátoru byly vzorky polyesterové fólie ve vzdálenosti 30 cm vloženy pod UV lampu s výkonem 6 W. Byly ponechány ozáření po různě dlouhou dobu z hlediska zkoumání vlivu ozáření a tvorby síly vazby při pokovování.

Po osvětlení proužku PEEK UV světlem by mělo dojít k narušení kovalentních vazeb mezi palladiem a PVA v aktivátoru a k následné redukci Pd·radikálu na Pd⁰. Ozáření bylo provedeno UV lampou XBO OFR (Ozone Free) o výkonu 450 W s xenonovou výbojkou o rozmezí vlnových délek 280 – 1200 nm.

Proužky PEEK byly osvětlovány nejprve ve válečku, během jehož použití však muselo být s proužkem otáčeno. Vždy totiž byl ozařován jeden konec proužku více než konec druhý. Později byly proužky ozařovány shora po částech ve vzdálenosti 30 cm. Bylo použito různých časových rozmezí, během nichž byly proužky ozařovány. Během pokusů však nebyl zaznamenán zásadní rozdíl mezi zvolenými časy a stejně tak samotný vliv ozařování UV světlem. Tento fakt může být způsoben lampou s xenonovou výbojkou, která je chráněna OFR sklem – toto sklo způsobuje odfiltrování nejsilnějšího UV, které by mohlo mít vliv na redukci palladia. Lampa s jinou výbojkou nebyla odzkoušena, proto nelze s přesností určit důvod, proč ozáření UV světlem vliv na aktivátor nemá.

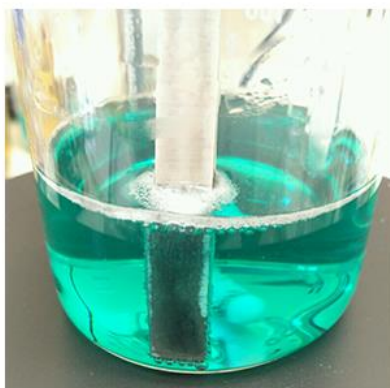
3.5 Chemické niklování

K nanesení vrstvy niklu bylo využito tří metod – *niklovací lázně ponorem*, *niklovací lázně nanesené na povrch* a *magnetronového (katodového) naprašování*.

3.5.1 Niklovací lázeň

Složení niklovacího roztoku:

- demi voda 850 ml/l,
- niklovací roztok 143 ml/l složený z fosforanu sodného a niklu,
- pracovní teplota roztoku 24 – 35 °C, pH 8,5 – 9,5 (doporučená hodnota 9).



Obrázek 3.8: Ukázka niklování v niklovacím roztoku.

Niklovací roztok má po smíchání s vodou hodnotu pH přibližně 5. Aby bylo při jeho přípravě dosaženo požadované hodnoty pH 9, bylo potřeba do roztoku přidat koncentrovaný hydroxid amonný. Zároveň lze pozorovat změnu barvy ze zelenomodré na tmavější modrou. Měření pH bylo provedeno iontově selektivním pH metrem *Elteca 1100*. Roztok lze uchovávat v reagenční lahvi a lze jej používat

opakovaně. Má dlouhou životnost. Roztok nepoužitý měl hodnotu pH stabilní. U použitého roztoku byla vždy změřena hodnota pH.

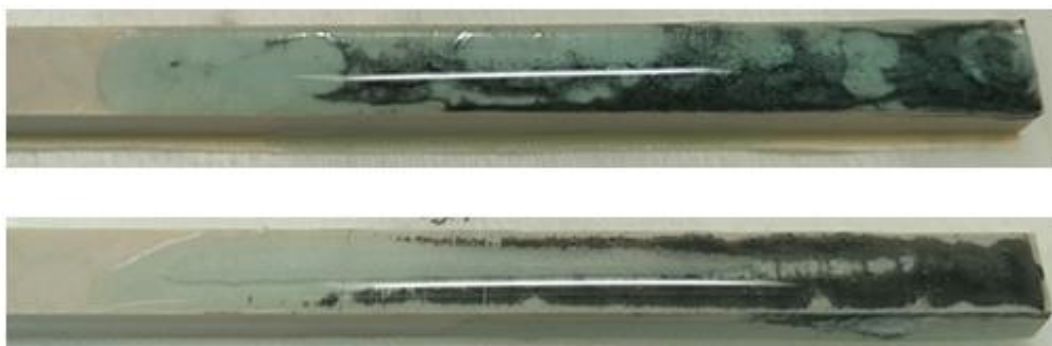
Na rozdíl od experimentů s PES fólií bylo u niklování s PEEK použito tři různých teplot, na něž byl roztok zahřátý. 30 °C, 60 °C a 80 °C. Různé teploty roztoku způsobovaly změnu barvy roztoku ke světlejší modré barvě, což znamená i změnu pH lázně.



Obrázek 3.9: Ukázka výsledku niklování v niklovací lázni 60 °C.

3.5.2 Nanesení roztoku niklu na povrch substrátu

Dalším způsobem, který byl během niklování využit, bylo pokapání povrchu PEEK niklovacím roztokem namísto ponoru do niklovací lázně. Bylo odzkoušeno nanesení jak na zaschnutý aktivátor, tak i na mokrý.



Obrázek 3.10: Nanesení roztoku niklu na suchou (nahore) a mokrou (dole) vrstvu palladiového aktivátoru.

Stejná aplikace roztoku niklu byla použita také na zaschnutou vrstvu iontového palladiového aktivátoru ($\text{Pd}^{2+}+\text{HCl}$) po plazmatické úpravě povrchu PEEK. Jeden proužek PEEK byl pro zajímavost a zjištění funkce iontového aktivátoru odzkoušen i bez úpravy plazmatem – avšak bez výsledku. Žádné vzorky s tímto aktivátorem nebyly do roztoku namáčeny.



Obrázek 3.11: Roztok niklu nanesený na vrstvu iontového aktivátoru po plazmatické úpravě.

Nanesený nikl bylo možné ze vzorku smýt ponořením do roztoku 50% kyseliny dusičné (HNO_3). Práce s ní je doporučena pouze v digestoři, jelikož při jejím styku s vodou dochází ke vzniku oxidů dusíku, které jsou zdraví nebezpečné. Jelikož při chemickém niklování nedochází k destrukci vzorků, bylo možné niklované vzorky po koupání v kyselině dusičné opět použít.

3.6 Magnetronové (katodové) naprašování niklu

Pro nanesení vrstvy niklu bylo nutné použít terčík s obsahem tohoto kovu, jak již bylo napsáno v 1.7.5 *Depozice pomocí magnetronu*. Terčík je během magnetronové depozice bombardován urychlenými ionty plazmatu, které jsou schopny z terčíku vyrážet atomy materiálu (kovu), z něž je vyroben. Katodovým naprašováním bylo docíleno nanesení vrstvy niklu dané tloušťky v závislosti na době, po kterou depozice probíhala. Nanesená vrstva po subjektivním zhodnocení vypadá mnohem souvisleji a vzhledově lépe než po nanesení v niklovací lázni.



Obrázek 3.12: Ukázka niklování s využitím magnetronu.

Naprašování niklu bylo provedeno v přístroji *High Vacuum Magnetron Sputtering* od firmy *BESTEC*. Přístroj obsahuje 3 zdroje střídavého proudu (výkon až 500 W) a jeden zdroj radiofrekvenční (výkon až 300 W). Uvnitř komory se nachází 8 terčíků (materiál např. Au, Ti, Co, Cu, Ni, Si,...) a jako pracovní plyn se používá kyslík nebo dusík. Substrát uchycený v držáčku během depozice rotuje a jeho teplota se může pohybovat v rozmezí pokojové teploty až 850 °C. Magnetron se nachází na půdě CEITEC VUT.

3.7 Galvanické nanášení mědi

Na rozdíl od chemického pokovování, které trvá řádově jednotky až desítky minut, je galvanické nanášení kovové vrstvy mnohem delší v závislosti na požadavku spojeném s tloušťkou vrstvy. Pro vrstvu o tloušťce 50 – 70 mikrometrů je nutné galvanickou metodu nechat probíhat hodinu a patnáct minut. Pro vrstvu tlustší je nutné dobu působení zvýšit. Galvanizace byla použita na PEEK. Jako anoda byl použit obdélník z PEEK polymeru s naprašovanou vrstvou platiny o tloušťce 120 – 200 nm, pod níž se jako adhezní vrstva použil titan. Elektrolytická měď nebyla využita z důvodu nerozpustnosti platiny v elektrolytu, která na PEEK anodu mohla být jednoduše naprašena s využitím magnetronu.



Obrázek 3.13: Anoda z PEEK s naprášenou vrstvou platiny.

Depozice mědi byla provedena v roztoku, který se skládal z následujících složek:

- síran měďnatý $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 130 g/l,
- kyselina sírová H_2SO_4 50 g/l,
- demineralizovaná voda vypočítaného objemu.

Během přípravy roztoku bylo nutné používat roušku (práce se síranem, nevdechovat páry) a ochranné brýle (práce s kyselinou).

Jako zdroj proudu byl použit *Agilent Technologies U3606A*, jako anoda sloužil PEEK s naprášenou vrstvou platiny v magnetronu (Obrázek 3.13) a jako katoda proužek PEEK s nanesenou vrstvou niklu. Aby nedošlo k poškození povrchu vzorku kontaktem, byl omotán měděným proužkem. Na něj byl kontakt následně připnut. Na zdroji proudu bylo potřeba nastavit takovou hodnotu proudu v ampérech, aby celková proudová hustota byla v rozmezí 2,5 – 5 A/dm². Pro výpočet daného proudu byl použit vzorec $J = \frac{I}{S}$. Pokud tedy byla plocha vzorku 2 cm² a hodnota proudu 0,1 A, byla splněna podmínka, aby proudová hustota nebyla větší než 5 A/dm². Samotná galvanizace vždy probíhá v roztoku o pokojové teplotě. Nebyl nijak zahříván pouze byl umístěn na míchačku, aby docházelo k dostatečnému promíchávání obsahu roztoku.

3.8 Měření adheze

Aby bylo možné zhodnotit, jakou silou nanesená vrstva přilnula k povrchu určitého materiálu, lze využít adhezních zkoušek. Některé příklady jsou již uvedeny v *1.12 Testování přilnavosti povlaků k povrchům*. V diplomové práci byla využita adhezní zkouška *Peel Off* – odlupovací a zkouška s použitím pásky – *Tape test*.

3.8.1 Peel Off test 90°

K měření adheze metodou *Peel Off* byl použit přístroj od firmy *Zwick Roell Z010*. Rychlost tahání (oddalování čelistí od držáku s válečky) byla nastavena na 5 mm za minutu. K zaznamenávání výsledků byla použita siloměrná hlava 1000 N. Na obrázku níže je vidět uchycení vrstvy v čelistech pod úhlem 90°. Z podkladového materiálu PEEK bylo však třeba nejdříve odloupnout část nanesené vrstvy mědi s niklem, aby bylo možné tuto část vrstvy uchytit do čelistí přístroje. Proužek byl umístěn do držáku s válečky, po nichž se postupně vlivem síly tahání čelistí (směrem nahoru), v nichž byla sevřená kovová vrstva, pohyboval směrem zleva doprava. Síla tahu čelistí způsobovala odlupování nanesené vrstvy. Zároveň bylo v programu zaznamenáváno, jakou silou je vrstva k podkladu PEEK proužku přilnuta.



Obrázek 3.14: Měděná vrstva uchycená v čelistech Zwick Roell Z010.

3.8.2 Tape test

Na proužek PEEK s nadeponovanou mědí byla nejprve vyznačena čtvercová síť, která byla poté obtažena ostrým nožem. Na tuto vrstvu byla nalepena páska. Jejím postupným strháváním pod úhlem 180° bylo zjišťováno, zda nanesená vrstva k povrchu dostatečně přilnula, či nikoliv. Čtvercová síť reprezentovala řadu čtverečků o ploše 1 centimetr čtverečný, jelikož se jednalo o proužky 1 cm široké a 17,5 cm dlouhé (v závislosti na ploše nanesené měděné vrstvy). Po pomalém strhnutí pásky bylo určeno, kolik materiálu bylo z povrchu odloupeno, a tím byl také zjištěn relativní stupeň adheze.



Obrázek 3.15: Tape test s páskou.

3.9 Rastrovací elektronová mikroskopie REM

Pro zhodnocení nanosených vrstev, které nejde pozorovat pouhým okem, bylo využito snímání rastrovací elektronovou mikroskopií, k níž byl použit mikroskop *Mira* \ \ *LMU* od firmy *Tescan* s detektory EDX (energiově-disperzní analýza RTG paprsků) a WDX (vlnově-disperzní analýza RTG paprsků). Jako detektor byl použit *InBeam* nacházející se v tubusu (analýzy s vysokým rozlišením) a *BSE* analyzující zpětně odražené elektrony.

Pro prvkovou analýzu EDX byl použit detektor *X-Max Oxford Instruments*. Detektor zaznamenává charakteristické RTG záření, které vysílají jednotlivé atomy daných prvků vybuzené dopadem svazku urychlených elektronů. Po dopadu dochází k vyražení elektronu z vnitřní slupky atomu, tak se atom stává vybuzeným. Během deexcitace se elektron dostává z vyšší hladiny na hladinu nižší, která zbyla po vyražení elektronu. Zároveň dochází k vyzáření přebytečné energie ve formě fotonu o energii rovné rozdílu hladin. Intenzita fotonů určitého intervalu energií poté udává informaci o prvkovém složení vzorku a o jejich počtu.

3.10 Optická mikroskopie

Pro pozorování nadeponovaných vrstev byl využit mikroskop *imager M.2m* od firmy *Zeiss*. V příslušném programu byla také změřena přibližná tloušťka vrstvy mědi.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Pokovování polyesterové fólie (PES)

Pokovování PES fólie bylo provedeno v rámci semestrálního projektu. Laboratorní dovednosti týkající se přípravy palladiového aktivátoru s PVA a niklovacího roztoku byly využity v rámci diplomové práce. Výsledky pokovování PES fólie se však k zadání diplomové práce (pokovování konstrukčních plastů) přímo nevztahují, a proto jsou uvedeny v příloze.

4.2 Měření kontaktního úhlu povrchu PEEK

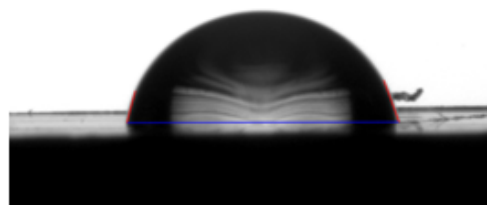
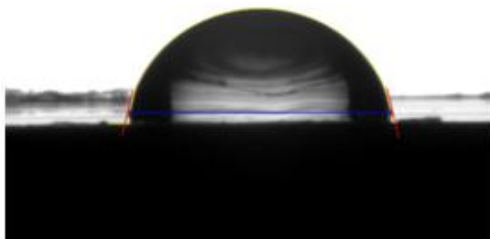
4.2.1 Čištění detergentem a roztokem NaOH

Pro takto očištěný povrch bylo změřeno celkem 14 kontaktních úhlů, jejichž výsledky jsou shrnuty v následující tabulce s výslednou průměrnou ($\bar{\theta}$) hodnotou kontaktního úhlu. Přestože bylo uvedeno výše, že hodnota pro smáčení odpovídá úhlu menšímu než 90° , nejedná se o dokonale smáčivý povrch, jelikož hodnota úhlu je stále velká. S klesající hodnotou kontaktního úhlu roste smáčivost povrchu.

Tabulka 4-1: Změřené kontaktní úhly po úpravě povrchu NaOH.

měření	1	2	3	4	5	6	7	$\bar{\theta}$ [°]
úhel [°]	64,78	72,69	78,09	72,48	77,46	77,89	75,79	74,68
měření	8	9	10	11	12	13	14	
úhel [°]	71,11	75,67	74,52	72,30	80,90	74,81	76,96	

Na následujících obrázcích lze vidět, jak vypadá nanesená kapka vody na povrch upravený pouze s použitím detergentu a roztoku NaOH.





Obrázek 4.1: Ukázky kontaktních úhlů - NaOH.

4.2.2 RIE předúprava 30 vteřin

Kromě úpravy, kterou byl očištěn vzorek předešlý, bylo využito i leptání reaktivními ionty s využitím plazmatu po dobu 30 vteřin. Naměřené kontaktní úhly jsou uvedeny v následující tabulce, v níž je uvedeno celkem 18 hodnot změřených kontaktních úhlů včetně průměrné (\emptyset) hodnoty.

Tabulka 4-2: Změřené kontaktní úhly po úpravě povrchu RIE předúpravou 30 vteřin.

měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	\emptyset [°]
úhel [°]	47,11	46,54	48,69	45,78	46,21	47,43	51,48	43,39	45,73	46,76
měření	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
úhel [°]	46,28	46,92	48,33	45,50	44,31	46,65	46,60	45,11	49,69	

Na následujících obrázcích lze vidět ukázky naměřených kontaktních úhlů na povrchu upraveném taktéž pomocí RIE po dobu 30 vteřin.





Obrázek 4.2: Ukázky kontaktních úhlů – RIE předúprava 30 vteřin.

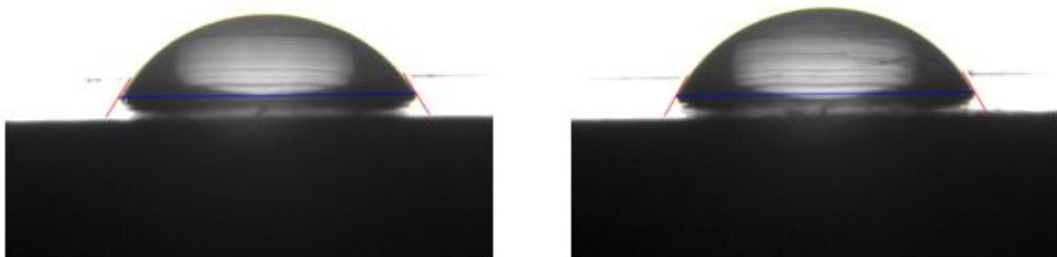
4.2.3 RIE předúprava 15 minut

Následující tabulka shrnuje výsledky získané stejným způsobem přípravy povrchu jako předešlá metoda s tím rozdílem, že působení plazmatu bylo prodlouženo na 15 minut. Tabulka obsahuje celkem 18 naměřených hodnot kontaktních úhlů včetně průměrné ($\bar{\theta}$) hodnoty.

Tabulka 4-3: Změřené kontaktní úhly po úpravě povrchu RIE předúpravou 15 minut.

měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\bar{\theta}$ [°]
úhel [°]	58,27	57,60	60,20	62,01	57,15	59,27	54,59	60,75	57,93	59,25
měření	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
úhel [°]	58,40	61,59	57,20	57,31	58,89	59,71	62,58	60,34	62,70	

Následující obrázky získaných snímků kontaktních úhlů ukazují ukázkou smáčivosti povrchu po této úpravě.





