

# Lepení termoplastických dílů na karoserii autobusu

Bc. Jitka Klusalová

---

Diplomová práce  
2019

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2018/2019

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jitka Klusalová**  
Osobní číslo: **T17602**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Lepení termoplastických dílů na karoserii autobusu**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na zadané téma
2. Na základě literární rešerše vyberte vhodné lepicí systémy
3. Navrhněte vhodnou technologii lepení
4. Otestujte vybrané lepicí systémy i navržené technologie
5. Vyhodnoťte a diskutujte dosažené výsledky

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **PETRIE, Edward M.** *Handbook of adhesives and sealants* . 2nd ed. New York: McGraw-Hill, c2007. ISBN 0071479163.
2. **SILVA, Lucas Filipe Martins da, Andreas. OCHSNER a Robert D. ADAMS.** *Handbook of adhesion technology* . Heidelberg: Springer, c2011. ISBN 9783642011689.
3. **Vědecké publikace dostupné v databázích knihovny UTB.**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Simona Mrkvičková, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**2. ledna 2019**

Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2019**

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně .....

.....

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Cílem této diplomové práce je navrhnout vhodný lepicí systém, včetně technologie lepení, pro upevnění lehčeného polypropylenového voštinového panelu k rámu autobusu. Tento plastový díl by mohl být použit jako podlahový panel v prostoru určeném pro uložení zavazadel, na místo aktuálně používané těžké překližkové desky.

V teoretické části se nejprve věnuji popsání problematiky lepeného spoje, jeho vzniku, operativní životnosti i faktorů, které ho ovlivňují. Lepení je jednou z metod spojování materiálů, jejíž uplatnění v současnosti enormně roste jak kvantitativně, tak i kvalitativně. Tato metoda spojování patří k dominantním v oblasti výroby dopravních prostředků i pro hromadnou dopravu, tzn. výrobu kolejových vozidel, autobusů, speciálních vozidel a letadel.

Experimentální část popisuje testování možných řešení diskutovaných v teoretické části, tj. jak soubor různých aktivátorů povrchů a primerů, tak 4 typů pružných lepidel a jejich kombinací. Zkoušky postupně probíhají od základních testů adheze až po výběr funkčního řešení, co se přílnavosti týká. Tato kombinace je dále testována na stárnutí v definovaném prostředí a rovněž je porovnána pevnost v odlupu nového řešení s řešením původním.

Výsledkem je doporučení pro možné použití – lepení tohoto konkrétního komponentu.

**Klíčová slova:**

lepidlo, tmel, aktivátor, primer, korona, plamen, lepení, adheze, přílnavost, koheze, lepené spoje, adhezní selhání, kohezní selhání, pevnost v odlupu, kataplazma, sendvičový panel

## **ABSTRACT**

The purpose of this Diploma Thesis is the suggestion of bonding system of joining lightweight polypropylene honeycomb panel and the painted steel bus frame. The plastic panel could be used as a floor deck in the bus compartment.

In the first theoretical part I described the adhesive joint and adhesive theory and all fundamentals contributing to its function and longevity. The bonding technology is one of the possibilities of the parts assembly method, that has been actually increasing in quality and also in quantity. This joining method has a wide scale use in the transportation industry, including public transportation, such as trains, trams, buses, special vehicles and airplane production.

The experimental part includes testing various surface activators, primers, 4 flexible adhesives and its combinations. The tests include the basic adhesion and knife tests, resulting in the choice of the best combination of adhesion on polypropylene panel. This combination has also been tested for the ageing in specific environments. At the end the peel strength of the new adhesive joint will be compared to the old one.

In conclusion this leads to a recommendation which adhesive and pretreatment could be used for this specific bonding joint.

Keywords:

Adhesive, sealant, activator, primer, corona, flame, bonding, adhesion, cohesion, adhesive joints, adhesive failure, cohesive failure, peel strength, cataplasma, sandwich panel

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala své rodině za podporu během mého studia a přípravy této Diplomové práce a zaměstnavateli, který mi umožnil tímto způsobem rozšířit své znalosti z problematiky lepení. Rovněž chci poděkovat pracovníkům v oddělení technologie firmy IVECO za poskytnutí informací ohledně všech komponentů a metodiky lepení a předúpravy povrchů v práci diskutovaného komponentu a také za poskytnutí potřebných substrátů. V neposlední řadě děkuji i doktorce Mrkvičkové, vedoucí této Diplomové práce.

