

16. Pokrycia polimerowe i obróbka powierzchniowa polimerów

Wymagania dotyczące jakości powierzchni stanowią jeden z istotnych czynników doboru procesów technologicznych dotyczących elementów konstrukcyjnych. Zagadnienia te obejmują m.in. gładkość lub teksturę i chropowatość powierzchni, kształtowanie w kolorze oraz wtlaczanie pokryw. Może to dotyczyć także przezroczystości powierzchni, refleksyjności lub absorpcyjności promieniowania świetlnego, ciepła lub fal dźwiękowych przez nią oraz zdolności wchłaniania lub nie cieczy lub powietrza, odporności na zużycie oraz adhezyjności i możliwości naśladowania innych materiałów, np. skóry lub szkła. **Obróbka powierzchni materiałów polimerowych** ma również aspekty estetyczne [134]. Znaczenie zagadnień powierzchniowych w obszarze materiałów polimerowych jest szerokie. Z jednej strony dotyczy to **pokryć polimerowych** nanoszonych różnymi technologiami na różnych innych materiałach, w tym np. na stopach metali, ale także na materiałach tekstylnych, zaś z drugiej strony **kształtowania struktury i własności powierzchni** samych materiałów polimerowych. Z pewnością do metod oddziaływania na powierzchnie materiałów polimerowych można zaliczyć również wytwarzanie licznych grup materiałów kompozytowych warstwowych, w tym laminatów z materiałów polimerowych i polimerowych materiałów warstwowych, w których powodem zastosowania tych technologii są właśnie przyczyny związane z zapewnieniem szczególnych wymagań dotyczących własności użytkowych powierzchni [135].

Pokrycia polimerowe są stosowane od niepamiętnych czasów⁶⁾. Obecnie do pokrywania są stosowane zarówno termoplasty, duroplasty, jak i elastomery. Wśród metod nanoszenia pokryw polimerowych wymienić można m.in.:

- odparowanie polimerów rozpuszczonych w rozpuszczalnikach,
- napylenie proszków polimerów na gorące podłoże,
- elektrostatyczne napylenie na podłoże o ujemnym potencjale elektrycznym,
- osadzanie elektrolityczne z wodnych roztworów polimerów,
- osadzanie nagrzaných w parze cząstek immersyjnych w złożu fluidalnym.

W tablicy **13** zestawiono własności i zastosowania typowych pokryw polimerowych.

⁶⁾ W Biblii znajduje się zapis, że Arka Noego zarówno z zewnątrz jak i wewnątrz pokryta została smołą.

Tablica 13

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

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

Metoda zanurzeniowa polega na zanurzaniu pokrywanego elementu w roztworze, paście lub zdyspergowanym materiale polimerowym. W trakcie powolnego wyjmowania elementu z zanurzenia warstwa materiału polimerowego utwardza się odpowiednio po odparowaniu rozpuszczalnika, wody, żelowaniu, schłodzeniu lub zwulkanizowaniu [136]. Podobne efekty zapewnia powlekanie proszkowe. **Spiekanie fluidyzacyjne** następuje w złożu fluidalnym cząstek materiału polimerowego o ziarnistości $0,05\div 0,3$ mm z nadmuchem powietrza lub azotu i po nagraniu elementu do $200\div 400^{\circ}\text{C}$. Dyspersyjne cząstki materiałów polimerowych w wodzie lub rozpuszczalniku mogą być наносzone na powierzchnię przy użyciu pistoletów natryskowych, analogicznie jak lakiery. **Pokrywanie elektrostatyczne** polega na naładowaniu elektrycznym cząstek o ziarnistości $0,04\div 0,1$ mm przy wychodzeniu z pistoletu natryskowego w polu elektrycznym $50\div 90$ kV i osadzaniu ich na pokrywany uziemionym podłożu metalowym i następnej obróbce w piecu o temperaturze 200°C , kiedy to następuje stopienie materiału polimerowego z następnym chłodzeniem. **Elektrostatyczne spiekanie fluidyzacyjne** polega na osadzaniu naładowanego elektrostatycznie proszku na uziemionych elementach metalowych. Natryskiwanie płomieniowe polega na naniesieniu proszku materiału polimerowego nadtopionego przez gorące gazy pierścieniowej dyszy płomieniowej na nagrzane podłoże. Polimeryzacja plazmowa polega na wprowadzeniu monomerów, które spontanicznie nagrzewają się podczas zderzeń z elektronami w plazmie o temperaturze pokojowej, co prowadzi do nanoszenia ich na powierzchnię w wyniku pękania wiązań chemicznych. Osiągane efekty powierzchniowe w wyniku tego procesu obejmują uzyskiwanie warstw hydrofilowych i hydrofobowych, zapobiegające osadzaniu osadów, adhezyjne lub przeciwadhezyjne, światłochronne o odpowiednio dobranym współczynniku załamania światła, przeciwdyfuzyjne, odporne na zarysowanie [136].

Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów polimerowych może być związane z pokrywaniem powierzchni materiałów polimerowych innymi materiałami. Zwykle wymaga to uprzedniej **obróbki wstępnej** w celu usunięcia wad powierzchniowych lub zanieczyszczeń powstałych w trakcie procesu wytwórczego albo w wyniku oddziaływania otoczenia. Przykładowo trudno zwilżalne powierzchnie niepolarnych poliolefin (np. polietylenu lub polipropylenu), politetrafluoroetyleny lub poliacetali wymagają uprzedniej obróbki chemicznej, zarówno przed klejeniem, jak i przed lakierowaniem, drukowaniem lub metalizacją, polegającej np. na **oddziaływaniu odczynnikami chemicznymi** na powierzchnię materiałów polimerowych np. na utlenianiu kwasami, **aktywacji płomieniowej** z użyciem palników

propanu lub butanu oraz na **wyladowaniach koronowych** przez bombardowanie powierzchni wysokoenergetycznymi jonami w polu wysokiego napięcia pod ciśnieniem atmosferycznym powietrza. Bardziej efektywna i trwała, zwłaszcza dla termo- i duroplastów jest **aktywacja w plazmie niskociśnieniowej**, w temperaturze $60\div 100^{\circ}\text{C}$ w reaktorach z niskim ciśnieniem tlenu, azotu, fluoru lub gazów szlachetnych pod działaniem napięcia o wielkiej częstotliwości, co powoduje wybijanie atomów i aktywowanie powierzchni naładowanymi i przyspieszonymi anionami, elektronami i atomami gazu w plazmie przy jednoczesnym promieniowaniu nadfioletowym. Monomery polimeryzują w takich warunkach, tworząc cienką zewnętrzną powłokę polimerową [136]. Promieniowanie nadfioletowe generowane przy użyciu lamp nadfioletowych jest znanym sposobem kształtowania własności powierzchni materiałów polimerowych [137]. Siły przyczepności dotyczą bowiem sił walencyjnych wtórnych, dipolowych i dyspersyjnych, co decyduje o zróżnicowaniu materiałów polimerowych zarówno pod względem zwilżalności związanej z energią powierzchniową, jak i z budową chemiczną umożliwiającą powstawanie wymienionych sił, na co w przypadkach poprzednio podanych wpływ mają wymienione sposoby wstępnej obróbki powierzchni [136]. **Promieniowanie jonizacyjne** od wielu lat jest wykorzystywane do kształtowania niektórych własności materiałów polimerowych, głównie w ich całej objętości [138], jednak nierzadko również w celu kształtowania własności ich powierzchni [139]. Obejmuje ono m.in. sieciowanie polietylenu (rury, taśmy, folie), zmianę własności izolacji polimerowych kabli elektroenergetycznych, sterylizowanie strzykawek jednorazowych z polipropylenu, degradację politetrafluoroetylenu, poprawę własności opon samochodowych z kauczuku, przy użyciu promieniowania γ lampy kobaltowej C^{60} oraz promieniowania elektronowego [139, 140]. Ważnym czynnikiem stymulującym rozwój zastosowań tych technologii jest ciągły postęp w konstrukcji akceleratorów, w tym niskoenergetycznych o energii elektronów niższej od 100 keV, produkowanych seryjnie [139]. Jedną z najnowocześniejszych metod kształtowania własności powierzchni materiałów polimerowych jest **promieniowanie laserowe**, wykorzystywane do bardzo dokładnej obróbki małych powierzchni o złożonej postaci geometrycznej, np. w elektronice, lub w produkcji urządzeń medycznych, gdzie dodatkowo zapewniana jest ich sterylizacja. Promieniowanie laserowe wpływa na poprawę zwilżalności i wartości swobodnej energii powierzchniowej przez implementację polarnych grup funkcyjnych, głównie w procesie utleniania, stopień usieciowania polimeru oraz rodzaj struktury geometrycznej powierzchni, bez zmiany własności rdzenia. W przypadku obróbki poliwęglanów, politetrafluorowemu etylu lub polistyrenu wymagane jest