Obrázek 4.3: Ukázky kontaktních úhlů – RIE předúprava 15 minut.

Ze získaných snímků lze vidět, že kontaktní úhel po úpravě s využitím plazmatu RIE (30 vteřin i 15 minut) je mnohem menší než po pouhé úpravě s využitím detergentu a roztoku NaOH. Povrch po takto provedené úpravě smáčí více. Menšího úhlu v porovnání leptání plazmatem bylo dosaženo po úpravě, která trvala 30 vteřin. Při delší době vystavení plazmatu může ve vnitřní struktuře plastu docházet ke vzájemnému síťování plazmatem rozbitých vazeb.

4.2.4 H₂SO₄ leptání (55 °C, 10 minut)

Ze získaných výsledků po měření kontaktního úhlu je patrné, že čištění povrchu touto metodou příliš smáčivý povrch neposkytuje. Bylo naměřeno celkem 18 hodnot. V tabulce je také uvedena průměrná (Ø) hodnota kontaktního úhlu.

Tabulka 4-4: Změřené kontaktní úhly po úpravě povrchu H₂SO₄ leptáním.

měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ø [°]
úhel [°]	71,92	75,09	77,51	68,79	74,25	75,46	75,19	74,78	74,44	74,12
měření	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
úhel [°]	70,81	72,20	72,50	75,91	74,13	73,94	76,26	75,98	75,05	

Z výsledků je patrné, že touto úpravou povrchu bylo docíleno přibližně podobné smáčivosti jako při úpravě s využitím detergentu a roztoku NaOH. Na následujících obrázcích jsou zachyceny ukázky změřených kontaktních úhlů.





Obrázek 4.4: Ukázky kontaktních úhlů - H₂SO₄ leptání.

Z hlediska vyhodnocení nejlepší metody, kterou lze připravit co nejvíce smáčivý povrch dle získaných výsledků měření kontaktních úhlů, se jeví využití leptání reaktivními ionty (RIE) po dobu 30 vteřin.

4.2.5 Rozestírací koeficient

Společně s měřením kontaktních úhlů byly získány i hodnoty rozestíracího koeficientu. Rozestírací koeficient S představuje hodnotu, která určuje rozestření kapaliny na pevném povrchu. Jestliže se jedná o hodnotu kladnou, dojde na pevném povrchu k rozestření kapaliny. Pokud je však hodnota záporná, dochází na povrchu materiálu ke tvorbě kapek. Jelikož voda, která byla použita pro měření rozestíracího koeficientu, má vysokou kohezní energii, na povrchích organických látek vytváří kapky – nerozestírá se [44].

$\bar{\theta}$ reprezentuje symbol průměr.

Tabulka 4-5: Rozestírací koeficienty – detergent a roztok NaOH.

měření	1	2	3	4	5	6	7	$\bar{\theta}$ [mN/m]
S [mN/m]	-41,78	-51,14	-57,78	-50,88	-56,99	-57,53	-54,93	-53,61
měření	8	9	10	11	12	13	14	
S [mN/m]	-49,24	-54,78	-53,37	-50,66	-61,28	-53,72	-56,38	

Tabulka 4-6: Rozestírací koeficienty – RIE předúprava 30 vteřin.

měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\bar{\theta}$ [mN/m]
S [mN/m]	-23,25	-22,72	-24,74	-22,03	-22,42	-23,56	-27,46	-19,90	-21,98	-22,96
měření	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
S [mN/m]	-22,48	-23,07	-24,40	-21,78	-20,71	-22,83	-22,78	-21,42	-25,71	

Tabulka 4-7: Rozestírací koeficienty – RIE předúprava 15 minut.

měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\bar{\theta}$ [mN/m]
S [mN/m]	-34,52	-33,79	-36,62	-38,63	-33,31	-35,60	-30,62	-37,23	-34,14	-35,60
měření	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
S [mN/m]	-34,66	-38,16	-33,37	-33,48	-35,19	-36,08	-39,27	-36,77	-39,41	

Tabulka 4-8: Rozestírací koeficienty – H₂SO₄ leptání.

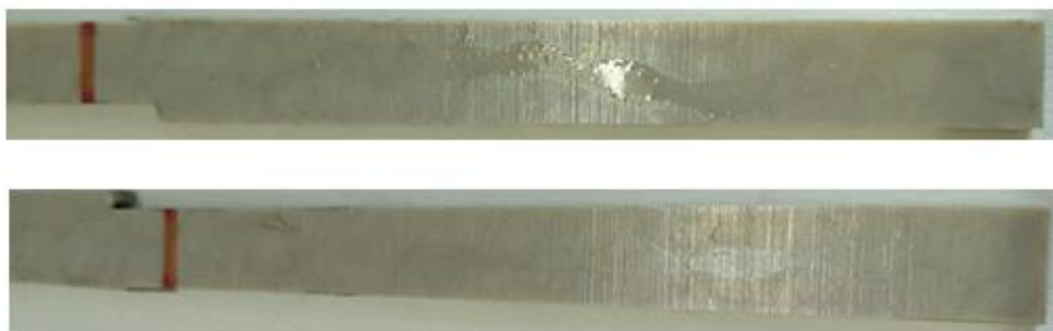
měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ø [mN/m]
S [mN/m]	-50,21	-54,06	-57,06	-46,46	-53,04	-54,52	-54,19	-53,68	-53,28	-52,90
měření	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
S [mN/m]	-48,88	-50,55	-50,90	-52,90	-55,07	-52,66	-55,51	-55,17	-54,02	

Ze získaných hodnot lze potvrdit, že voda se po povrchu PEEK opravdu nerozestírá. Avšak při pohledu na získané výsledky rozestíracího koeficientu pro konkrétní úpravy povrchu lze říci, že s rozdílnou úpravou povrchu se mění hodnota koeficientu – stoupá ke kladnějším hodnotám po úpravě RIE. Z tohoto lze usoudit, že plazmatická úprava povrchu způsobuje jeho větší smáčivost vůči kapalinám.

4.3 Chemické niklování a následné elektrochemické mědění PEEK polymeru

4.3.1 Vliv aktivátoru s chloridem cínatým

Na následujících obrázcích je vidět, jak nanosená vrstva vypadala po nanesení a po zaschnutí. Došlo k soustředění senzitivizéru do středu proužku, k čemuž by dojít nemělo (z výsledků měření kontaktního úhlu je možné odvodit, že povrch nebyl pro senzitivizér příliš smáčivý).



Obrázek 4.5: Nanosená vrstva senzitivizéru (nahore) a po jeho uschnutí (dole).

Po vložení do niklovací lázně však k žádné chemické reakci nedošlo (během reakce dochází v závislosti na teplotě roztoku k tvorbě bublinek), a proto na povrch žádná vrstva niklu nanosená nebyla.



Obrázek 4.6: Vrstva senzitizeru v niklovacím roztoku, žádná chemická reakce.

4.3.2 Vliv aktivátoru s iontovým palladiem

Plazmatická úprava (RIE) – 30 vteřin, 15 minut

Z následujících obrázků je patrné, že tento způsob aktivace nebyl vyhovující. Na plazmatem upravený povrch byl po přenesení proužku v exsikátoru nanesen iontový palladiový aktivátor ($\text{Pd}^{2+} + \text{HCl}$). Po jeho zaschnutí byl použit roztok niklu o teplotě 30 °C. Jím byl proužek poléván, aby docházelo k výměně roztoku na proužku (aplikace se provádí tímto způsobem, nikoli ponořením do roztoku). Reakce nanášení niklu byla patrnější než u způsobu níže, avšak nevyhovující. Obrázek 4.7 ukazuje nanesenou vrstvu roztoku niklu na takto upravený proužek. Objevují se na něm malé stopy usazeného niklu. Další obrázek ukazuje povrch po smytí niklovací lázně. Po neúspěšných pokusech s iontovým palladiovým aktivátorem bylo přistoupeno k variantě, že byly namíchány 2 koncentrovanější roztoky iontového palladia – 3x a 6x koncentrovanější varianta, než byla původní doporučená koncentrace. Rovněž byla prodloužena doba leptání v plazmatu (15 minut). Aktivátor byl nanesen ihned po vyjmutí z procesní komory přístroje *PlasmaPro80*, avšak ani tento způsob nevedl k uspokojivým výsledkům.



Obrázek 4.7: Povrch upravený leptáním reaktivními ionty RIE 30 vteřin, nanesený iontový aktivátor a niklovací roztok.



Obrázek 4.8: Detail na omytou vrstvu po roztoku niklu.

Na obrázku níže je ukázka nanášení roztoku niklu na povrch s iontovým palladiovým aktivátorem bez předchozí úpravy leptáním reaktivními ionty. Obrázek pod ním s použitým koncentrovanějším roztokem (6x) iontového palladiového

aktivátoru nanesený ihned po vyjmutí z procesní komory *PlasmaPro80*. Jeho přítomnost na vzorku lze určit i pohledem. Palladium barví hnědo-oranžově.



Obrázek 4.9: Iontový palladiový aktivátor nanesený na povrch neupravený plazmatem a na něj nanesený roztok niklu – bez výsledku.



Obrázek 4.10: Koncentrovanější roztok iontového palladiového aktivátoru, nanesená vrstva roztoku niklu.

50% H₂SO₄, plazmatická úprava (RIE) – 30 vteřin, 15 minut

Jednou z úprav, která měla vést ke zlepšení smáčivosti povrchu proužku PEEK byla úprava v 50% kyselině sírové zahřáté na 55 °C. V ní byl vzorek ponořen po dobu 10 minut. Po úpravě povrchu kyselinou byla použita plazmatická úprava leptáním reaktivními ionty s využitím amoniaku (NH₃). Prvotní pokus plazmatickou úpravou byl proveden s dobou trvání 30 vteřin. Z následujících obrázků je však patrné, že úprava tímto způsobem nebyla vyhovující.

Na obrázku lze vidět proužek PEEK upravený popsáním způsobem, který byl po vyjmutí z procesní komory přístroje *PlasmaPro80* přesunut do exsikátoru. Z něj byl odsát vzduch (vzniklo vakuum) a přenesen do další laboratoře. Poté byl vyjmut z přenosného zařízení a na jeho povrch byl nanesen iontový palladiový aktivátor (Pd²⁺+HCl). Po jeho zaschnutí byl na tuto vrstvu nanesen roztok niklu o teplotě 30 °C, kterým byl proužek pravidelně poléván. Na proužku je možné pozorovat nepatrné tmavé stopy, které představují nanesený nikl, avšak tento výsledek není uspokojivý. Proto tato úprava nebyla označena za vhodnou, jelikož další krok – galvanizaci – nebylo možné nijak provést (měď se nanáší pouze na vrstvu s niklem).



Obrázek 4.11: Povrch upravený 50% H₂SO₄, leptání reaktivními ionty RIE 30 vteřin, nanesený iontový aktivátor a niklovací roztok.



Obrázek 4.12: Detail na omytou vrstvu po roztoku niklu.

Přesto však byl způsob čištění povrchu kyselinou sírovou proveden ještě jednou, a to s delší dobou trvání pobytu vzorku v plazmatu (15 minut) pro ověření,

zda delší doba nezpůsobí lepší výsledek úpravy povrchu a taktéž s koncentrovanější verzí roztoku iontového palladiového aktivátoru. Avšak taktéž bez výsledku. Během pozorování bylo zjištěno, že čím déle se niklovací roztok nachází na povrchu PEEK, postupně dochází k vytrácení nanesené vrstvy niklu.

4.3.3 Vliv aktivátoru s obsahem PVA pojidla a palladiovou solí

Po roztažení aktivátoru plastovým pravítkem byla utvořena souvislá vrstva, která je k vidění na obrázku níže. Bílá místa nemají žádný význam, jedná se o odraz světla, jelikož bylo foceno u okna. Druhý obrázek ukazuje uschnutou vrstvu aktivátoru.



Obrázek 4.13: Roztažený aktivátor povrchu pomocí pravítka (nahore) a uschnutý aktivátor na povrchu PEEK (dole).

4.3.3.1 Vliv koncentrace PVA + Pd soli na pokovování

Ze získaných výsledků měření kontaktního úhlu lze odvodit, která úprava povrchu PEEK se jevila jako nejlepší vzhledem ke smáčivosti povrchu. Během nanášení palladiového aktivátoru však tento rozdíl tak znatelný nebyl. Při jakékoliv úpravě bylo jeho snahou soustředit se ve středu proužku. Bylo vytvořeno několik rozdílných verzí aktivátoru lišících se v koncentracích daných složek. 5% zásobní roztok byl zředěn na zásobní 1%. I tato koncentrace PVA byla dále zředěna na 0,5% koncentraci, toto ředění však již bylo příliš velké, žádná reakce v niklovacím roztoku nebyla pozorována. Z tohoto důvodu se dále pracovalo s 1% PVA, jehož koncentrace byla dostačující (nelepivá vrstva s vyhovující rychlostí schnutí).

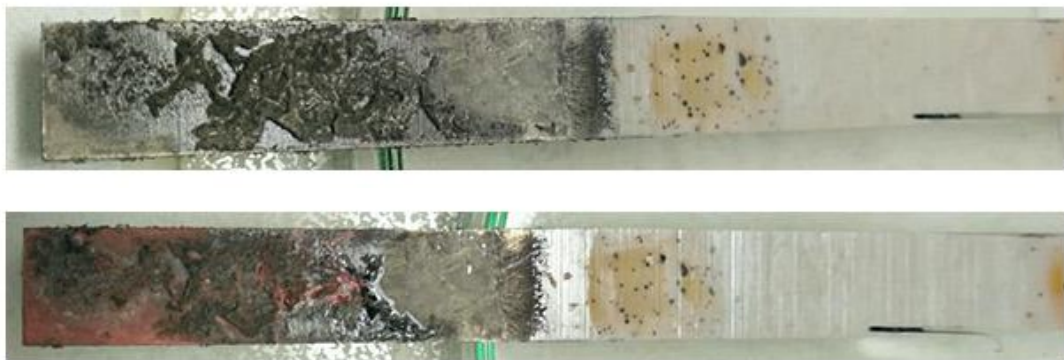
Zaschnuté vrstvy aktivátoru na povrchu PEEK proužku – lze si všimnout tmavých fleků. Na třetím obrázku lze vidět, že aktivátoru bylo nanášeno příliš, a tak nevznikla požadovaná tenká vrstva.





Obrázek 4.14: Zaschnutá vrstva aktivátoru, lze vidět hnědé zbarvení, které poukazuje na jeho přítomnost (nahore); příliš malé množství palladiové soli v roztoku aktivátoru (ve středu); vrstva aktivátoru ve středu proužku (dole).

Kromě úpravy koncentrace PVA byla pozornost soustředěna také na obsah palladiové soli, jehož koncentrace v původním roztoku byla také 5%. Vzhledem ke zředění roztoku PVA na 1% byl obsah palladiové soli snížen také na 1% a dále na 0,5% a 0,25%, přičemž po nanesení a zaschnutí bylo provedeno chemické niklování. Jeho výsledkem bylo, že takto snížené koncentrace obsahu palladiové soli nevedou k uspokojující reakci a nanesení niklu na povrch proužku PEEK. Proto byla ponechána koncentrace 5%. Během jednoho pokusu bylo také použito větší množství palladiové soli ($1\text{ ml } 5\% \text{ PVA} + 0,05\text{ g } 50\% \text{ Pd sůl} + 1\text{ ml } 1\% \text{ H}_3\text{BO}_3$), které naopak vedlo ke tvorbě „cucků“ na povrchu proužku PEEK, což lze vidět na obrázku níže. Pro tento pokus byla niklovací lázeň zahřáta na 60 °C. Při této teplotě bylo možné pozorovat bouřlivější průběh reakce a rychlejší projev niklování. Byla také provedena galvanizace trvající 45 minut s nastavením proudové hustoty 4 A/dm², jelikož plocha byla 5 cm².



Obrázek 4.15: 60 °C niklovací roztok (nahore), výsledek zkušební galvanizace (dole).

V následující tabulce jsou uvedeny aktivátory různých koncentrací jednotlivých složek roztoku a zhodnocení OK/NOK, zda koncentrace složek po zředění vyhovovala, či nikoliv. Nejčastějším důvodem zamítnutí konkrétní koncentrace byl fakt, že došlo k příliš slabé či dokonce žádné reakci v niklovacím roztoku. Buďto byla koncentrace snížena na příliš malou hodnotu, nebo naopak byla koncentrace dané složky příliš vysoká. Obojí vedlo k nevyhovujícím výsledkům

(lepkavý povrch při vysoké koncentraci PVA či tvorba cucky při vysoké koncentraci palladiové soli, žádná reakce). Konkrétní varianty aktivátoru s výsledky niklování jsou rozepsány dále v následujících kapitolách. Všechny uvedené verze aktivátoru byly použity při výchozí teplotě 30 °C. Pokud je teplota roztoku rovna 30 °C, tvorba bublinek není tak masivní, jako při teplotě 60 °C. Největší tvorba bublinek se vyskytuje u 80 °C roztoku niklu. S rostoucí teplotou roztoku také chemická reakce probíhá bouřlivěji a rychleji, s tím souvisí i úprava časů, po které se vzorek v roztoku má nacházet. Například u 30 °C roztoku reakci lze nechat probíhat po dobu 10 minut, u teplejšího roztoku např. 80 °C stačí pouhá minuta. Při vyšší teplotě došlo k vytvoření na pohled mnohem lepší vrstvy (viz dále), která byla souvislejší než u použití 30 °C roztoku s niklem.

Tabulka 4-9: Zhodnocení OK/NOK koncentrací jednotlivých složek roztoku.

	1	2	3	4	5	6
PVA [%]	5,0	1,0	1,0	0,5	0,5	1,0
Pd sůl [%]	5,0	1,0	0,5	0,25	5	5,0
H₃BO₃ [%]	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	1,0
OK/NOK	NOK	NOK	NOK	NOK	NOK	OK

Aktivátor 5% PVA, 5% Pd sůl a 1% H₃BO₃

První sloupec tabulky výše představuje původní koncentraci aktivátoru – obsahujícího PVA s nízkou molekulovou hmotností (PVA, který však nebyl použit u PES). Jak již bylo uvedeno, při jeho použití docházelo k jeho lepení se na plastové pravítko, kterým byl aktivátor potahován po povrchu PEEK. Toto znesnadňovalo manipulaci a také během tuhnutí docházelo ke tvorbě tmavých flíčků. Po zaschnutí vrstvy bylo provedeno ozáření UV světlem po dobu 5 minut a poté ponoření do niklovacího roztoku o teplotě 30 °C. Došlo k chemické reakci nanesení vrstvy niklu na povrch PEEK, avšak PVA vrstva byla stále lepivá, z čehož lze usoudit, že 5% koncentrace PVA byla zřejmě příliš vysoká. Výsledek následné galvanizace (pro vyzkoušení, zda funguje), která probíhala po dobu 15 minut (zastavena z důvodu neprobíhající reakce), nebyl vyhovující. Jak lze vidět z obrázků, galvanizace téměř neproběhla (nepatrné oranžové místo představuje nanesení mědi na vrstvu niklu). Plocha vzorku byla vypočítána na 9 cm², což odpovídá proudové hustotě 3,3 A/dm².