**„Wonderfull world of bonding“**

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



# OBSAH

TEORETICKÁ ČÁST .....	12
<b>1 ÚVOD.....</b>	<b>13</b>
1.1 ZÁKLADNÍ POJMY .....	13
1.2 VAZBY .....	14
1.3 VÝHODY A NEVÝHODY LEPENÝCH SPOJŮ .....	15
<b>2 ADHEZNÍ TEORIE .....</b>	<b>17</b>
2.1 ADSORPČNÍ TEORIE/SMÁČENÍ POVRCHU .....	17
2.2 DIFUZE .....	20
2.3 ELEKTROSTATICKÁ INTERAKCE.....	20
2.4 ADHEZE VZNIKLÁ MECHANICKÝM ZATEČENÍM.....	21
2.5 CHEMICKÁ VAZBA.....	22
2.6 TEORIE PŘECHODOVÉ VRSTVY.....	23
<b>3 LEPENÁ SPÁRA A FAKTORY, KTERÉ JI OVLIVŇUJÍ .....</b>	<b>25</b>
3.1 MECHANICKÉ ZATÍŽENÍ LEPENÉ SPÁRY .....	25
3.2 TUHOST LEPIDLA .....	26
3.3 TLOUŠŤKA LEPENÉ SPÁRY .....	27
<b>4 SUBSTRÁTY A JEJICH POVRCHOVÁ ÚPRAVA .....</b>	<b>32</b>
4.1 POVRCHOVÁ ÚPRAVA PLASTŮ PŘED LEPENÍM.....	33
4.1.1 Krok č. 1 a 3 - odmaštění .....	35
4.1.2 Krok 2 – zdrsňení .....	37
4.1.3 Krok č. 4 – chemická předúprava.....	38
<b>5 TYPY LEPIDEL .....</b>	<b>46</b>
5.1 ROZDĚLENÍ LEPIDEL .....	46
5.1.1 Podle původu.....	46
5.1.2 Podle způsobu vytvrzení či reakce .....	46
5.1.3 Rozdělení podle výsledné pevnosti .....	47
5.1.4 Rozdělení lepidel podle struktury.....	48
5.2 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY JEDNOTLIVÝCH SKUPIN LEPIDEL .....	48
5.2.1 Polyvinylacetáty (PVAC).....	48
5.2.2 Polyamidy.....	49
5.2.3 Akryláty.....	49
5.2.4 Polyolefiny .....	50
5.2.5 Epoxidy .....	50
5.2.6 Polyuretany.....	52
5.2.7 Akryláty.....	54
5.2.8 Polysulfidy.....	55
5.2.9 Polyuretany.....	56
5.2.10 MS polymery.....	58