stosowanie długości fali promieniowania laserowego mniejszej od 308 nm, co zapewnia laser ekscimerowy ArF. W przypadku zastosowania energii promieniowania odpowiednio mniejszej lub większej od progu ablacji wymienionych materiałów polimerowych, zapewniona jest poprawa własności hydrofilowych lub hydrofobowych, czemu towarzyszy zwiększenie chropowatości [141]. Nierzadko konieczna jest wstępna obróbka wielkogabarytowych powierzchni materiałów polimerowych przez **szlifowanie** lub **piaskowanie**, w celu usunięcia nierówności lub porowatości, a także **polerowanie** w celu usunięcia rąbka prasowniczego lub nadlewu lub dla poprawy gładkości powierzchni elementów kształtowanych metodą obróbki skrawaniem, a przy zastosowaniu granulatów antystatycznych i środków polerujących dla zmniejszenia udziału kurzu, co z kolei wymaga usunięcia z powierzchni pozostałości środków zmniejszających przyczepność przez **mycie** w kąpielach lub w parach rozpuszczalników, także **z udziałem ultradźwięków**, a także przez **nadmuch zdejonizowanego powietrza** usuwającego kurz osadzony na powierzchni w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. Funkcje ochronne lub dekoracyjne spełnia **lakierowanie** powierzchni materiałów polimerowych. W przypadku elementów konstrukcyjnych poprawie ulega twardość powierzchni i jej odporność na zarysowanie. Wiele elementów odpowiada wówczas wymaganiom optycznym, odporności na działanie światła oraz odporności korozyjnej. Pigmentowany sadzą czarny lakier filtrujący promieniowanie nadfioletowe ekranuje poliolefiny przed rozkładem fotochemicznym. Lakiery przewodzące, napełniane proszkami Ag, Ni, Cu, służą do ekranowania emisji wielkich częstotliwości urządzeń elektronicznych, natomiast lakiery przewodzące i ponadto odporne na ścieranie zapewniają elektrostatyczność. Przezroczyste lakiery odporne na ścieranie stosowane są do pokrywania poliwęglanów oraz polimetakrylanu metylu [136]. Materiały polimerowe, np. folie, są często **zadrukowywane** i **dekorowane** na maszynach drukarskich rotacyjnych lub arkuszowych metodami druku wypukłego lub wklęsłego, sitowego, termodyfuzyjnego w przypadku poliolefin i poliacetali, metodami Therimage, Formprint, Ornatherm lub natrysku barwnego, a także drukowania stemplowego, w zależności od rodzaju materiału polimerowego oraz stosowanej technologii wytwarzanych z niego produktów i wymogów odnoszących się do jakości nadruku [136]. **Flokowanie elektrostatyczne** wstęg lub produktów z materiałów polimerowych wykonywane jest z wykorzystaniem krótkich tekstylnych włókien ciętych o długości 0,3÷5 mm lub pyłu tekstylnego, dla celów dekoracyjnych w przypadku powierzchni zamszowej, pluszowej lub futrzanej albo technicznych, jak w przypadku listew opuszczanych szyb samochodowych, elementów ciernych, materiałów dźwiękochłonnych lub elementów

wiązujących skraplająca się wodę. **Metalizowanie** polega na pokrywaniu elementów lub folii warstwą metalu o grubości 0,1÷1 mm, w tym Al, Cu lub metalami szlachetnymi odparowującymi w wyniku podgrzewania elektrycznego, a grubsze warstwy metodami galwanicznymi, w przypadku materiałów polimerowych odgazowujących po uprzednim zagruntowaniu lakierem, a nierzadko również po szorstkowaniu chemicznym w odpowiednich kąpielach, a w przypadku nanoszenia warstw metalowych zwierciadlanych także z końcowym pokryciem lakierem ochronnym. Metale niskotopliwe nanosi się metodą natryskową z wykorzystaniem pistoletu, natomiast warstwy Au, Ag i Cu metoda wytrącania przez redukcję np. formaldehydem roztworów soli metali. **Wcieranie** w materiały polimerowe środków antystatycznych zapobiega osadzaniu się kurzu, oleju silikonowego poprawia połysk i odporność na zarysowanie, natomiast środków bakteriobójczych poprawia własności higieniczne [136].