Obrázek 4.16: 5% PVA, 5% Pd a 1% H₃BO₃.



Obrázek 4.17: Výsledek niklování 30 °C 10 minut.



Obrázek 4.18: Výsledná galvanizace (nevyhovující).

Další obrázek představuje nanesený aktivátor, jeho osvětlení UV světlem po dobu 1 minuty. Na rozdíl od výsledku získaného výše, se na tento vzorek naopak nanaslo příliš malé množství niklu. Tento fakt může být způsoben příliš tenkou vrstvou, i když po zaschnutí bylo vidět, že aktivátor nanesen byl. Během schnutí nejspíše došlo k tomu, že se aktivátor soustředil do určitých míst (fleky), a tak se utvořila prázdná místa na PEEK. Během niklování tak nedošlo k nanesení niklu po celém povrchu. Možným důvodem – který je popsán dále, může být i teplota pracovního roztoku, která mohla být příliš nízká, a tak nedošlo k vhodné reakci mezi vrstvou aktivátoru a lázně. Na takovéto vrstvě niklu nelze provést galvanizaci.



Obrázek 4.19: Nanesená vrstva aktivátoru a vrstva niklu po 10 minutách v 30 °C lázni.

Aktivátor 1% PVA, 1% Pd sůl a 1% H₃BO₃

V roztoku aktivátoru se nacházelo příliš malé množství palladiové soli, a proto po ponoření do niklovací lázně o teplotě 30 °C nedošlo k nanesení niklu na povrch PEEK.

Aktivátor 1% PVA, 0,5% Pd sůl a 1% H₃BO₃

Příliš malá koncentrace palladiové soli způsobila proběhnutí reakce po ponoření do niklovací lázně o teplotě 30 °C pouze na „kapkách“ zbylých po uschnutí vrstvy aktivátoru, z tohoto důvodu bylo od aktivátoru tohoto složení upuštěno.

Aktivátor 0,5% PVA, 0,25% Pd sůl a 0,5% H₃BO₃

Aktivátor tohoto složení naopak obsahoval velmi malé množství všech složek, PVA (který pracuje na principu „lepidla“), palladiové soli i kyseliny borité (síťování). Jednalo se o téměř vodný roztok (bez výrazného zbarvení, které je při vyhovující koncentraci palladiové soli do oranžovo hnědé barvy), a proto nedošlo k významné reakci po ponoření do niklovací lázně o teplotě 30 °C ani po uběhnutí 10 minut. Byl zaznamenán pouze nepatrný rozsah depozice.



Obrázek 4.20: Příliš malá koncentrace složek v aktivátoru.

Aktivátor 0,5% PVA, 5% Pd sůl a 0,5% H₃BO₃

Aktivátor s tímto složením byl ozkoušen na dvou vzorcích, přičemž jedna nanosená vrstva byla ozářena UV světlem po dobu 5 minut. Po vložení do niklovací lázně o teplotě 30 °C nebyl pozorován žádný rozdíl mezi osvětlenou a neosvětlenou vrstvou UV světlem a stejně tak nedošlo k žádné reakci v lázni. Na vzorek nebyla nanášena ani nepatrná vrstva niklu. Důvodem může být nedostatečná koncentrace PVA, který aktivátor na povrchu udržuje tím, že se „nalepí“, což se projevilo i u ostatních roztoků s touto koncentrací. Také malá koncentrace kyseliny borité nezpůsobila potřebné zesíťování.

Nevyhovující koncentrace roztoků byly spolu se vzorky ponechány po dobu 10 minut v niklovací lázni pro ověření, že skutečně k reakci nedochází, nebo naopak byly ponechány pro dodržení postupu niklování.

Aktivátor 1% PVA, 5% Pd sůl a 1% H₃BO₃

Aktivátor tohoto složení je záměrně uveden až na konci výčtu verzí aktivátoru, jelikož s tímto konkrétním složením byly prováděny všechny další pokusy. S povrchem očištěným detergentem a NaOH roztokem i všemi dalšími povrchovými úpravami (uvedeno dále). Na obrázku lze vidět rozdíl nanesené vrstvy aktivátoru o koncentraci 5% PVA, 5% Pd sůl a 1% H₃BO₃ a 1% PVA, 5% Pd sůl a 1% H₃BO₃. Vlevo na obrázku je vidět, že vrstva je hutnější, což větší koncentrací PVA odpovídá, naopak menší koncentrace PVA (vpravo) je vodnatější, poskytuje lepší manipulaci a netvoří lepivou vrstvu po vložení do niklovací lázně jako koncentrace vyšší (5%). Bílá místa představují odraz světla (foceno u okna na denním světle).



Obrázek 4.21: Rozdíl mezi nanesenou vrstvou aktivátoru 5% PVA (vlevo) a 1% PVA (vpravo).

Kromě klasického způsobu, kdy byl vzorek ponořen do niklovací lázně, bylo pro informaci odzkoušeno, jak reakce probíhá, pokud je vzorek tímto roztokem pouze politý a zároveň nedochází k uschnutí aktivátoru (zůstává mokrá), průběh lze vidět na obrázku níže. Na prvním obrázku lze pozorovat malé bublinky představující chemickou reakci.



Obrázek 4.22: Roztok niklu 30 °C nanesený na ležící proužek PEEK.

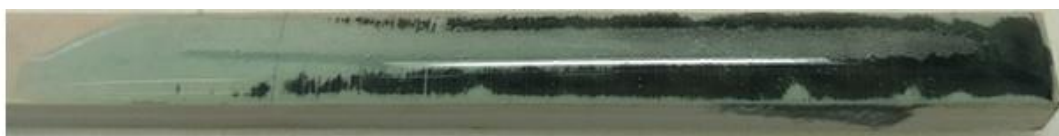


Obrázek 4.23: Omytý povrch, stopy po niklování.

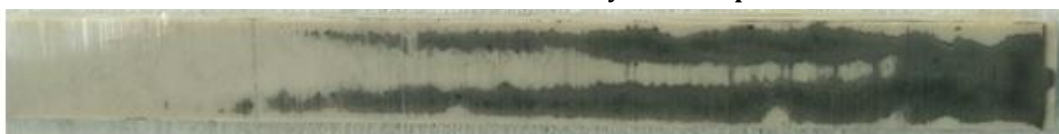
4.3.3.2 Vliv teploty niklovací lázně

60 °C niklovací roztok

Ukázky vzorků použitých v této kapitole byly stejně jako předchozí ošetřeny čištěním detergentem a koupáním v roztoku NaOH po dobu 10 minut, který byl zahřátý na teplotu 60 °C. Pracovalo se již pouze s aktivátorem 1% PVA, 5% Pd sůl a 1% H_3BO_3 , jelikož s ním bylo dosaženo nejlepších výsledků. Proto se práce soustřeďuje již jen na aktivátor tohoto složení. Ukázka roztoku niklu na ležícím proužku PEEK pro odzkoušení rozdílu v nanesení mezi 30 °C a 60 °C roztokem na neuschnutý aktivátor. Na obrázku je vidět, že ve srovnání s 30 °C roztokem (Obrázek 4.22) tato reakce nebyla příliš úspěšná, nedošlo k přetvoření vrstvy niklu do stříbrné podoby, zůstala černá vrstva.

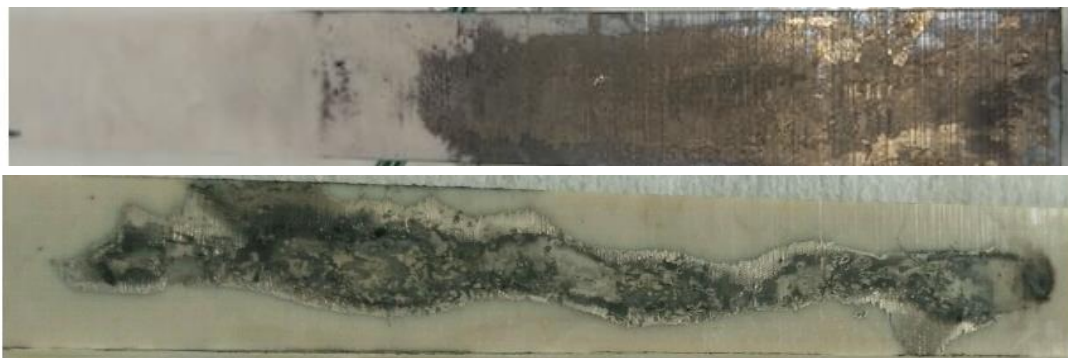


Obrázek 4.24: Roztok niklu nanesený na ležící proužek PEEK.



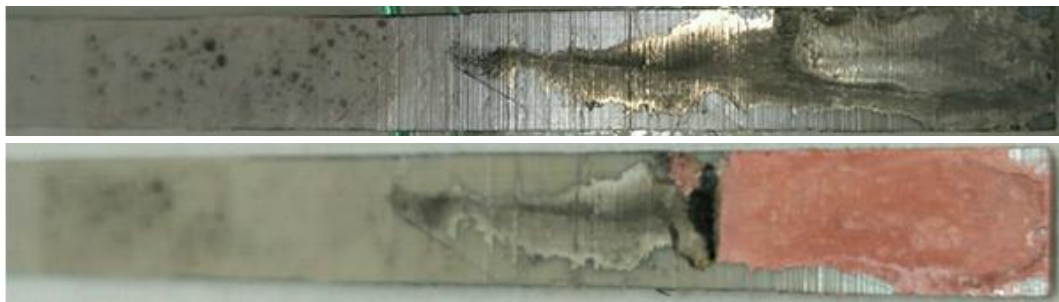
Obrázek 4.25: Omytý povrch, stopy po niklování.

Jelikož 30 °C roztok niklu neprojevoval významnou chemickou reakci nanášení niklu na povrch proužku PEEK, bylo odzkoušeno, jak vzorek reaguje při vyšší teplotě, konkrétně při 60 °C. Po vložení vzorku do lázně bylo ihned viditelné, že povrch černá. Objevovaly se bublinky, které mohly být nápomocné při průběhu reakce. Oproti 30 °C roztoku byl povrch vytvořen za kratší dobu než původních 10 minut, proto byl pobyt vzorku posléze zkrácen na 5 minut. Na obrázku lze vidět rozdílnou strukturu nanesené vrstvy niklu ve srovnání s použitím stejného aktivátoru při různých teplotách roztoku niklu.



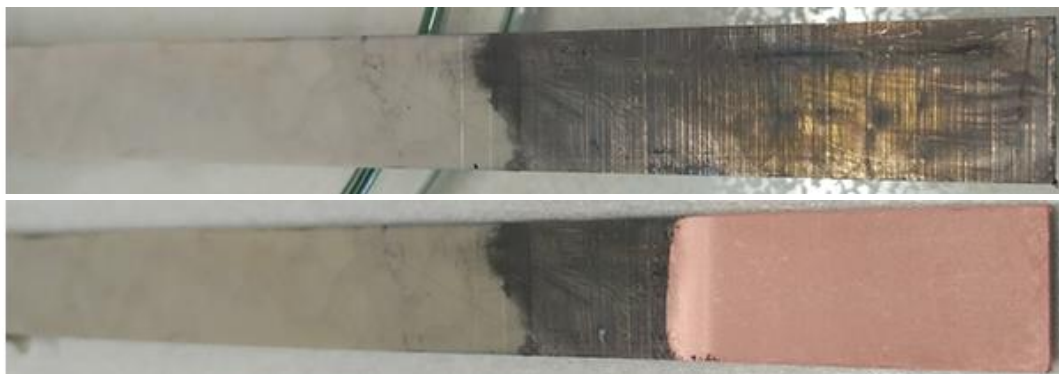
Obrázek 4.26: Nahoře 60 °C roztok niklu, dole 30 °C.

Vzorek na obrázku níže byl podroben galvanizaci trvající 55 minut, přičemž kvůli malé ploše niklu, která se na vzorku nacházela (3 cm²), byla hodnota hustoty proudu 3,3 A/dm². Nanesení mědi není úplně dokonalé, vrstva není souvislá, což je způsobeno tvarem vrstvy pod mědí (nikl), ale na dalších obrázcích je již vidět zlepšení související s lepším nanesením aktivátoru, dále niklu a nakonec mědi.



Obrázek 4.27: Galvanizace 55 minut, 3,3 A/dm².

Další ukázka zobrazuje vzorek s nanesenou vrstvou niklu a následnou galvanizaci trvající 1 hodinu a 15 minut při hustotě proudu 3,6 A/dm² (nutno započítat i zadní část vzorku, popřípadě kraje, pokud se na ní nachází nanesená vrstva niklu). Vzhledem k větší ploše niklu mohla být pravděpodobně hodnota proudu nastavena na vyšší, ale dle výsledku je vidět, že vrstva je souvislá. Tento fakt je nejspíše způsoben tím, že do niklovací lázně byl ponořen vzorek s mokrou vrstvou aktivátoru (nebyl ponechán volnému schnutí). Je vidět, že vytvořená vrstva je po celém povrchu, nedošlo k jejímu stahování do středu jako při schnutí. Tato varianta byla tedy do zkoušení zařazena taktéž.



Obrázek 4.28: Vrstva niklu a následná galvanizace 1 hodina 15 minut, 3,6 A/dm².

80 °C niklovací roztok

Aktivátor nebyl ponechán schnutí a ihned byl ponořen do roztoku niklu o teplotě 80 °C, kde byl vzorek niklován jednu minutu. Po niklování byla provedena galvanizace trvajících vždy 1 hodinu a 15 minut. První vzorek byl vystaven proudu 4,6 A/dm² odpovídající ploše 6,4 cm². Na obrázku je vidět zalepení teflonovou páskou, aby nedocházelo k nanášení mědi i mimo vrchní vrstvu, přesto jde vidět, že byla měď nanesena i pod pásku (ne však přes hranu).



Obrázek 4.29: Proužek zalepený teflonovou páskou.



Obrázek 4.30: Výsledek galvanizace 1 hodina 15 minut, 4,6 A/dm².

Nanesená vrstva niklu a výsledek galvanizace 1 hodina 15 minut při hustotě proudu 4,7 A/dm². Velikost plochy byla 6,3 cm². V tomto případě nejspíše nebylo dostatečně promícháváno s roztokem síranu měďnatého, a proto nebyla měď nanesena až na konec vzorku. Pro ověření byla změřena vodivost vrstvy. Bylo potvrzeno, že se nejedná o nevodivou část – tedy galvanizace by měla proběhnout.



Obrázek 4.31: Výsledek niklování 80 °C, 1 minuta.



Obrázek 4.32: Galvanizace 1 hodinu 15 minut, 4,7 A/dm².

Situace se opakovala i u následujícího vzorku, příčina není přesně známa, ale může se jednat o nedostatečné promíchávání nebo nedostatečnou koncentraci síranu měďnatého v roztoku. Galvanizace trvala 1 hodinu 15 minut při nastavení hustoty proudu 5 A/dm².



Obrázek 4.33: Výsledek niklování 80 °C, 1 minuta.



Obrázek 4.34: Galvanizace 1 hodina 15 minut, 5 A/dm².

Další obrázek niklování a následné galvanizace při hustotě proudu 5 A/dm² a se zvýšenou koncentrací síranu měďnatého, aby se zabránilo opakování se situace výše uvedených výsledků. Zároveň byla zvýšena rychlost míchání, aby se promíchávaly také ionty blíže povrchu vzorku. Pro usnadnění odloupení nanesené vrstvy mědi byla na povrch PEEK nalepena vodivá páska (teflonová způsobovala smývání vrstev). Její část přetřena aktivátorem a niklována, ale během nanášení vrstvy mědi došlo k jejímu odchlípnutí.



Obrázek 4.35: Nanesená vrstva niklu, 80 °C 1 minuta.



Obrázek 4.36: Galvanizace 1 hodina 15 minut, 5 A/dm².

V následující tabulce je vidět shrnutí použitých metod niklování včetně úpravy povrchu s vyhodnocením OK/NOK. M = mokrá aktivátor, S = suchý aktivátor.

Tabulka 4-10: Shrnutí použitých metod úpravy povrchu a niklování (NaOH).

teplota [°C]	30	60	60	60	80	80
doba [min]	10	5	5	10	0,5	1
aktivátor	S	M	S	S	M	M
OK/NOK	NOK	OK	NOK	NOK	OK	OK

4.3.3.3 Vliv RIE

V této kapitole jsou popsány vzorky upravené leptáním reaktivními ionty v plazmatu, po přenesení v exsikátoru na ně byl aplikován palladiový aktivátor 1% PVA, 5% Pd sůl a 1% H₃BO₃.

60 °C roztok niklu

Po neúspěšných pokusech s iontovým palladiovým aktivátorem byla úprava plazmatem využita pouze pro zlepšení smáčivosti povrchu. Na takto upravený povrch byl poté nanesen palladiový aktivátor. Plazmatické leptání reaktivními ionty probíhalo 15 minut.

Bylo vyzkoušeno ponoření vzorku s aktivátorem, jehož vrstva byla zaschnutá i mokrá, přičemž lepších výsledků bylo dosaženo při ponoření neuschnutého aktivátoru. Bohužel i přes veškeré úpravy povrchu proužku PEEK nebylo dosaženo toho, aby rovnoměrně rozprostřená vrstva během schnutí nevykazovala smršťování se směrem do středu proužku. Proto byla snaha vyzkoušet nanášení niklu na rovnoměrnou vrstvu, která byla pozorována pouze u mokrých vrstev aktivátoru (viz Obrázek 4.28). Vše však muselo být provedeno velice rychle, aby aktivátor během

ponoru neměl čas stéct na konec proužku a zároveň, aby nedošlo k jeho uschnutí, které probíhá poměrně rychle.

Vzorek na prvním obrázku byl nejprve ponořen do lázně o teplotě 60 °C po dobu 5 minut, následně po vyjmutí byl opláchnut a opět vložen do lázně niklu při teplotě 30 °C po dobu 10 minut. Stříbrná lesklá vrstva se později přeměnila na vrstvu matnější. Po vložení do studenější lázně bylo pozorováno nepatrné bublání, po vyjmutí a oplachu však významný rozdíl mezi vrstvami pozorován nebyl.