5.3	SLOŽENÍ LEPIDEL.....	59
5.3.1	Základní pryskyřice nebo pojivo.....	60
5.3.2	Katalyzátor nebo tvrdidlo.....	60
5.3.3	Akcelerátory, inhibitory a retardéry.....	61
5.3.4	Rozpouštědla.....	61
5.3.5	Vymezovací a tixotropní látky.....	61
5.3.6	Ředidla.....	62
5.3.7	Plniva, zpevňovací výztuže a nosiče.....	63
5.3.8	Změkčovadla.....	64
5.3.9	Komponenty zvyšující pružnost a rázuvzdornost.....	65
5.3.10	Komponenty zvyšující konfekční lepivost.....	65
5.3.11	Antioxidanty.....	66
5.3.12	Tenzidy, smáčecí a povrchově aktivní látky.....	67
<b>6</b>	<b>TESTOVÁNÍ A OVĚŘOVÁNÍ LEPENÝCH SPOJŮ.....</b>	<b>69</b>
6.1	PEVNOST V TAHU.....	70
6.2	PEVNOST V ODLUPU.....	70
6.3	ADHEZNÍ TEST HOUSENKY PRUŽNÉHO LEPIDLA.....	71
6.4	KLÍNOVÝ TEST.....	72
PRAKTICKÁ ČÁST.....		73
<b>7</b>	<b>CÍL EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI.....</b>	<b>74</b>
7.1	AKTUÁLNÍ STAV.....	74
7.2	POPIS STUDOVANÉHO KOMPONENTU.....	74
7.3	POPIS ZVAŽOVANÉ ALTERNATIVY PODLAHOVÉ DESKY A POPIS JEJÍHO TESTOVÁNÍ.....	75
7.4	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH MATERIÁLŮ PRO PŘEDÚPRAVU POVRCHU PP DESKY.....	77
7.5	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH LEPIDEL.....	80
7.6	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH TESTOVACÍCH METOD.....	82
<b>8</b>	<b>VYHODNOCENÍ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI.....</b>	<b>87</b>
8.1	ZÁKLADNÍ ADHEZNÍ TEST PRO VÝBĚR VHODNÉHO ČISTIČE.....	87
8.2	ADHEZNÍ TEST LEPIDEL NA PP DESCE S RŮZNOU PŘEDÚPRAVOU.....	87
8.3	ZÁKLADNÍ ADHEZNÍ TEST S VYBRANOU PŘEDÚPRAVOU POVRCHU NA PŘEKLIŽKOVÉ DESCE.....	89
8.4	ZÁKLADNÍ ADHEZNÍ TEST S VYBRANOU PŘEDÚPRAVOU POVRCHU NA LAKOVANÉM PLECHU.....	90
8.5	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ NA PP PANELECH S RŮZNÝMI TYPY PŘEDÚPRAVY.....	91
8.6	ADHEZNÍ TEST LEPIDEL NA PP DESCE SE ZVOLENOU PŘEDÚPRAVOU PO KATAPLAZMĚ.....	93
8.7	PEVNOST V ODLUPU VYBRANÝCH LEPIDEL SE ZVOLENOU PŘEDÚPRAVOU.....	97
<b>ZÁVĚR.....</b>		<b>101</b>

<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>103</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>105</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>106</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>110</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>111</b>

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 ÚVOD

## 1.1 Základní pojmy

### Lepení

Lepení je dle standardu DIN EN 923:2015 proces, při kterém se spojují materiály použitím lepidla [1].

V detailnějším kontextu se jedná o speciální proces skládající se z:

- Skladování lepených materiálů a lepidla
- Příprava lepených povrchů
- Příprava lepidla
- Nanášení lepidla
- Spojení lepených ploch
- Fixace
- Vytvrzení

### Lepidlo

Lepidlo je dle standardu DIN EN 923:2015 nekovová látka, která dovede spojit materiály díky adhezi a kohezi [1].

### Adheze

Je přilnavost lepidla k substrátu [1].

### Adhezní síly

Jsou síly působící vazby mezi molekulami různých materiálů (lepidlem a substrátem) [2].

### Koheze

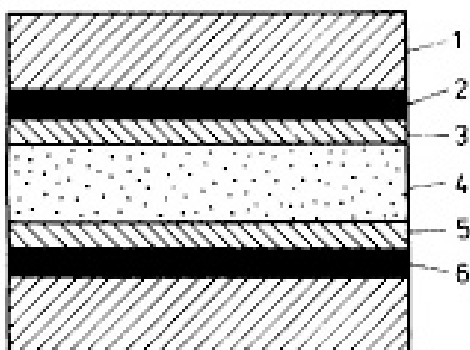
Je vnitřní pevnost materiálů (jak lepidla, tak i lepených materiálů) [1].

## Kohezní síly

Jsou síly uvnitř každého materiálu držící molekuly jednoho materiálu pohromadě (jak lepidla, tak i substrátu) [2].

## Lepená spára

Složení lepené spáry



Obr. 1 Složení lepené spáry [2]

### LEPENÝ MATERIÁL – LEPIDLO – LEPENÝ MATERIÁL

- 1 – *LEPENÝ MATERIÁL – Substrát – Kohezní síly*
- 2 – *HLAVNÍ ADHEZNÍ ZÓNA – Adhezní síly*
- 3 – *PŘECHODOVÁ/tranzitní ZÓNA (ovlivněná substrátem či okolím)*
- 4 – *HLAVNÍ KOHEZNÍ ZÓNA – Lepidlo – Kohezní síly*
- 5 – *PŘECHODOVÁ/tranzitní ZÓNA (ovlivněná substrátem či okolím)*
- 6 – *HLAVNÍ ADHEZNÍ ZÓNA – Adhezní síly*
- (7 - *ZÁKLADNÍ MATERIÁL – Kohezní síly*)