Obrázek 4.37: Nanesená vrstva niklu na zaschnutý aktivátor při 60 °C, 5 minut.



Obrázek 4.38: Opětovné niklování předchozí vrstvy při 30 °C, 10 minut.

Stejného výsledku bylo dosaženo i při dalším pokusu nejprve ponořit do lázně o teplotě 60 °C po dobu 2,5 minut a následně ponoření do lázně o teplotě 30 °C po dobu 5 minut. Významný rozdíl ve vrstvách pozorován nebyl. 2,5 minut nebylo vyhodnoceno jako dostatečná doba pro průběh niklování, lépe se osvědčila doba delší (5 minut) a použití mokrého aktivátoru.



Obrázek 4.39: Nanesená vrstva niklu na zaschnutý aktivátor při 60 °C, 2,5 minut.



Obrázek 4.40: Opětovné niklování předchozí vrstvy při 30 °C, 5 minut.

Na těchto vzorcích galvanizace provedena nebyla, vrstva není souvislá, a tak není důvod galvanizaci provést. Nebylo by jak změřit adhezi (možnost potrhání vrstvy vlivem nesouvislosti, špatné vyhodnocení testu). Na dalším obrázku je k vidění výsledek niklování s mokrou vrstvou aktivátoru. Je vidět, že vrstva niklu tvoří souvislý povrch, na kterém by po provedení galvanizace měla být vytvořena taktéž souvislá vrstva mědi.



Obrázek 4.41: Mokrý vrstva aktivátoru ponořená do 60 °C lázně.

80 °C roztok niklu

Plazmatické leptání reaktivními ionty probíhalo 15 minut. Další variantou bylo vyzkoušení reakce aktivátoru v niklovacím roztoku při teplotě 80 °C, která

probíhala ještě bouřlivěji než 60 °C lázeň. Bylo vyzkoušeno ponoření vzorků jak s uschnutou vrstvou aktivátoru, tak s mokrou vrstvou. Pro srovnání jsou obě metody na obrázku níže. Vzhledem k teplotě lázně bylo ponoření v niklovacím roztoku sníženo z 5 minut na minutu jednu, která byla dostačující. Při delším niklování se vrstva stávala čím dál víc světlejší, což mohlo znamenat její znehodnocení. Vzniklá vrstva má být stříbrná a lesklá nebo matná, nikoliv tmavě černá či bílá. Vzorek na druhém obrázku (Obrázek 4.43) byl následně podroben galvanizaci po dobu 1 hodiny a 15 minut. Parametry byly nastaveny na hodnotu proudové hustoty 5,2 A/dm², jednalo se o vzorek s plochou 9,5 cm². Výsledek galvanizace vytvořil souvislou vrstvu.



Obrázek 4.42: Nanesená vrstva niklu na zaschnutý aktivátor při 80 °C, 1 minuta.

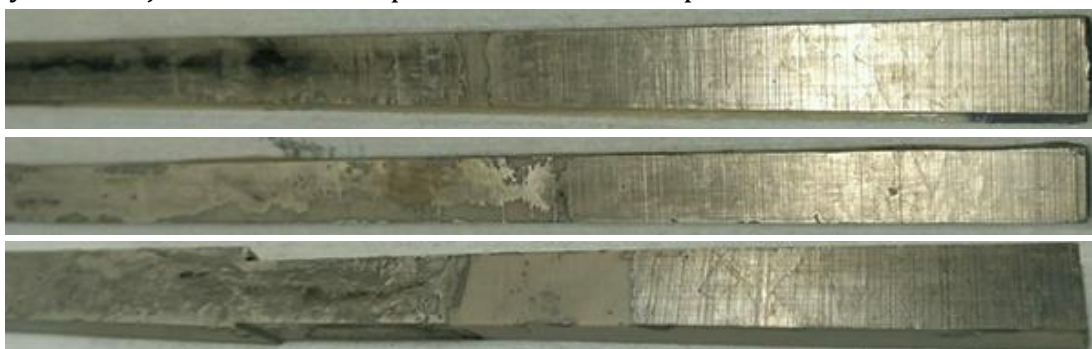


Obrázek 4.43: Nanesená vrstva niklu na zaschnutý aktivátor při 80 °C, 30 vteřin, dole galvanizace.



Obrázek 4.44: Galvanizace 1 hodina 15 minut, 5,2 A/dm².

Na dalším obrázku na vzorcích na stranách vpravo je k vidění nezaschnutá vrstva aktivátoru ponořená do niklovacího roztoku po dobu jedné minuty. Výsledkem je souvislá vrstva po celém naneseném povrchu.



Obrázek 4.45: Niklování při 80 °C po dobu jedné minuty s nezaschnutým aktivátorem.

Tyto vzorky galvanizaci podrobeny nebyly, jelikož pro niklování byla zkoušena pouze malá plocha vzorku.

Na následujících ukázkách jsou zachyceny vzorky upravované pouze NaOH (první dva) ve srovnání se vzorky upravenými také plazmatickým leptáním reaktivními ionty. Vzorky upravené pomocí RIE byly použity s mokřým aktivátorem

a se suchým aktivátorem. Rozdíl mezi nanesenými vrstvami niklu je patrný. Vzorky byly v 80 °C roztoku niklu ponechány po dobu jedné minuty.



Obrázek 4.46: Bez RIE, uschnutá vrstva aktivátoru.



Obrázek 4.47: Bez RIE, mokrá vrstva aktivátoru.



Obrázek 4.48: Úprava RIE, mokrá vrstva aktivátoru.



Obrázek 4.49: Úprava RIE, uschnutá vrstva aktivátoru.

Vzorek na třetím obrázku (Obrázek 4.48) byl podroben galvanizaci po dobu 2 hodin a 30 minut, aby byla nadeponována silnější vrstva. Tloušťka vrstvy po galvanizaci trvajícím 1 hodinu a 15 minut činí 60 mikrometrů, po dvakrát delším čase by tedy měla odpovídat 120 mikrometrům. Hodnota hustoty proudu byla 4,8 A/dm², plocha vzorku vrstvy niklu činila 12,5 cm².



Obrázek 4.50: Galvanizace 2 hodiny a 30 minut, 4,8 A/dm².

Proužek byl oblepen teflonovou páskou, protože během nanášení aktivátoru dochází také k jeho stečení na boky a záda proužku, a tak během niklování dochází k uchytávání niklu i na tato místa. Po provedení galvanizace se měď nanáší na všechna místa pokrytá niklem. Aby bylo možné provést adhezní test (sloupnutí nanesené vrstvy mědi z povrchu, kraje by mohly vrstvu trhat), neměla by měděná vrstva přesahovat přes hrany. Kvůli nedostatečnému zalepení však nanášena byla.

V následující tabulce je vidět shrnutí použitých metod niklování včetně úpravy povrchu s vyhodnocením OK/NOK. M = mokrá aktivátor, S = suchý aktivátor.

Tabulka 4-11: Shrnutí použitých metod úpravy povrchu a niklování (RIE).

teplota [°C]	60	60	60	80	80	80	80
doba [min]	2,5	5	5	0,5	0,5	1	1
RIE [min]	15	15	15	15	15	15	15
aktivátor	S	S	M	S	M	S	M
OK/NOK	NOK	NOK	OK	OK	OK	OK	OK

4.4 Magnetronové (katodové) naprašování niklu na povrch PEEK a následné elektrochemické mědění

Nanesená vrstva niklu splňovala podmínky vzhledu i nanesení, jelikož byla vytvořena souvislá vrstva lesklého vzhledu. Z tohoto důvodu se tak metoda s využitím magnetronu pozdávala jako vhodná. Vyhovující vzhled vrstvy lze vidět na obrázku.



Obrázek 4.51: Vrstva niklu nanesená pomocí katodového naprašování.

Další krok – galvanizace, však prokázal, že tento způsob je nevyhovující z hlediska pevnosti vazby mezi nanesenou vrstvou niklu a samotným povrchem proužku PEEK, která byla velice slabá. Během galvanizace došlo k odloupení části vrstvy niklu. Měď byla posléze nanese na i ze spodní – odloupené strany (pouze však na vrchní části vzorku), jelikož se vodivost vrstvy změnila. Tak došlo k nanesení mědi nacházející se blíže připnutého kontaktu. Z hlediska pevnosti vazby (adheze k povrchu) tedy metoda katodového naprašování v magnetronu vhodná není. Galvanizace probíhala hodinu a 15 minut s proudovou hustotou 5 A/dm², plocha vzorku byla 9,92 cm².



Obrázek 4.52: Galvanizace 1 hodinu a 15 minut, 5 A/dm².



Obrázek 4.53: Odloupená vrstva niklu s nanesenou mědí u elektrického kontaktu.



Obrázek 4.54: Chybějící část vrstvy nacházející se nad míchátkem.

Kromě odloupnuté vrstvy niklu s mědí si lze všimnout také konce proužku, kde došlo následkem rozpuštění vrstvy niklu ke ztrátě elektrického kontaktu. Proto nemohla v této části galvanizace probíhat. Tento jev byl pozorován pouze u tohoto vzorku. Vzorky s klasickým nanášením aktivátoru plastovým pravítkem tento problém s odloupením vrstvy neprojeví, z čehož lze usoudit, že takto nanesená vrstva v magnetronu skutečně pevnou vazbou k povrchu PEEK nevyniká.

Účinky galvanizace postupně docházelo k odleptávání naprášené vrstvy platiny na PEEK anodu, která musela být obnovena. Obnovená vrstva však vykazovala menší trvanlivost a odolnost vůči elektrolytu se síranem měďnatým. Jedná se o úbytek platiny v místě hladiny elektrolytu, čímž dojde k přerušení vodivé vrstvy platiny – takováto anoda má příliš vysoký odpor (300Ω) a s jejím použitím galvanizace neprobíhá adekvátně. Anoda s celistvou vrstvou se vyznačuje odporem 80Ω . Odleptaná platina ve spodní části nepůsobila během galvanizace zásadní problémy. I přes odkrytou vrstvu docházelo k nanesení mědi i na konce proužků PEEK. Platina však nebyla uvolňována do roztoku, k jejímu smývání docházelo při oplachu roztoku síranu měďnatého demi vodou pro zbavení se zbytků elektrolytu.

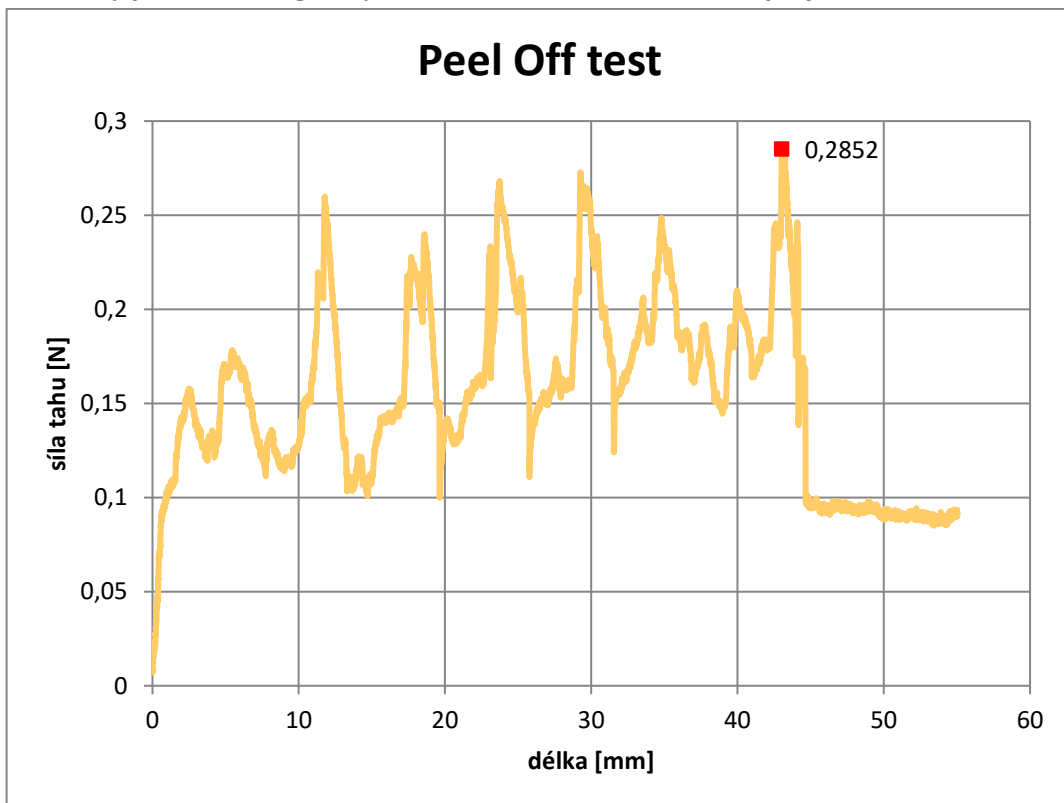


Obrázek 4.55: Anoda s odleptanou vrstvou platiny vlivem ponoření v elektrolytu.

4.5 Adhezní měření

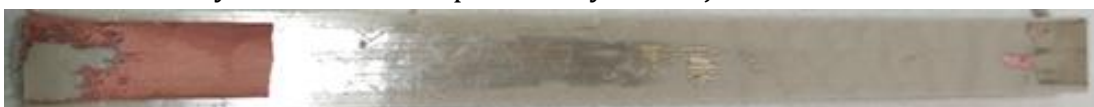
4.5.1 Peel Off adhezní test 90°

Během testování adheze 90° odlupovací zkouškou bylo zjištěno, že přilnavost vrstvy niklu k podkladu nanesené pomocí magnetronového (katodového) naprašování není příliš velká. Tento jev byl pozorován již po skončení galvanizace, během níž došlo k odloupení horní části nanesené vrstvy zřejmě vlivem malé síly přilnutí. Celá vrstva byla odloupena velmi malou tažnou silou čelistí, přičemž během postupování směrem ke konci nanesené vrstvy došlo k jejímu úplnému utržení asi 2 cm před koncem. Nelze jistě určit, zda se jednalo o utržení vlivem velké přilnavosti k povrchu, nebo zda se vrstva nepřetrhla kvůli jiné příčině, jelikož z výsledků lze říci, že povrch s vrstvou takto silnou vazbu spíše nevytvořil. Největší síla tahu byla 0,2852 N (vyznačeno v grafu) a celková délka tažené vrstvy byla 5,5 cm.



Obrázek 4.56: Výsledky *peel off* testu s vyznačenou hodnotou maximální síly tahu vůči vrstvě.

Na obrázcích níže lze vidět, jak vypadal povrch po odloupení vrstvy mědi. Na PEEK proužku jsou vidět zbytky vrstvy niklu, což může svědčit o tom, že na těchto místech mohla být adheze niklu k povrchu vyšší než jeho adheze k měděné vrstvě.



Obrázek 4.57: Zbytky niklu na povrchu PEEK po 90° odlupovací zkoušce.



Obrázek 4.58: Detail na vrstvu niklu.

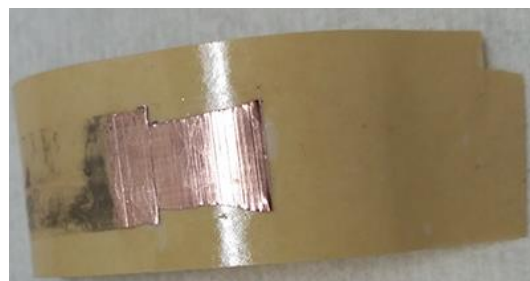
Ve srovnání s povrchovou úpravou RIE (výsledky níže), během níž byly nanесeny skupiny dusíku (dobrá afinita k palladiu), je výsledná síla adheze vrstvy niklu magnetronovým (katodovým) naprašováním velmi malá.

4.5.2 Tape test

Vzhledem k tomu, že chemickým a následných elektrochemickým pokovením nebylo možné odloupnout nanесenou vrstvu niklu a mědi ani za pomoci ostrého nožíku či s využitím pásek, byly dále použity pouze adhezní testy s lepicí páskou.

Ostrým nožíkem vyznačená čtvercová síť na nanесené vrstvě mědi byla přelepena páskou a pomalu strhávána pod úhlem 180°. Na obrázcích níže lze vidět způsob provedení s výsledkem testu.

Aktivátor 1% PVA, 5% Pd sůl a 1% H_3BO_3 nebyl ponechán schnout a ihned byl ponořen do lázně niklovacího roztoku o teplotě 60 °C. V této lázni byl ponechán 5 minut. Následná galvanizace probíhala 1 hodinu a 15 minut s hustotou proudu 3,6 A/dm². Ze získaného výsledku lze říci, že po odloupení zbylo na povrchu přibližně 40 % vrstvy.



Obrázek 4.59: Výsledek *tape testu*, NaOH.

Vzorek upravený leptáním reaktivními ionty (RIE) po dobu 15 minut, mokrá aktivátor, proužek následně ponořen do roztoku niklu o teplotě 80 °C po dobu 1 minuta. Galvanizace 1 hodina 15 minut, hustota proudu 5,2 A/dm². Po sloupení pásky zůstalo téměř celé množství mědi na pokoveném vzorku, což svědčí o velmi dobrém přilnutí nanесené vrstvy k PEEK.



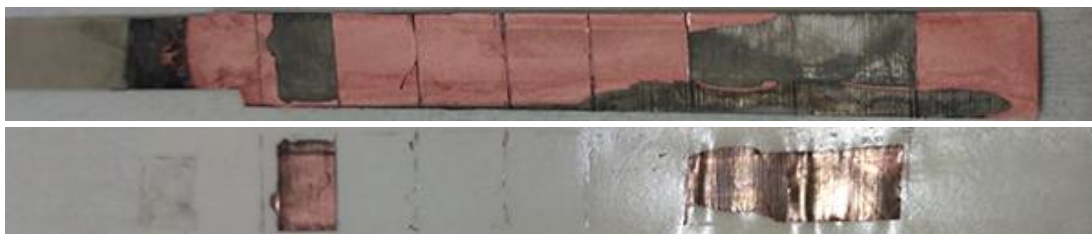
Obrázek 4.60: Výsledek *tape testu*, RIE.

Úprava RIE 15 minut, okamžité ponoření mokré vrstvy aktivátoru do 80 °C roztoku niklu po dobu jedné minuty, galvanizace 2 hodiny 30 minut při hustotě proudu 4,8 A/dm². Po odloupení pásky na ní utkvělo nepatrné množství, což svědčí o velmi dobré přilnavosti naneseného povlaku k povrchu PEEK.



Obrázek 4.61: Výsledek *tape testu*, RIE.

Bez RIE – ponoření nezaschnuté vrstvy aktivátoru do 80 °C roztoku po dobu jedné minuty. Galvanizace 1 hodina 15 minut, hustota proudu byla nastavena na 4,6 A/dm². Strhnutím pásky zůstalo na povrchu PEEK více než poloviční množství nanesené vrstvy (75%).



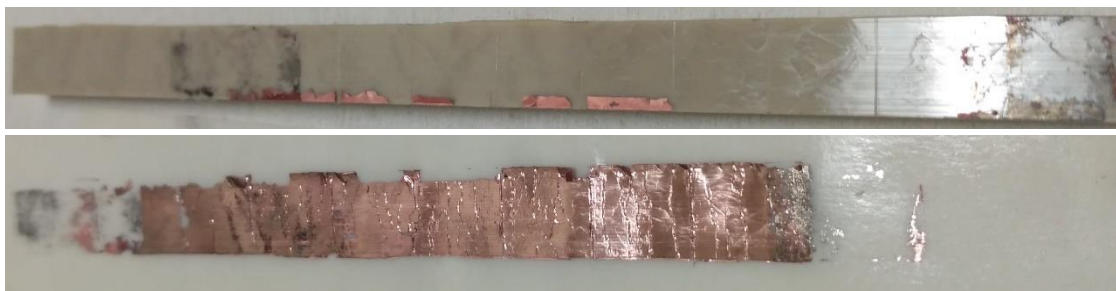
Obrázek 4.62: Výsledek *tape testu*, NaOH.

Bez RIE – ponoření nezaschnuté vrstvy aktivátoru do 80 °C roztoku niklu po dobu jedné minuty. Galvanizace probíhala 1 hodinu 15 minut při hustotě proudu 4,6 A/dm². Na strhuté pásce zůstala většina nanesené vrstvy mědi a niklu, po němž na povrchu PEEK zbyly nepatrné stopy (25%), přičemž ve středu vzorku nezůstaly žádné.



Obrázek 4.63: Výsledek *tape testu*, NaOH.

Bez RIE – ponoření nezaschnuté vrstvy aktivátoru do niklovacího roztoku o teplotě 80 °C po dobu jedné minuty. Následná galvanizace probíhala 1 hodinu a 15 minut, hustota proudu 5 A/dm². Po strhnutí pásky na ní zůstala téměř celá nanesená vrstva mědi a niklu (99%).



Obrázek 4.64: Výsledek *tape* testu, NaOH.

Výsledky *tape* testu (v tabulce níže) je možné shrnout tak, že nejvíce úspěšný test (minimum odloupeného materiálu) byl proveden u povrchů upravených plazmatickým leptáním reaktivními ionty (RIE), jelikož bez RIE docházelo ke strhnutí mnohem větší plochy nanesené vrstvy niklu a mědi než u úpravy s RIE. Úprava RIE pravděpodobně zvyšuje adhezi nanášených vrstev přidanými vazebnými skupinami dusíku pracovního plynu NH₃, které se vyznačují dobrou afinitou k palladiu, které je obsaženo v aktivátoru.

Tabulka 4-12: Shrnutí výsledků *tape* testu.

vzorek	1	2	3	4	5	6
zbylá plocha [%]	40	98	99	75	25	1
RIE	N	A	A	N	N	N

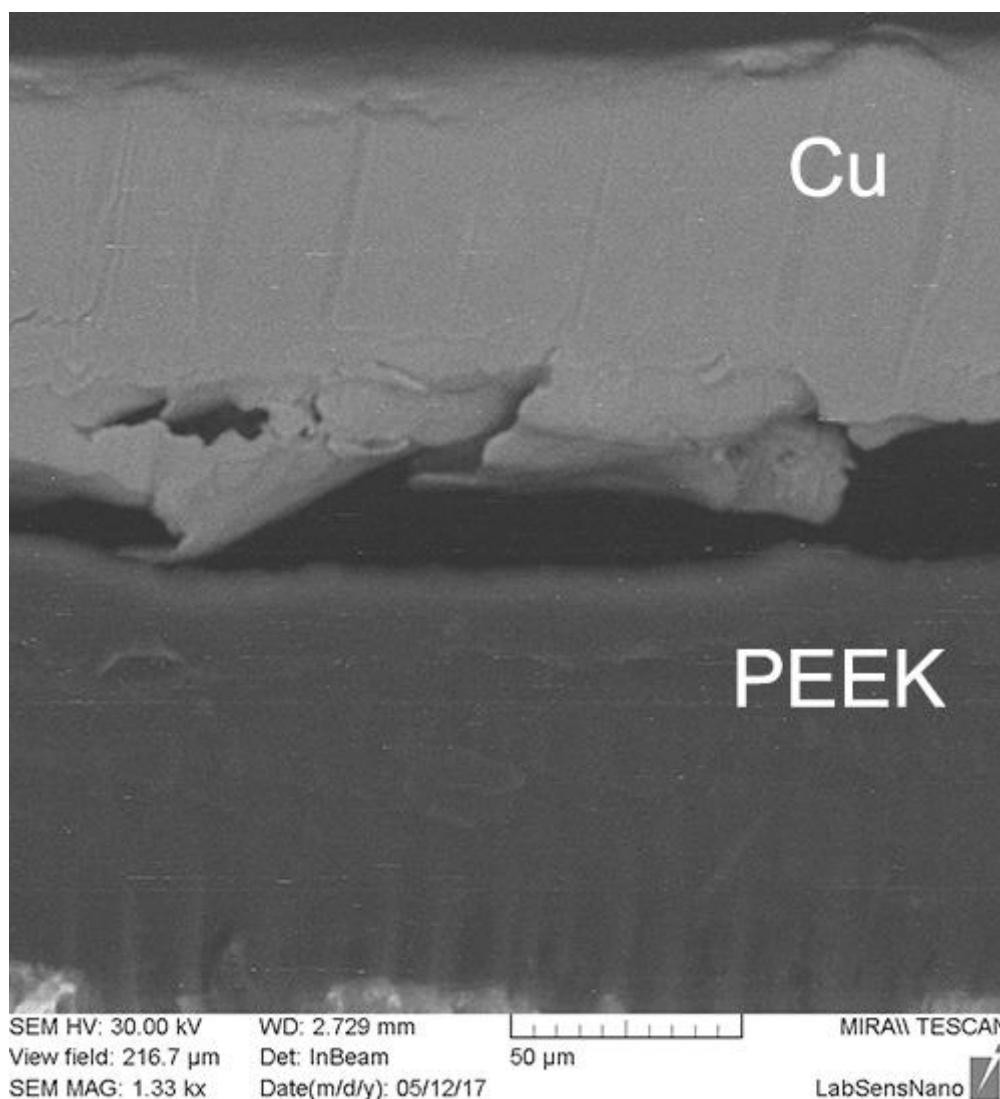
4.6 Charakterizace kovových vrstev s využitím REM a EDX prvkové analýzy

Během zobrazování pomocí REM nejprve docházelo k velkému plynění vzorku (způsobeno samotným PEEK, nečistotami), a proto nebylo možné jej zobrazit. Proto byly vzorky opětovně opláchnuty isopropyl alkoholem a zobrazovány v menším množství (po jednom až po třech). Dalším problémem bylo samotné nabíjení vzorku během pozorování, jelikož se jedná o polymer. Ze získaných snímků lze vidět, jak vypadá povrch pozorovaný v příčném řezu a také v poloze kolmo k objektivu, přičemž byl vzorek nalepen na držák a přetřen stříbrnou pastou, aby došlo k odvedení náboje z kovové vrstvy.

Během pozorování vrstev byla provedena také prvková analýza, aby bylo ověřeno, zda se nanesené vrstvy skládají ze známých kovů. Během prvkové analýzy bylo nutné nastavit pracovní vzdálenost na 15 mm (dáno výrobcem).

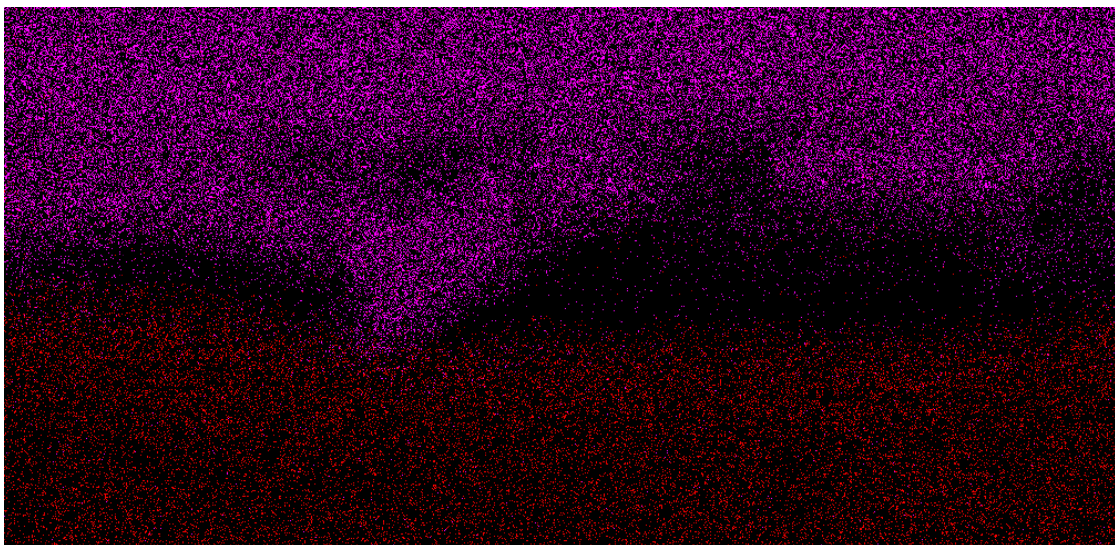
Uvedeny ukázky mědi – příčný řez a pohled shora a dále vrstva niklu – pohled shora.

4.6.1 Rastrovací elektronová mikroskopie REM a prvková analýza EDX

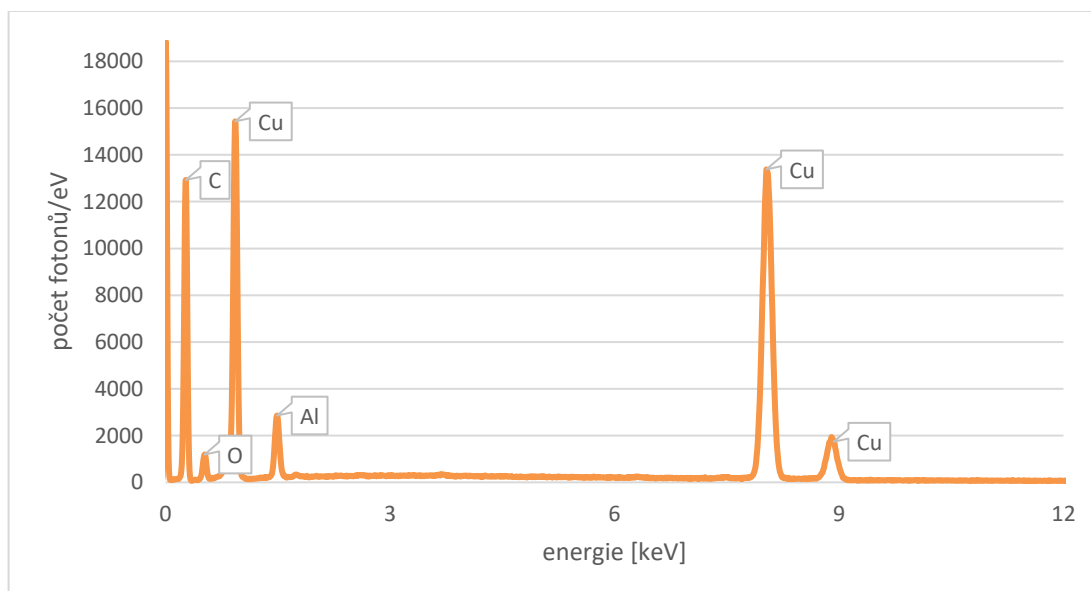


Obrázek 4.65: Vrstva mědi (nahore), příčný řez.

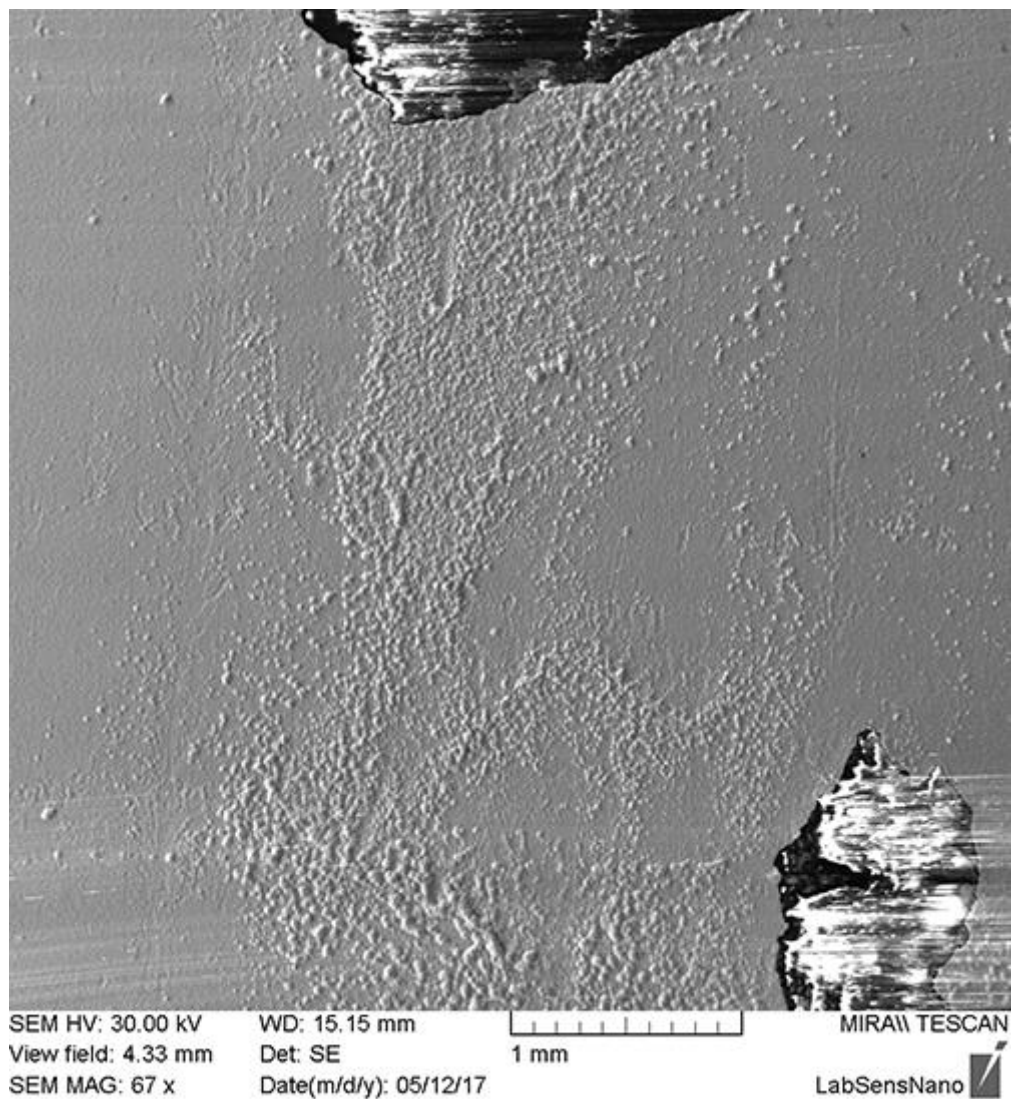
Na obrázku níže je výřez prvkové analýzy vrstev mědi (fialová barva) a samotného PEEK (červená barva). Černá barva mezi vrstvami naznačuje nespojitost ve vrstvě. Na grafu jsou prvky měď (Cu) a uhlík (C) zastoupeny v největším množství. Prvky zbylé odkazují na složení nosiče (*stub*), do kterého se vzorek přichytí a který je vyroben převážně z hliníku (Al) a možné zbytky jiných prvků používaných během předchozích analýz. Není zvýrazněna vrstva niklu, jelikož během analýzy nebyla rozeznána – velmi malé množství tohoto prvku nebylo detekováno na příčném řezu z důvodu malé plochy, kterou zabírá. Stejná situace i u palladia, které se nachází v aktivátoru. Tyto prvky lze vidět na posledním snímku s analýzou EDX.



Obrázek 4.66: Prvková analýza příčného řezu plastového PEEK povrchu s vrstvou mědi (fialová) a uhlíku (červená, PEEK) – výřez.

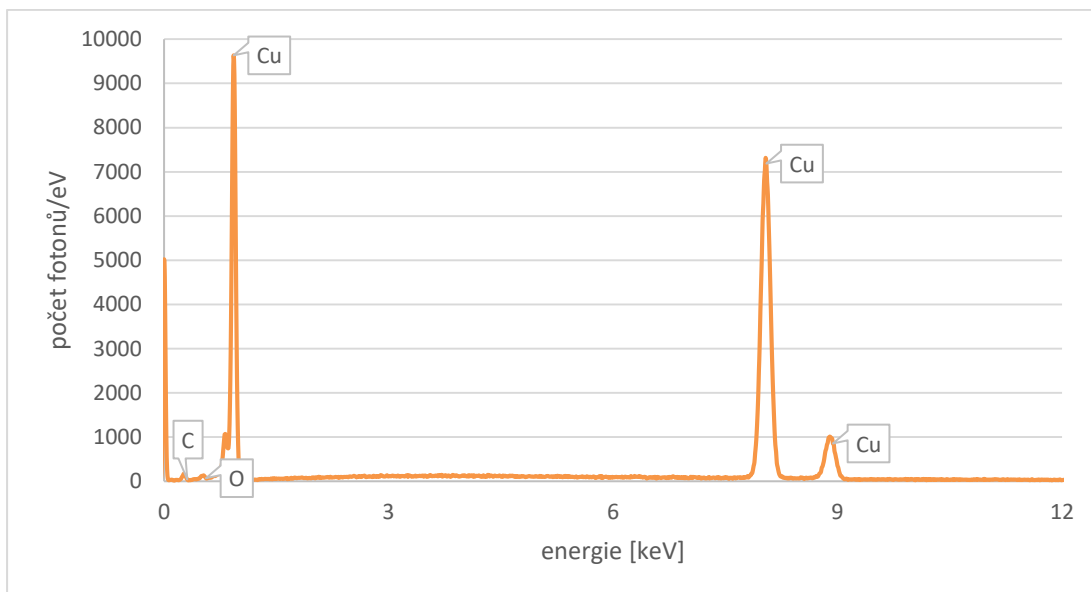


Obrázek 4.67: EDX příčného řezu plastového PEEK povrchu s vrstvou mědi a uhlíku. Na dalším obrázku lze vidět pohled na vrstvu mědi shora.