## 1.2 Vazby

Na vazbě/spojení atomů i molekul se podílejí jak adhezní (na rozhraní materiálů), tak i kohezní (uvnitř materiálu) síly. Pozitivně nabitá molekula přitahuje negativně nabitou, čím bude pozitivnější (či negativnější), tím bude více přitahovat sousední, vazba bude kratší a pevnější (tím bude potřeba větší energie na jejich porušení):

Základní dělení:

- **Vazby primární/chemické** (krátké a pevné vazby v řetězci)

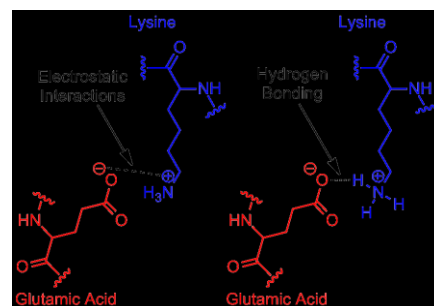
Kovalentní

Iontové/elektrostatické

Kovové

- **Vazby sekundární/intermolekulární** (mezi řetězci)

Van der Walsovy disperzní či polární



Obr. 2 Příklad vazeb [2]

## Vodíkové můstky

Typy vazeb, jejich délka a vazebná energie:

Základní vazba	Typ vazby	Délka vazby	Vazebná energie	Popis
		nm	KJ/mol	
<b>Chemická- intramolekulární/primární</b>	Kovalentní	0,1-0,2	150-950	zesíťované polymery/sdílení valenčních elektronů
	Iontová/elektrostatická	0,2-0,3	400-800	zřídka - Ionomerní polymery/elektricky nabitě ionty, které se přitahují, mimo polymery např. Na+Cl-
	Kovová	0,3-0,5	100-400	kovy/svařované spoje
<b>Fyzikální- intermolekulární/sekundární</b>	Van der Walsova disperzní	0,4-0,5	0,1-15	Interakce mezi dočasnými dipóly, rychle se mění, jediná u nepolárních látek
<b>VELKÁ ZÁVISLOST NA VZDÁLENOSTI</b>	Van der Walsova polární	0,4-0,5	42095,00	Interakce mezi trvalými dipóly, těžiště posunuto k elektronegativnějšímu atomu (led, parafín,...)
	Vodíkové můstky	0,2	20-40	Mezi vodíkem a prvkem s výrazně odlišnou elektronegativitou ( Na, F, Cl, N, O,...)

Obr. 3 Typy vazeb [4]

Pro lepení mají největší význam sekundární vazby (cca 95 %), zejména vodíkové můstky a Van der Walsovy síly, a to jak pro pevnost/kohezi vlastního lepidla, tak adhezní síly mezi substrátem a lepidlem [2].

### 1.3 Výhody a nevýhody lepených spojů

Jako každá metoda spojování materiálů má i lepení své přednosti, ale i nedostatky, které konstruktér komponentu musí zvážit. Existují však taky oblasti, ve kterých je lepení jediným možným řešením. Takovým je například segment výroby letadel, konkrétně výroba sendvičů z tenkých slitinových, hliníkových či kompozitních pláštěů s voštinovým jádrem.

Mezi hlavní výhody lepení patří:

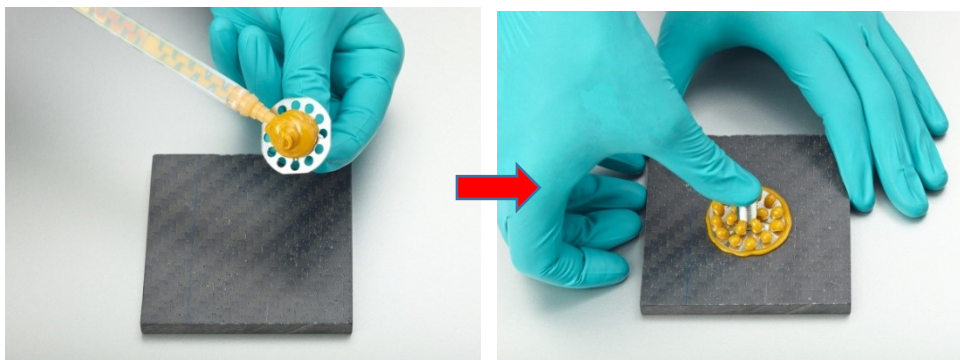
- Možnost spojení různorodých materiálů s různou tloušťkou, včetně materiálů velmi tenkých
- Rovnoměrná distribuce napětí jak statického, tak dynamického bez koncentrace do bodů vzniklých např., nýtováním či šroubováním, rozložení zatížení do větší plochy
- Nedochozí k degradaci spojovaných materiálů vlivem působení tepla nebo vznikem děr, výborná odolnost únavě materiálů
- Minimalizuje či předchází galvanické korozi při spojení dvou odlišných kovů
- Snížení váhy lepeného komponentu
- Umožňuje vytvářet pružné spoje (vyrovnání dilatací, utlumení vibrací, absorpce rázů)
- Spojení velkých i malých ploch, často komplexních či nepravidelných částí
- Možnost utěsnění spoje proti vodě, vlhkosti, průniku plynů apod.
- Zvuková a elektrická izolace
- Lepší design, pravidelná kontura

Mezi nevýhody lepení lze zařadit:

- Lepené plochy musí být dostatečně čisté
- Limitovaná tepelná odolnost výsledné lepené spáry i použitelnosti (obecně maximálně 175-200 °C)
- Stárnutí lepené spáry, které je ovlivněno časem, mechanickým zatížením, působením teploty, UV zářením, vlhkostí či chemikáliemi
- Vytvrzovací čas, dostatečný tlak a teplota lepidla
- U většiny spojů nemožnost demontáže po vytvrzení lepidla
- Vysoké požadavky na dodržení celého procesu lepení (skladování, předúprava povrchu, aplikace, fixace, vytvrzení)
- Speciální proces bez možnosti kontroly slepení nedestrukční metodou, proto je nutná implementace sledování a dokumentace celého procesu před i během výroby lepené spáry, operátoři musí být školeni pro kompetentnost této technologie
- Možný dopad na bezpečnost, zdraví a životní prostředí

V některých případech lze nevýhodu samostatného lepení změnit či zmírnit současným použitím mechanického spojení. Mluvíme pak o tzv. kombinovaném spoji. Např. u pomalu tuhnuoucích lepidel lze spoj zajistit i mechanicky, aby bylo dosaženo okamžité manipulovatelnosti [2].

Nebo naopak, v případě mechanických spojů, např. šroubů či insertů, lze tyto do materiálů, do kterých nelze vrtat či jinak mechanicky zasahovat, přilepit k podkladu vhodným lepidlem.



Obrázek 4 Použití lepidla 3M SW7270 pro lepení spojovacích matic tzv. Bigheadů [3]



## 2 ADHEZNÍ TEORIE

Neexistuje jediná teorie, která by plně vysvětlovala, k jakým interakcím dochází při lepení mezi lepidlem a substrátem. Naopak, existuje hned několik zdůvodnění adhezních a kohezních sil [2].

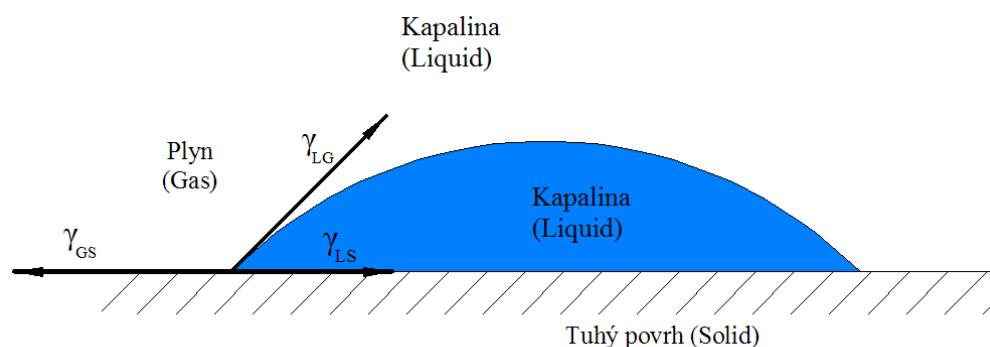
Adhezní síly mezi lepidlem a substrátem jsou nejčastěji popsány:

- Adsorpcí a smáčením povrchu
- Difuzí
- Elektrostatickou interakcí
- Mechanickým zatečením
- Chemickou vazbou
- Přechodovou/tranzitní vrstvou lepidla

### 2.1 Adsorpční teorie/smáčení povrchu

Adsorpční teorie vychází z adhezních sil vznikajících z velmi těsného kontaktu (0,1nm) mezi substrátem a lepidlem, tzv. spojení pomocí sekundárních Van der Walsových sil. Ke kontaktu, smáčení, musí dojít v co největší ploše včetně porů, bez uvěznění vzduchových bublin.

Smáčení může být charakterizováno měřením kontaktního úhlu (úhel mezi tečnou přiléhající ke kapalině/lepidlu v místě styku s podkladem), popř. kapkovou metodou [4].



Obr. 5 Měření kontaktního úhlu lepidla a podkladu [4]

K výpočtu úhlu smáčení se používá Youngova rovnice:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Každému mezifázovému rozhraní odpovídá příslušné povrchové napětí – pro rozhraní kapalina – pevná látka  $\gamma_{SL}$ , pro plyn – tuhá látka  $\gamma_{SV}$  a pro kapalinu – plyn  $\gamma_{LV}$ . Úhel smáčení  $\theta$  neboli kontaktní úhel se nachází mezi mezifázovými rozhraními kapalina – tuhá látka a kapalina – plyn.

K úplnému, spontánnímu smáčení dochází, jestliže kontaktní úhel  $\theta$  je roven  $0^\circ$ . K takovému smáčení dochází v případě kapky vody na čistém skle [2].

V případě použití lepidla na místo vody platí obecné pravidlo – čím menší kontaktní úhel, tím lepší smáčivost povrchu. Velikost úhlu je závislá na povrchové energii jak substrátu, tak lepidla.

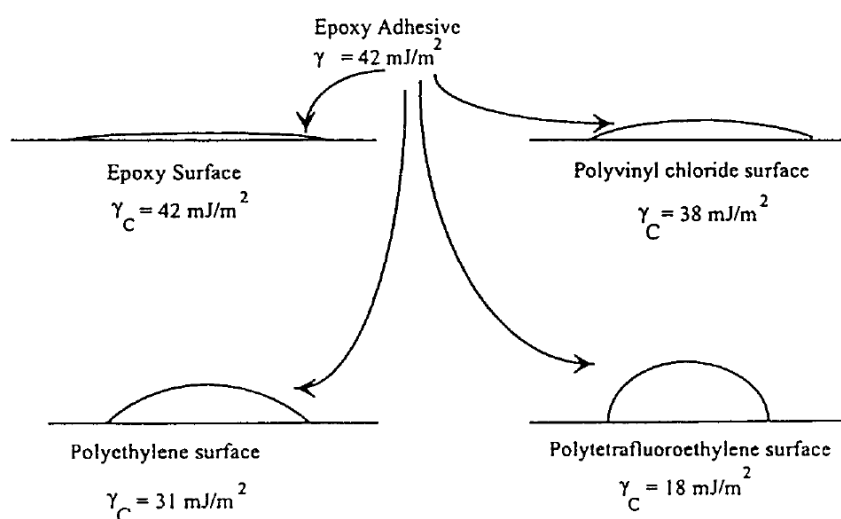
Pravidlo:

Dobrá smáčivost:  $\gamma_{\text{adhesive}} \ll \gamma_{\text{C substrate}}$  (povrch. energie lepidla  $\ll$  substrátu)

Špatná smáčivost:  $\gamma_{\text{adhesive}} \gg \gamma_{\text{C substrate}}$  (povrch. energie lepidla  $\gg$  substrátu)

Povrchové napětí = specifické povrchové napětí je množství energie, které se musí dodat kapalině pro vytvoření nového povrchu o ploše  $1\text{cm}^2$  [20].