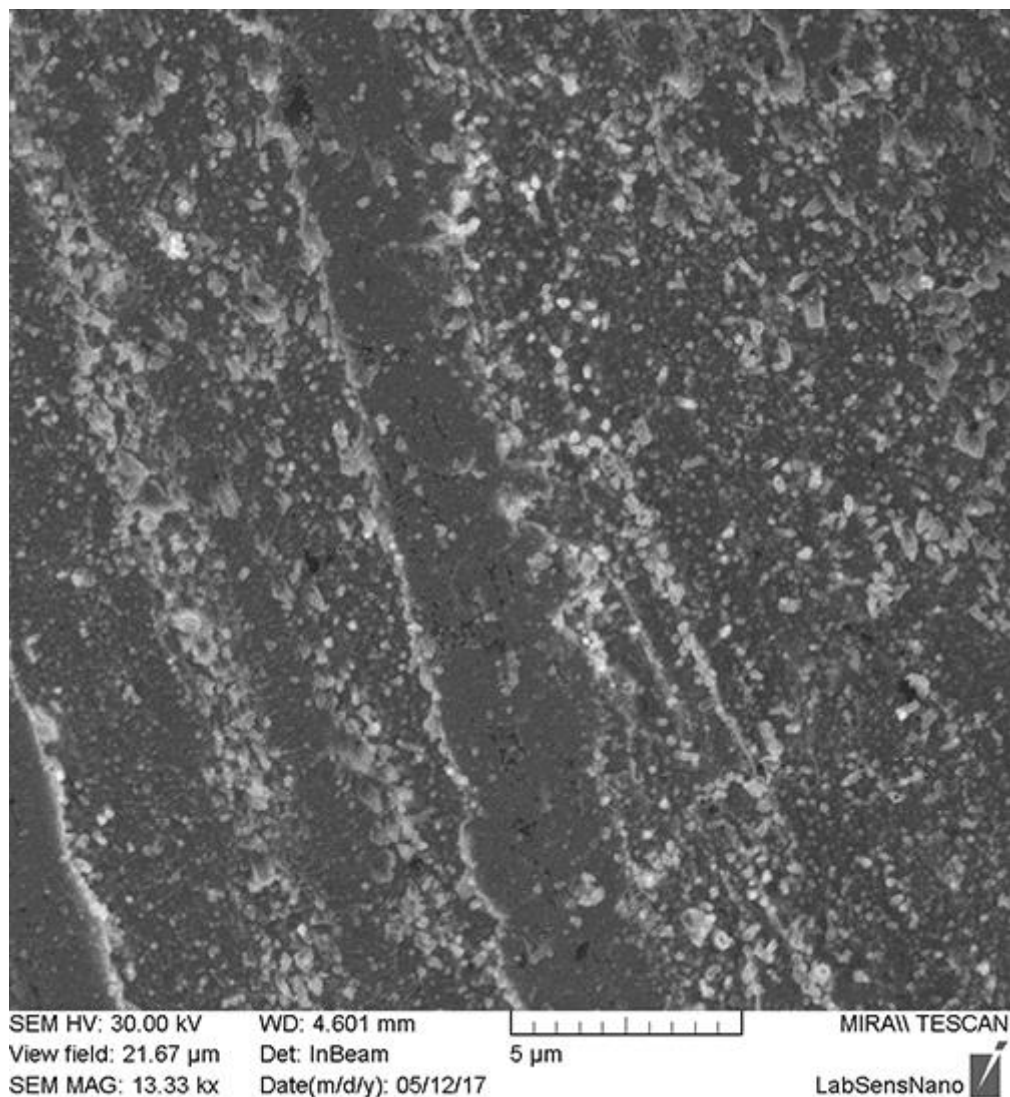
Obrázek 4.68: Pohled na vrstvu mědi shora.

Na grafu EDX níže je k vidění zastoupení mědi na povrchu vzorku PEEK. EDX rozdělení prvků dle vrstev provedena nebyla, jelikož se jedná o povrch pokrytý vrstvou mědi.



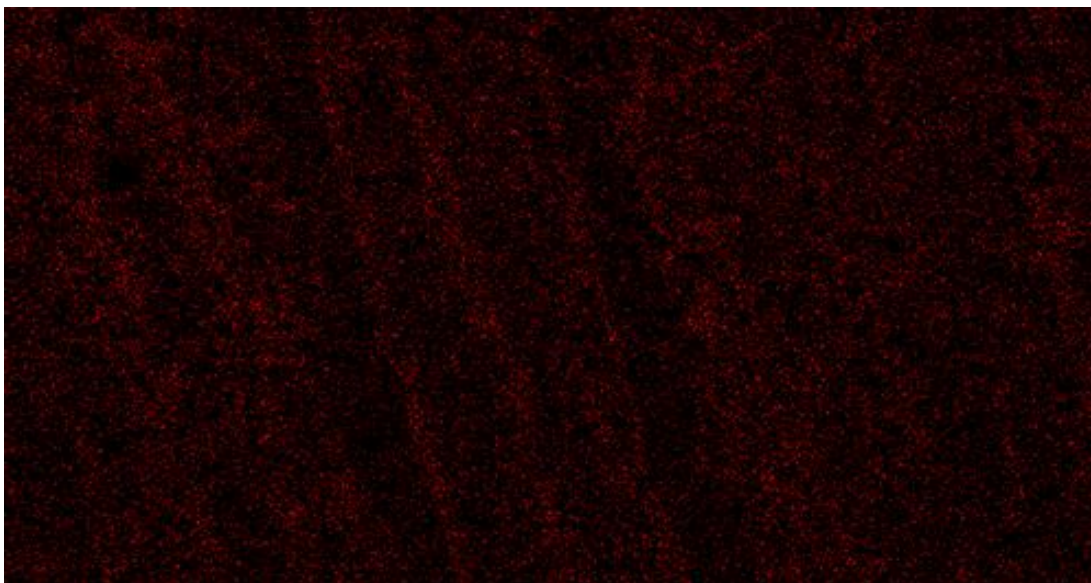
Obrázek 4.69: EDX plastového PEEK povrchu s vrstvou mědi.

Následující obrázek vyobrazuje vrstvu niklu pohledem shora. Obrázek EDX níže poté zobrazuje nikl (červená barva) v korespondenci s vyobrazenou plochou z REM.

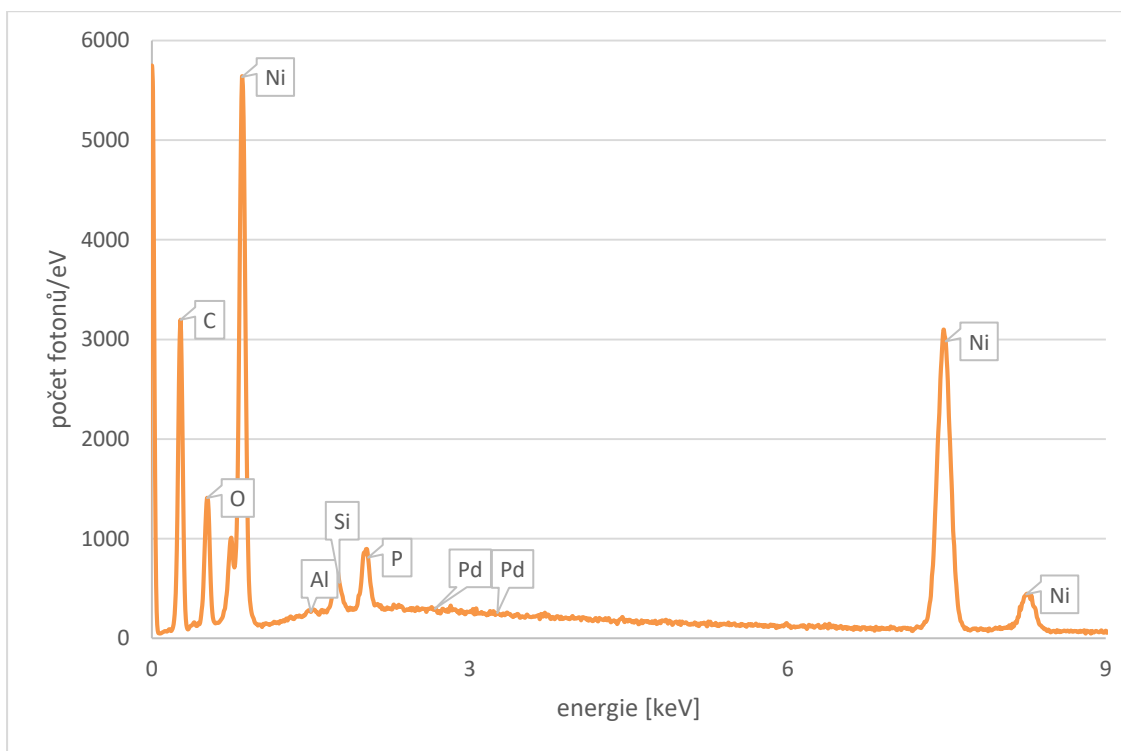


Obrázek 4.70: Vrstva niklu, pohled shora.

Na obrázcích níže lze opět vidět prvkovou analýzu obsahu niklu (Ni, červený) a pod ním graf zastoupení jednotlivých prvků. Je vidět, že kromě niklu se na povrchu PEEK nachází také palladium, avšak v malém množství. V porovnání s výsledky získanými výše, na nichž nelze zobrazit obsah palladia a niklu, je to proto, že ve srovnání s obsahem mědi se těchto prvků na povrchu PEEK nachází opravdu málo, příčný řez zmenšuje snímanou plochu vrstvy, která je už tak poměrně tenká, a proto nebyly tyto prvky vyhodnoceny jako součást vrstvy. Na grafu lze vidět velké zastoupení uhlíku (C) a kyslíku (O), z nichž je PEEK složen. Fosfor (P) je obsažen v niklovací lázni jako redukční činidlo, proto je na grafu vidět také jeho zastoupení.



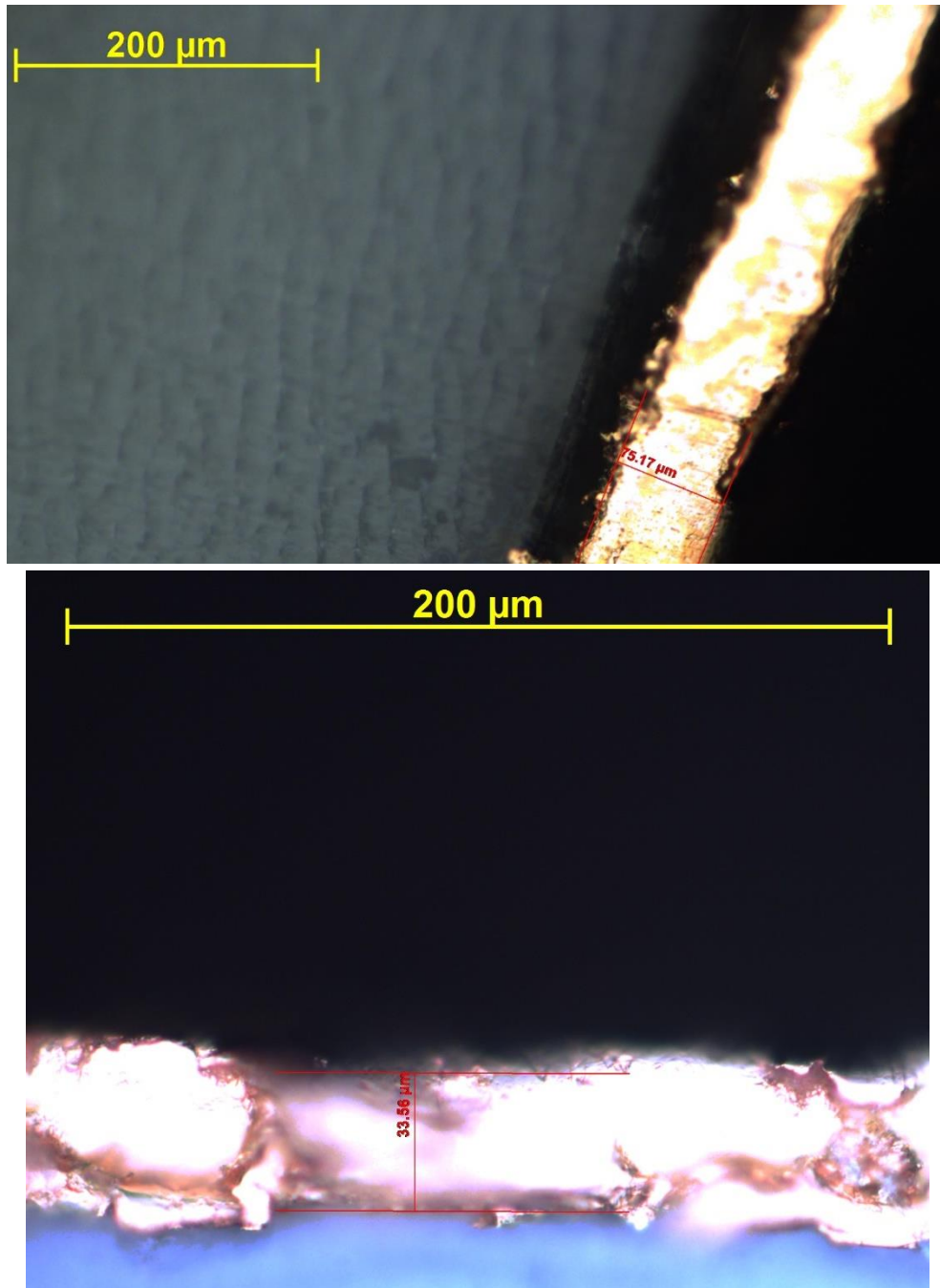
Obrázek 4.71: Prvková analýza obsahu niklu (Ni) – výřez.



Obrázek 4.72: EDX plastového PEEK povrchu s vrstvou niklu.

4.6.2 Optická mikroskopie

Na zobrazených obrázcích byla pozorována vrstva mědi v příčném řezu, byla změřena přibližná tloušťka vrstvy. Během řezání vzorku s vrstvou diamantovým kotoučem však nejspíše došlo k útlaku nanesených vrstev, a proto změřená tloušťka nemusí odpovídat tloušťce původní. Tedy před řezáním. Řezáním také docházelo k odloupenutí vrstvy mědi, a tak mohla být pozorovaná vrstva nerovnoměrná.



Obrázek 4.73: Optická mikroskopie příčného řezu PEEK plastu s vrstvou mědi.

Závěr

Během pokusů s PES fólií bylo hlavním cílem odzkoušení metody nanášení palladiového aktivátoru pomocí metody *spin coating* a hledání způsobu, jak nejlépe aktivátor nanést, aby bylo možné provést niklování. Bylo vyzkoušeno nanášení aktivátoru přímo na fólii ještě před samotným točením ve *spin coateru*, což vedlo ke špatným výsledkům a nanesení aktivátoru pouze na nepatrnou část fólie. Jako ucházející způsob nanesení byla zvolena aplikace aktivátoru shora otvorem ve *spin coateru* během spuštěného točení, kdy docházelo k rovnoměrnějšímu nanášení aktivátoru po povrchu fólie. Postupnými úpravami nastavených parametrů bylo docíleno ucházejícího výsledku a metody aplikace aktivátoru. Dále během niklování bylo třeba nalézt optimální dobu niklování, jelikož vazba mezi povrchem a aktivátorem nebyla příliš silná a při delším niklování (více než minuta) docházelo k odloupávání nanesené vrstvy vlivem rostoucího vnitřního napětí souvisejícího s rostoucí tloušťkou vrstvy, proto bylo jako optimální časové rozmezí pro poniklování zvoleno pouze minutové trvání ponoření fólie v roztoku. Ozáření UV zřejmě nemělo na zlepšení vazby mezi palladiem a povrchem fólie žádný vliv.

Pro pokusy s PEEK proužkem bylo vyzkoušeno několik metod čištění povrchu a jeho úpravy. Stejně jako PES fólie byl PEEK vždy čištěn detergentem a roztokem NaOH. Dále byl vyzkoušen roztok kyseliny sírové, plazmatické leptání reaktivními ionty a kombinace těchto metod. Nejlepších výsledků z hlediska smáčivosti povrchu PEEK bylo zaznamenáno při měření kontaktního úhlu u úpravy plazmatem. Během nanášení aktivátoru však takový rozdíl mezi úpravami pozorován nebyl. Z hlediska adheze vrstvy k povrchu lze tvrdit, že RIE bylo schopno lépe připravit povrch PEEK pro vazbu s palladiovým aktivátorem než ostatní úpravy. Pro nanášení aktivátoru již *spin coater* využit nebyl. Naopak bylo odzkoušeno několik metod nanášení aktivátoru (*dip coating*, nanášení pipetou, potahování plastovým pravítkem), z nichž právě plastové pravítko vykazovalo nejlepší výsledky pro nanesení aktivátoru na povrch PEEK. Nedošlo ke tvorbě velkých usazenin na konci proužku jako u *dip coatingu*, ani ke tvorbě bublin, které souvisely s použitím pipety pro nanesení. Iontový palladiový aktivátor použitý po plazmatické úpravě RIE byl nepoužitelný, jelikož během niklování nebyly zaznamenány významné výsledky (téměř žádná vrstva niklu), které by bylo možné použít dále. Palladiový aktivátor s obsahem PVA byl několikrát upraven z hlediska koncentrací složek v roztoku. Nanesená vrstva byla ponechána schnutí v sušárně a volně na vzduchu. Z těchto dvou metod se lépe osvědčilo volné schnutí, kdy nedocházelo ke tvorbě tmavých míst po odpařeném aktivátoru. Nejlepších výsledků během nanášení a následného schnutí či využití mokré vrstvy aktivátoru bylo dosaženo s použitím koncentrace 1% PVA, 5% Pd sůl a 1% H_3BO_3 . Aktivátor na vzorku PEEK byl nejprve

ponechán schnutí a poté byl vložen do niklovací lázně. Pro pokusy niklování byly využity celkem tři teploty a různé časy lišící se v závislosti na rychlosti reakce. Teplota procesu 30 °C a čas 10 minut se z hlediska průběhu reakce a nanášení niklu na povrch PEEK příliš neosvědčilo, i když se jedná o parametr doporučený výrobcem. Teplota procesu 60 °C a čas 10 minut bylo označeno za vyhovující, přičemž doba reakce byla zkrácena na 5 minut. Teplota procesu 80°C a čas 0,5 minut bylo označeno za ucházející, pouze čas byl později prodloužen na 1 minutu. Nejlepších výsledků bylo však dosaženo při této teplotě s použitím mokré vrstvy aktivátoru, kdy byl během reakce vytvořen souvislý povrch vrstvy niklu. Magnetronové (katodové) naprašování se jako úspěšná metoda neprojevovalo. Následná galvanizace byla finálním krokem procesu pokovení plastu PEEK. Úprava parametrů spočívala pouze ve výpočtu ponořené plochy vzorku a s tím související velikostí proudu, který obvodem protékal a nastavení času, po který byla reakce spuštěna. Z hlediska zjištění přilnavosti povlaků k povrchu byly využity adhezní zkoušky – *peel off* test s pomocí přístroje a *tape* test s pomocí lepicí pásky. Velmi silné adheze bylo docíleno s použitím RIE, jelikož došlo k vytvoření pevnější vazby mezi povrchem PEEK a palladiem dodanými ionty dusíku. Změřený kontaktní úhel úpravu RIE taktéž vyhodnotil jako výhodnější, jelikož byl naměřen mnohem menší úhel než u běžné úpravy NaOH či kyselinou sírovou. Lepších výsledků měření kontaktního úhlu bylo docíleno s použitím RIE po dobu 30 vteřin, jelikož při delším působení plazmatu může vlivem rozbíjení vazeb v polymerním řetězci následně docházet k opětovnému síťování volných vazeb přímo v polymeru. Opětovně zesíťované vazby mohou mít za následek menší plochu nanesených iontů pracovního plynu během působení plazmatu, a tím může dojít ke zhoršení vazby během použití palladiového aktivátoru (málo vazeb s dusíkem). Během experimentů však tento vliv zaznamenán nebyl. Stejně tak z výsledků nelze říci, zda k vnitřnímu zesíťování došlo. Také nelze tvrdit, zda použití UV mělo zásadní vliv na zesílení vazby mezi polymerem a palladiem, jelikož během počátečních experimentů nebylo pozorováno zásadní zlepšení, a proto bylo v průběhu práce upuštěno od aplikace UV záření.