Na obrázku 6 je uvedený příklad vztahu adheze a velikosti smáčení různých povrchů (epoxidu, PVC, PE a PTFE) s definovanou povrchovou energií  $\gamma_c$ ) kapkou epoxidového lepidla, jehož povrchové napětí  $\gamma$  je přibližně  $42\text{ mN/m}$ . Výsledná adheze bude vyšší se snižujícím se úhlem smáčení, tzn., v konkrétním případě bude nejvyšší adheze na epoxidovém povrchu, nejnižší na povrchu tetrafluorovému [2].



Obr. 6 Znázornění kontaktního úhlu nevytvrzeného epoxidového lepidla na 4 různých površích [2]

Většina lepidel má povrchové napětí v nevytvrzeném stavu kolem  $36\text{--}40\text{ mN/m}$  ( $\text{mJ/m}^2$ ). Povrchová energie materiálů, se kterými se v průmyslové praxi nejčastěji setkáváme, se pohybuje od  $19\text{ mN/m}$  (PTFE) po  $48\text{ mN/m}$  v případě organických materiálů, a v rozmezí  $200\text{ až }500\text{ mN/m}$  v případě

kovů a anorganických substrátů. Pro dostatečnou smáčivost proto bude důležité sledovat právě povrchy s nízkou a střední energií:

Střední povrchová energie	Medium Surface Energy	Polyethersulfone	PES		48
		Polyphenylene oxide	PPO		47
		Polyhexamethylene adipamide		Nylon-6/6	46
		Polycarbonate	PC		46
		Polycaprolactam		Nylon-6	42
		Polyethylene terephthalate	PET		42
		Acrylonitrile butadiene styrene	ABS		42
		Polysulfone			41
		Polymethylmethacrylate	PMMA	Acrylic	41
		Styrene acrylonitrile	SAN		40
		Polyimide			40
		Polyvinyl chloride (rigid)	PVC		39
		Polyphenylene sulfide	PPS		38
		Polyurethane	PU		38
Nízká povrchová energie	Low Surface Energy	Acetal		Delrin	36
		Polyvinyl chloride (flexible)	PVC		35
		Polystyrene	PS		34
		Surlyn ionomer			33
		Polybutylene terephthalate	PBT		32
		Polypropylene	PP		30
		Polyethylene	PE		30
		Polyvinyl fluoride	PVF	Tedlar	28
		Polyvinylidene fluoride	PVDF		25
		Natural rubber			24
		Polydimethyl siloxane	PDMS	Silicone elastomer	23
		Polytetrafluoroethylene	PTFE	Teflon	19

Obr. 7 Přehled vybraných polymerů a jejich povrchové energie [4].

Nízké povrchové napětí substrátu lze zvýšit mechanicky i chemicky, čišťením prostředky na alkalické či kyselé bázi, leptáním, zdrsňením jemným smirkovým papírem, použitím vhodného primeru či jiného chemického aktivátoru povrchu na bázi silanů či titanátů, modrou částí plamene, plasmou či korunou apod. [4].

U lepení kovů se nesmí opomenout jeho povrchová úprava, ne vždy je sám kov vrchním materiálem, který je v interakci s lepidlem.

Jelikož v praktické části se bude tato práce zabývat lepením plastů s nízkým povrchovým napětím, výčtem možných předúprav těchto povrchů a jejich detailnějším popisem se bude zabývat dále.

Smáčivost je důležitá pro dobrou přilnavost lepidla, ale pouze dobrá smáčivost materiálu není dostatečná pro konzistentní výsledek lepení.

Někdy dochází k výborné adhezi ihned po spojení a vytvrzení lepidla, spoj však časem slábne působením okolních podmínek, nejčastěji statickým či dynamickým zatížením, působením vlhkosti,

rozpouštědly, UV zářením, změkčovadly a podobně. Toto by mělo být zohledněno vhodným výběrem lepidla, ve výpočtech konstrukce lepeného spoje pak koeficientem bezpečnosti [6].