Získané snímky rastrovacím elektronovým mikroskopem ukázaly detailnější pohled na strukturu nanesených vrstev. Byly použity pohledy příčným řezem a kolmým pohledem shora, přičemž byla použita také analýza prvků EDX snímající fotony vyzářené při přechodu elektronů z vyšší hladiny na hladinu nižší. Obsah prvků byl odpovídající. Ve vyhodnocení lze také vidět prvky, z nichž je vyroben nosič, který se umísťuje na stolek mikroskopu a v němž je uchycen pozorovaný prvek. Vyhodnocená tloušťka vrstvy je vyobrazena na snímcích optické mikroskopie. Vzorky byly nařezány až po nanesení vrstev diamantovým kotoučem, který mohl mít zásadní vliv na tloušťku. Během řezání docházelo ke ztenčení vrstvy

tlakem vyvíjeným vlivem řezání. Došlo také k překrytí vrstev v příčném řezu velmi tenkou vrstvou polymeru. Při řezání dochází k tomu, že se PEEK „táhne“, není křehký, ale pružný, a proto tyto vzorky nebylo možné zobrazit pomocí REM. Vrstvy byly vyobrazeny jako nedefinovatelné a docházelo k nabíjení vzorku. Pozorování světelným mikroskopem ukázalo, že tento problém (ztenčení vrstvy vlivem řezání) je velmi pravděpodobný. Vrstva byla na různých místech různě tenká, přičemž někde také došlo k jejímu odloupenutí.

Literatura

- [1] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. 2015. ISBN 978-80-88058-68-7t.
- [2] LENFELD, Petr. *Technologie II - Zpracování plastů* [online]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/obsah_plasty.htm [cit. 2016-11-18].
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, použití* [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. 278 s. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/obsah.html [cit. 2016-11-18].
- [4] STEIDL, Josef. Inženýrské termoplasty pro strojírenské aplikace. *MM spektrum* [online]. 2016, roč. 3, s. 122. [cit. 2016-11-19]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/inzenyrske-termoplasty-pro-strojirenske-aplikace.html>
- [5] STEIDL, Josef. Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství. *MM spektrum* [online]. 2005, roč. 1, s. 35. [cit. 2016-11-18]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/plasty-a-kompozity-naplnuji-materialove-pozadavky-moderniho-strojirens.html>
- [6] STEIDL, Josef. Plasty jako konstrukční materiál. *MM spektrum* [online]. 2015, roč. 5, s. 22. [cit. 2016-11-19]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/plasty-jako-konstrukcni-material.html>
- [7] ŠANOVEC, Jan, PILVOUSEK, Tomáš. Leké konstrukce automobilů - sendvičové materiály. *MM spektrum* [online]. 2016, roč. 6, s. 88. [cit. 2016-11-19]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/lehke-konstrukce-automobilu-sendvicove-materialy.html>
- [8] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastosti a použití*. 2. přep. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [9] KUDLÁČEK, Ivan. *Ekologie průmyslu*. Praha: ČVUT, 1997. 209 s.
- [10] JANOVEC, Jiří, CEJP, Jiří, STEIDL, Josef. *Perspektivní materiály*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2008. 143 s.
- [11] FRIEDRICH, Klaus, ALMAJID, Abdulhakim A. Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications. *Applied Composite Materials*. 2013, roč. 20, č. 2, s. 107–128. doi: 10.1007/s10443-012-9258-7
- [12] HEXCEL CORPORATION. *HexPly(R) Prepregs for Aerospace* [online]. Dostupné z: http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Brochure-Data-Sheets/Prepreg_Technology.pdf [cit. 2016-12-16].
- [13] HAVEL COMPOSITES. *Všeobecný a základní popis materiálů používaných při výrobě kompozitů* [online]. Dostupné z: <http://www.havel->

composites.com/clanky/0-/74-Vseobecny-a-zakladny-popis-materialov-pouzivanych-pri-vyrobe-kompozitov.html [cit. 2016-12-16].

[14] LEAHY, W. et al. Plasma Surface Treatment of Aerospace Materials for Enhanced Adhesive Bonding. *The Journal of Adhesion* [online]. 2001, roč. 77, č. 3, s. 215–249. doi: 10.1080/00218460108030739 Dostupné z: <http://www.informaworld.com/openurl?genre=article&doi=10.1080/00218460108030739&magic=crossref||D404A21C5BB053405B1A640AFFD44AE3>

[15] SHEKAR, R. Indu, KOTRESH, T. M., DAMODHARA RAO, P. M. Properties of High Modulus PEEK Yarns for Aerospace Applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, roč. 112, č. 4, s. 2497–2510. doi: 10.1002/app.29765

[16] SEDLÁČEK, Jan. Nástroje pro obrábění kompozitních materiálů. *MM spektrum* [online]. 2006, roč. 6, s. 28. [cit. 2016-12-16]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/nastroje-pro-obrabeni-kompozitnich-materialu.html>

[17] MAYES, J. S., DEROSA, Rebecca. Recycling of fibre-reinforced plastics. *JEC Magazine* [online]. 2005, roč. 17, [cit. 2016-12-16]. Dostupné z: <http://www.jecomposites.com/knowledge/international-composites-news/recycling-fibre-reinforced-plastics>

[18] BUNSHAH, Rointan F. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. 1994. 885 s. ISBN 0815513372.

[19] HENINI, M. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. 2000. 219 s. ISBN 0815514425.

[20] POVRCHÁŘI. Povrchové úpravy. *Povrcháři* [online]. 2009, roč. 9, [cit. 2016-12-19]. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/200909_povrchari.pdf

[21] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy* [online]. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Katedra materiálů a strojírenské metalurgie 174 s. Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>

[22] DECHASIT, Pimpan, TRAKARNPRUK, Wimonrat. Ni electroless plating of ABS polymer by palladium and tin-free process. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2011, roč. 21, č. 2, s. 19–27.

[23] REICHL, J., VŠETIČKA, M. *Faradayovy zákony elektrolýzy* [online]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/279-faradayovy-zakony-elektrolyzy> [cit. 2017-05-5].

[24] CHEMPOINT. *Magnetronové naprašování* [online]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/magnetronove-naprasovani> [cit. 2017-04-25].

[25] FRIEDRICH, J. *The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces*. Weinheim: Wiley-VCH, Verlag & Co., 2012. 466 s. ISBN 978-3-527-31853-7.

[26] LOUDA, P., BAKALOVA, T., KUMPOŠT, R. Plazmová povrchová úprava nanovláčených polymerních struktur. *MM spektrum* [online]. 2016, roč. 3, [cit. 2016-

12-23]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/plazmova-povrchova-uprava-nanovlakenych-polymernich-struktur.html>

[27] TANG, Xuejiao et al. Research on a new surface activation process for electroless plating on ABS plastic. *Materials Letters*. 2008, roč. 62, č. 6–7, s. 1089–1091. doi: 10.1016/j.matlet.2007.07.055

[28] ESROM, Hilmar et al. Surface activation of polyimide with dielectric barrier discharge for electroless metal deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2000, roč. 125, č. 1–3, s. 19–24. doi: 10.1016/S0257-8972(99)00564-2

[29] ŻENKIEWICZ, M et al. Electroless metallization of polymers. 2015, roč. 74, č. 2, s. 67–76.

[30] CHARBONNIER, M. et al. Functionalization of Polymer Surfaces Using Excimer VUV Systems and Silent Discharges. Application to Electroless Metallization. *The Journal of Adhesion*. 2001, roč. 75, č. 4, s. 381–404. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/00218460108029612>

[31] OXFORD INSTRUMENTS. *Reactive Ion Etching (RIE)* [online]. Dostupné z: <https://www.oxford-instruments.com/products/etching-deposition-and-growth/plasma-etch-deposition/rie> [cit. 2017-04-15].

[32] PLASMA ETCH. *What is Reactive Ion Etching?* [online]. Dostupné z: <http://www.plasmaetch.com/reactive-ion-etching-systems-rie.php> [cit. 2017-04-15].

[33] KURTZ, S. M. *PEEK Biomaterials Handbook*. Waltham, MA: Elsevier Inc., 2012. 306 s. ISBN 978-1-4377-4463-7.

[34] SALAMONE, J. C. *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1998. 1760 s. ISBN 0-8493-2226-X.

[35] REDDIT. *reddit CHEMISTRY* [online]. Dostupné z: https://www.reddit.com/r/chemistry/comments/5cx7kr/why_does_polyetheretherketone_have_such_high_heat/ [cit. 2017-01-2].

[36] ULMAN, A. *Organic Thin Films and Surfaces: Directions for The Nineties*. San Diego, California: Academic Press, 1995. ISBN 0-12-523485-6.

[37] MITTAL, V. *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*. Waltham, MA: Elsevier Inc., Woodhead Publishing, 2015. 320 s. ISBN 9781782423218.

[38] NAIR, Karthik et al. Investigation of plasma treatment on micro-injection moulded microneedle for drug delivery. *Pharmaceutics*. 2015, roč. 7, č. 4, s. 471–485. doi: 10.3390/pharmaceutics7040471

[39] BERINS, M. A. *Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry*. 5. vyd. New York: Chapman & Hall, 1991. 869 s. ISBN 0-412-99181-0.

- [40] UNIVERSITY OD LOUISVILLE. *Spin Coating Theory* [online]. Dostupné z: <http://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf> [cit. 2016-11-20].
- [41] MEMSNET. *MEMS Thin Film Deposition Processes* [online]. Dostupné z: <https://www.memsnet.org/mems/processes/deposition.html> [cit. 2016-11-19].
- [42] OSSILA. *Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques* [online]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> [cit. 2016-11-20].
- [43] CHEMPOINT. *Měření kontaktního úhlu sedící kapky jako metoda charakterizace povrchu* [online]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/mereni-kontaktneho-uhlu-sedici-kapky-jako-metoda-charakterizace-povrchu> [cit. 2017-04-28].
- [44] BARTOVSKÁ, Lidmila et al. *Rozestírání, spreading* [online]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/rozestirani.html [cit. 2017-05-4].

Seznam symbolů, veličin a zkratk

EDX	energie disperzní analýza
PEEK	polyetheretherketon, inženýrský plast
PVA	poly-vinyl alkohol
REM	rastrovací elektronová mikroskopie
RIE	Reactive Ion Etching, leptání reaktivními ionty (plazma)

Přílohy

A Pokovování PES fólie

Všechny vzorky s naneseným niklem byly foceny na bílém plátně kromě vzorků průhledných obsahujících pouze PVA, které musely být pro zvýraznění nanosené vrstvy nafoceny na tmavém pozadí, které ji zvýraznilo. Dále byly některé z nich upraveny z hlediska velikosti tak, aby bylo možné je zde prezentovat, proto některé obrázky obsahují pouze určité výřezy (neúspěšné poniklování a bublinaté vrstvy). Parametry nastavené během experimentů lze vidět v následujících dvou tabulkách. V první tabulce lze vidět parametry pro nastavení při použití *spin coatingu* při použití PVA (tedy bez palladia) a v tabulce druhé vzorky podrobené poniklování včetně celkové doby pro ozařování UV lampou a vystavení pokovení v niklovací lázni.

Parametr „vrstev“ v tabulkách udává počet nanesených vrstev aktivátoru pipetou, tedy celkový počet odebrání aktivátoru z kádinky a přenesení na vzorek úplným vyprázdněním pipety během spuštěného programu, kdy se vzorek točí ve *spin coateru*. Pokud byla pipeta vyprázdněna dvakrát, v tabulce se objeví číslo 2. Údaj „točení“ odpovídá celkovému počtu spuštění nastaveného programu, pokud tedy byl program s konkrétním vzorkem puštěn dvakrát, *točení* odpovídá číslu 2, pokud pouze jednou, pak je u tohoto parametru hodnota 1. Dále zkratka *o* představuje zkrácené slovo *otáček* a *z* odpovídá *zrychlení* točení *spin coateru* v jednotce otáčky za minutu [rpm].

Ve druhé tabulce byl proveden experiment s nanesením jedné vrstvy během spuštěného programu a poté nanesení druhé vrstvy během dalšího spuštěného programu u vzorku číslo 9. Proto je celkový počet vrstev 2 a točení také 2. Zkratka *Ni* označuje *niklovací lázeň* s jednotkou sekundy – jak dlouho se vzorek v niklovacím roztoku nacházel.

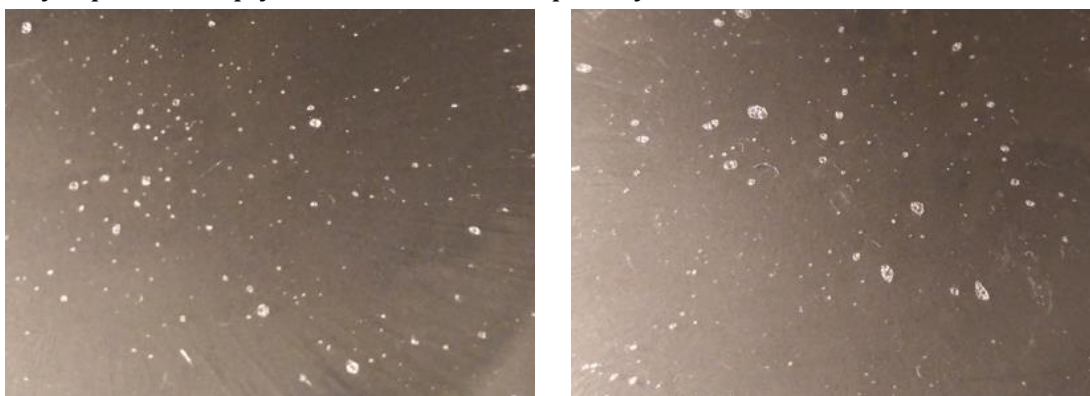
Tabulka A - 1: Parametry nastavené během nanášení PVA směsi při *spin coatingu*.

vzorek	vrstev	točení	čas [s]	o [rpm]	z [rpm]
1	4	1	60	1000	100
2	3	1	30	2000	500
3	2	1	30	2000	200
4	1	1	60	6000	500
5	2	1	60	3000	500
6	2	1	120	3000	1000

Tabulka A - 2: Parametry nastavené během nanášení katalyzační směsi při *spin coatingu* včetně ozařování a niklování.

vzorek	vrstev	točení	čas [s]	o [rpm]	z [rpm]	UV [s]	Ni [s]
1	1	1	60	1000	500	60	30
2	1	1	60	1000	200	60	30
3	2	1	40	1000	600	60	60
4	2	1	40	2000	600	120	30
5	2	1	60	2000	1000	60	20
6	2	1	30	1500	500	120	60
7	3	1	60	2000	1500	60	60
8	1	2	60	6000	1000	300	60
9	2	2	60	6000	500	200	180
10	2	1	40	6000	2000	150	180
11	1	1	60	6000	500	60	180
12	2	1	60	6000	2000	150	60+60

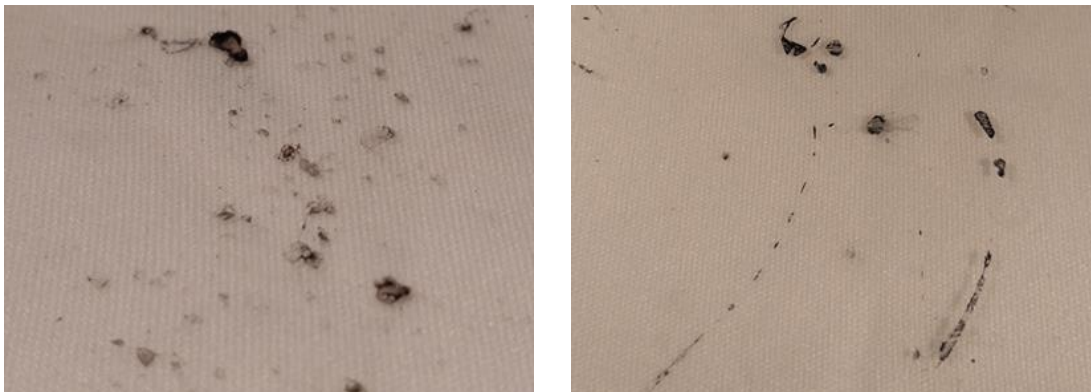
Palladiový aktivátor představuje z hlediska ceny relativně nákladnou metodu, a proto bylo postupné ladění parametrů nanášení prováděno pouze s PVA, aby nebylo palladiem plýtváno na nezdařené pokusy nanášení.



Obrázek A. 1: Ukázka nanesené vrstvy obsahující pouze PVA.

Provedenými experimenty bylo dosaženo jak výsledků neúspěšných, tak výsledků, které lze označit za víceméně úspěšné. V závislosti na postupu aplikace palladiového aktivátoru ve *spin coateru* došlo či nedošlo k nanesení tenké vrstvy na povrch polyesterové fólie a s tím i souvisela úspěšnost pokovování v niklovací lázni. Jak již bylo zmíněno, pokud k nanesení aktivátoru došlo před samotným roztočením vzorku ve *spin coateru*, téměř veškerý nanesený obsah byl stečen z polyesterové fólie a nezanechal zcela žádný palladiový katalyzátor pro následné pokovování niklem. Možné neúspěšné nanesení tímto způsobem mohlo být také způsobeno špatnou úpravou povrchu fólie během čištění, kdy nebyl využíván způsob oplachu v horké demineralizované vodě, a došlo k zachování stop po kapkách vody i po osušení. Také viskozita roztoku mohla být špatná viskozita aktivátoru. První vzorky byly ozářeny různě výkonnými UV lampami, avšak z důvodu špatného nanesení aktivátoru nelze

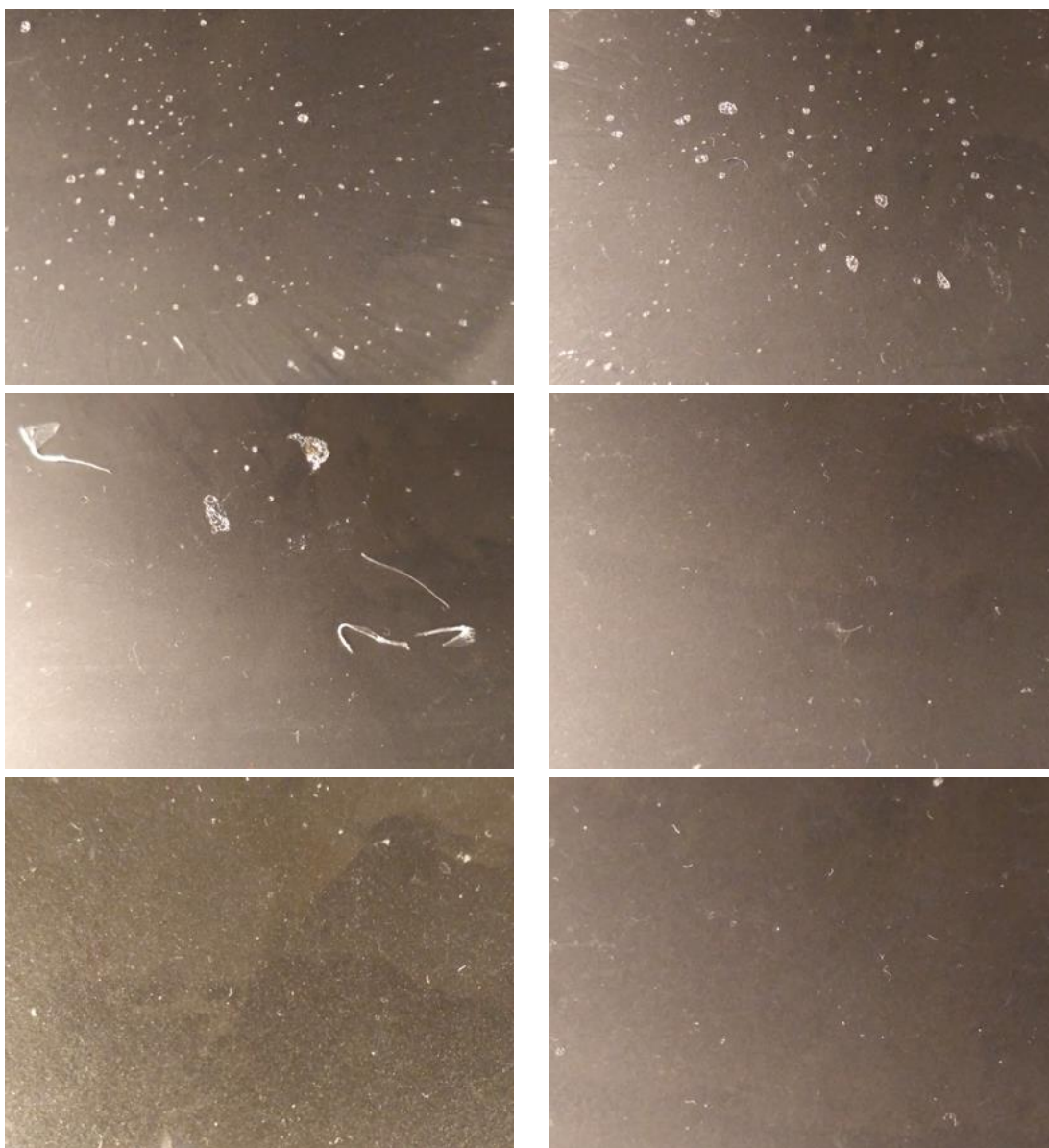
zcela říci, zda následné poniklování bylo tímto faktem zásadně ovlivněno či různý výkon UV lamp vliv neměl.



Obrázek A. 2: Obrázky vzorků č. 1 a 2 nanesených vrstev aktivátoru včetně jejich následného poniklování.

Prvotní pokusy probíhaly následujícím způsobem. Po nastavení programu *spin coateru* zahrnujícím zvolení doby točení (v sekundách), počtu otáček a zrychlení byl vzorek vložen na podložku *spin coateru*. Spuštěním vakuování byl nasát, aby během točení neopustil své místo, a do jeho středu byla nanesena vrstva palladiového aktivátoru. Po zavření víka byl spuštěn program, došlo k postupnému roztáčení vzorku ve *spin coateru* a vlivem odstředivé síly k rozlévání naneseného aktivátoru po povrchu vzorku, které však nebylo úspěšné, jelikož než dojde k plnému roztočení vzorku, zabere to určitý čas. Během tohoto času je vzorek nerovnoměrný (po nasátí se zvlní) a téměř veškerý nanesený aktivátor je odstříkán pryč z povrchu polyesterové fólie. Nanesení aktivátoru touto cestou netvoří homogenní vrstvu a některá místa nebyla pokryta vůbec. Výsledky je možné vidět na následujícím obrázku (první tři obrázky, obrázek A. 3).

Také je třeba uvést, že prvotní nanášení aktivátoru s palladiem (první dva obrázky výše, obrázek A. 2), proběhlo jiným způsobem, než tomu bylo u vzorků dalších. Tento aktivátor se od ostatních pokusů lišil svou viskozitou, která byla poloviční, oproti viskozitě aktivátoru obsahujícího pouze PVA. Postupnou úpravou viskozity docházelo ke zlepšování nanášení aktivátoru právě s použitím samotného PVA, aby se zabránilo nadbytečnému využívání palladia na nezdařilé pokusy, jak již bylo napsáno výše (z hlediska finančních nákladů palladiového aktivátoru). Výsledná správnost viskozity byla určena také tím, že se na vzorek nanasla souvislá vrstva aktivátoru.

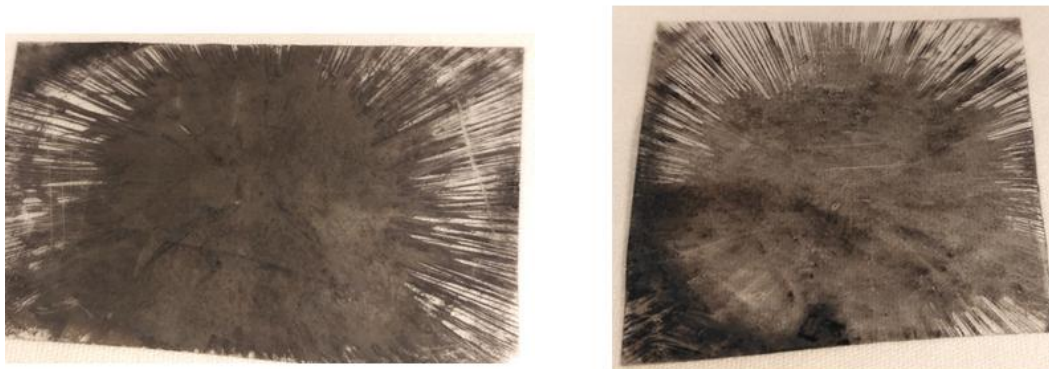


Obrázek A. 3: Vzorky (zleva doprava) č. 1, 2, 3, 4, 5 a 6 s nanesenou PVA při optimalizování parametrů během točení.

Úspěšnou metodou nanášení palladiového aktivátoru bylo prvotní zapnutí zvoleného programu na *spin coateru* a následné nanesení aktivátoru horním otvorem ve středu víka až po uplynutí krátké doby, kdy došlo k plnému roztočení vzorku fólie uvnitř *spin coateru*. Roztočený vzorek již nebyl zvlněn, ale tvořil rovnou vrstvu, na níž se aktivátor postupně během nanášení a točení roztahoval po téměř celém povrchu fólie. Při nanášení vzorku otvorem ve středu víka *spin coateru* došlo k mnohem lepším dosaženým výsledkům nanášení tenké vrstvy aktivátoru s palladiem, což však nejprve nelze stanovit, jelikož na běžném světle nanesená aktivační vrstva působí téměř průhledným dojmem, ale lze vyhodnotit, kde se vrstva nachází a jaký přibližný tvar má, což lze vidět na posledních třech obrázcích výše (Obrázek A. 3).

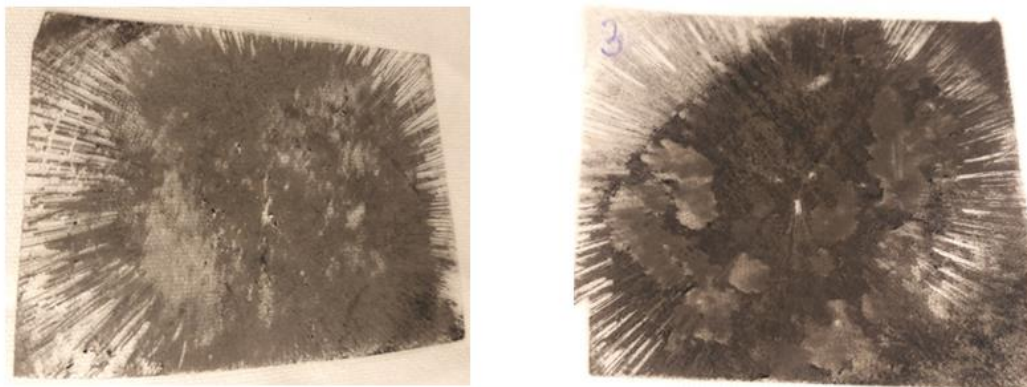
Vliv na výslednou vrstvu měla také rychlost nanášení aktivátoru a vzdálenost mezi vrstvou a špičkou pipety. Pokud bylo naneseno velké množství aktivátoru najednou, došlo ke tvorbě bublin a shluklých míst na povrchu fólie, stejný nebo podobný vliv mělo také nanášení z větší výšky, kdy došlo k rozstříknutí aktivátoru a tvorbě bublin. Pokud byl roztok aktivátoru na vzorek nanášen konstantní rychlostí po kapkách, utvářela se homogenní vrstva na povrchu fólie. Pokud byl aktivátor na vzorek nakapán z větší vzdálenosti, ke tvorbě homogenní vrstvy spíše nedocházelo. Výsledky lze vidět na bublinatých obrázcích výše (Obrázek A. 3).

Doba točení ve *spin coateru* přispívala také kromě postupné roztahování aktivátoru po povrchu fólie k tomu, že aktivátor během této doby na povrchu zaschnul. Pokud bylo na polyesterovou fólii naneseno více vrstev než dvě, mohlo dojít ke tvorbě bublin, které nejsou žádoucí. Po nanesení více vrstev byl aplikován také způsob vícenásobného točení, po němž již nebyla další vrstva přidávána a pouze docházelo k jejímu schnutí a případnému dalšímu roztažení po povrchu.

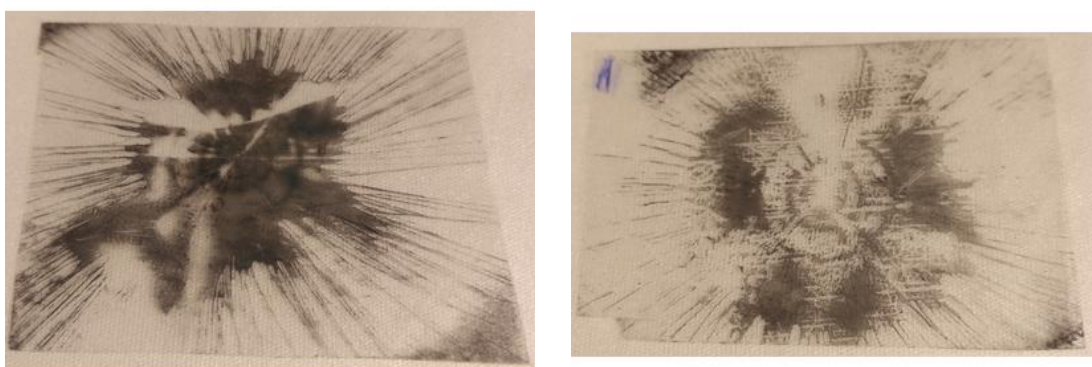


Obrázek A. 4: Úspěšné nanesení vrstvy aktivátoru včetně následného úspěšného poniklování u vzorků č. 3 a 4.

Po ozáření v UV lampě v různých časových intervalech ozařování byl vzorek vložen do niklovací lázně a již ihned po vložení bylo možné pozorovat redukční účinky v roztoku niklu a vznik vazeb niklu na vrstvu s palladiem. Z hlediska trvání poniklování lze říci, že čím déle se vzorek nacházel v roztoku niklovací lázně, tím silnější vrstva niklu byla utvářena. Došlo však také k efektu, který souvisí s rostoucím vnitřním napětím vlivem rostoucí tloušťky vrstvy, což způsobí následné odlupování vrstvy, tyto výsledky lze vidět na následujících obrázcích dole (Obrázek A. 5). Z hlediska ozařování vzorků pod UV lampou ale není jednoznačné, či skutečně došlo k vytvoření silnější vazby či nikoliv, jelikož ozařování probíhalo v rozmezí jedné až pěti minut, což zřejmě nebude dostatečně dlouhá doba určená k hodnocení vlivu ozařování. Subjektivním hodnocením lze říci, že zlepšení vazby tímto rozdílem v ozařování zapříčiněno bylo, nedošlo však k objektivnímu zhodnocení změřením z hlediska adheze s využitím měřících přístrojů.

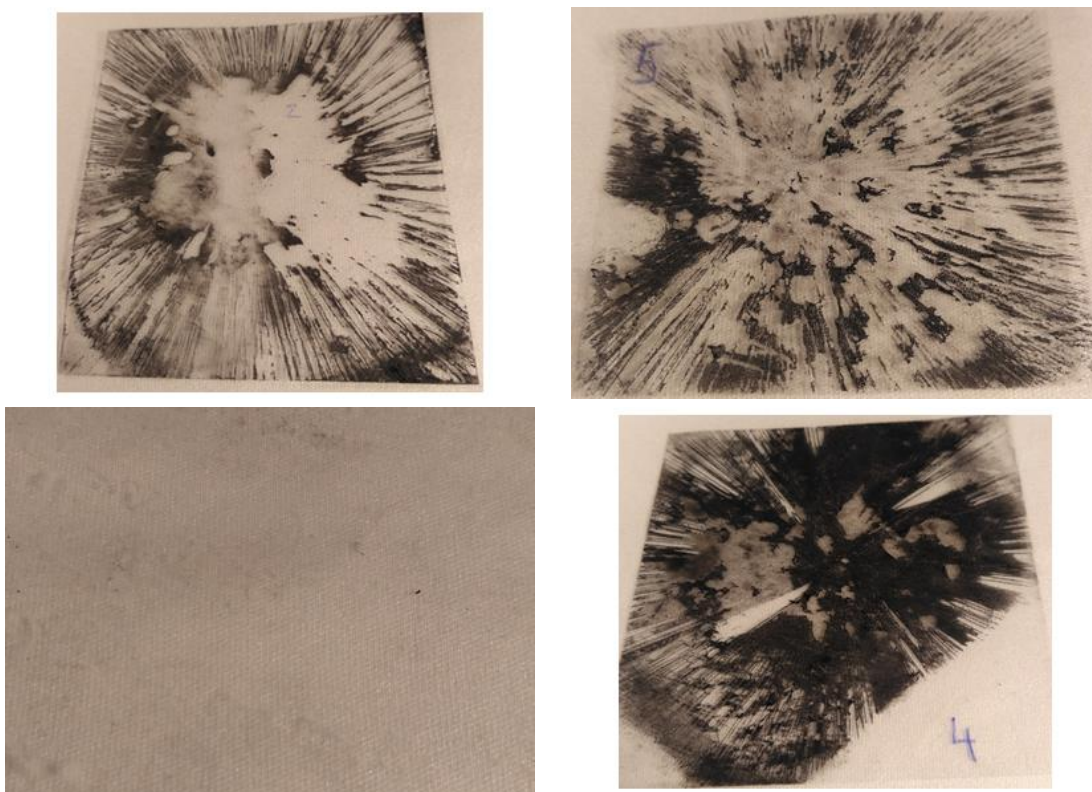


Obrázek A. 5: Úspěšné nanesení vrstvy aktivátoru včetně následného úspěšného poniklování u vzorků č. 5 a 10.



Obrázek A. 6: Úspěšné nanesení vrstvy aktivátoru včetně následného neúspěšného poniklování u vzorků č. 7 a 8.

Dostačující doba poniklování se pohybovala v rozmezí jedné minuty, po kterou byl vzorek v lázni ponechán, což bylo vyzkoušeno na konkrétním vzorku, kdy byl ponechán minutu v lázni s dostatečně tlustou nanesenou vrstvou a následně opět ponořen do lázně po další minutu (lze vidět na obrázku A. 7, třetí vzorek), během níž již došlo k odloupení nanesené vrstvy niklu. Po uplynutí prvotní jedné minuty je vytvořená vrstva dostatečně silná a nestačí dojít k jejímu odlupování. Dosažených výsledků lze vidět na obrázcích níže. Po vytažení byly vzorky opláchnuty demi vodou a osušeny. Při prvotních pokusech nanášení niklu na povrch polyesterové fólie bylo ihned po vytažení a osušení vzorku jednoduché nanesenou vrstvou seškrábnout pomocí pinzety, což svědčí o nedostatečné síle vazby. U vzorků pozdějších bylo vrstvou seškrábnout těžší, avšak také k tomuto efektu docházelo. Seškrábnuté vrstvy lze vidět na uvedených obrázcích (škrábance na povrchu polyesterové fólie).



Obrázek A. 7: Neúspěšné nanesení vrstvy aktivátoru včetně následného neúspěšného poniklování u vzorků č. 9, 12 a 6; a úspěšné nanesení aktivátoru i úspěšné poniklování u vzorku č. 11.

Následující tabulka zobrazuje úspěšnost (ohodnocení 1-12, přičemž 1 je nejlepší výsledek) nanesení niklového povlaku na 12 vzorků.

Tabulka A - 3: Úspěšnost poniklování vzorků.

úspěšnost [1-12]	vzorek [1-12]	úspěšnost [1-12]	vzorek [1-12]
1	3	7	8
2	4	8	9
3	5	9	12
4	10	10	1
5	11	11	2
6	7	12	6