## 2.2 Difuze

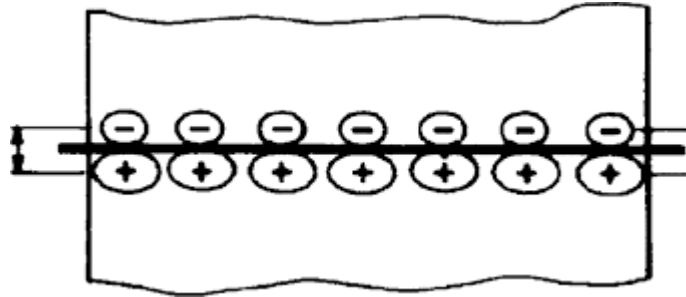
Teorie difuze je postavena na difuzi molekul jednoho materiálu do druhého přes jejich rozhraní. Tato teorie se vztahuje pro vzájemně mísitelné polymerní materiály s dlouhými dostatečně pohyblivými řetězci. Polymerní lepidla vhodná pro tento typ adhezního spojení bývají ve formě tavné či na bázi rozpouštědel, substrát bývá nejčastěji termoplast. Rovněž teplota hraje významnou roli, jestliže se dostatečně zvýší, zvýší se i pohyb molekul a jejich difuze. Toto lze pozorovat zejména u polyolefinických substrátů, například při zahřátí polyethylenu na bod měknutí 135 °C či polypropylenu na 175 °C.

Nejedná se o příliš častou metodu spojování, spíše je v této práci uvedena i z důvodu vysvětlení tzv. autoadheze některých elastomerů. Například nízkomolekulární polyizobutylenový či silikonový elastomer je schopný díky difuzi přilnout sám na sebe pouze při vývinu slabého tlaku.

Difuze může rovněž objasňovat fakt, proč některé lepidla s obsahem monomerů a zejména primery dovedou adhezně přilnout i k substrátům s nízkou povrchovou energií, jako např. polypropylen, a to i bez dalších předúprav. Dá se konstatovat, že řetězce molekul se po společné difuzi vzájemně zaklesnou do sebe a vytvoří tak pevné spojení podkladu a vhodného lepidla či primeru [4].

## 2.3 Elektrostatická interakce

Základem elektrostatické teorie adheze je rozdíl v elektronegativitě na rozhraní lepených materiálů. Jedná se o disperzní vazby, které mohou vznikat pouze na malou vzdálenost, tj. méně jak 0,5 nm (obrázek č. 8) při přechodu elektronů na rozhraní. Na jedné straně tak vzniká kladný náboj, na druhé náboj záporný. Takový vzniklý hraniční prostor se pak označuje jako EDL = elektrická dvojitá vrstva. Adhezní energie pak odpovídá síle potřebné pro oddělení této vrstvy.



Obr. 8 Schématický diagram EDL na rozhraní polymer/kov [2]

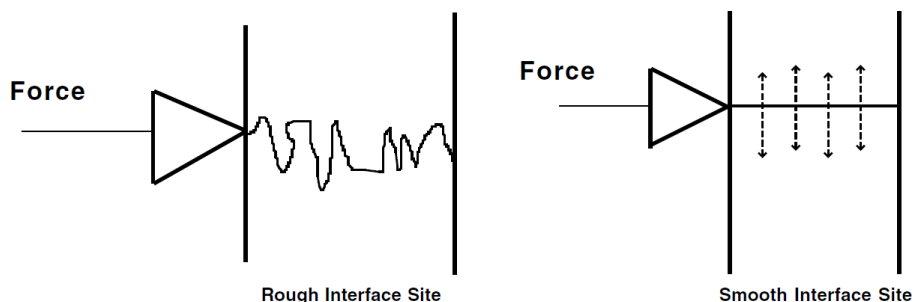
Tato teorie byla vyslovena na základě záznamu vzniklého elektrického výboje v okamžiku odlupu lepidla z podkladu [2].

## 2.4 Adheze vzniklá mechanickým zatečením

Je to vůbec nejstarší vysvětlení principu adheze lepidla, které vlivem své „tekutosti“ zateče a vyplní póry a dutiny substrátu. Po solidifikaci lepidla to již „uzamkne“ spojované materiály mechanicky.

Standardně lepený povrch nebývá rovný a hladký, skládá se z různě vysokých nerovností s proměnlivým poloměrem, viz. obr. 9. U mechanické teorie je bezpodmínečně důležité vyplnit všechny dutiny a z nich aplikovaným lepidlem vytlačit lapený vzduch, včetně mikrodutin.

Tento koncept popisuje dvě hlavní výhody. Jednak obsahem povrchových nerovností se zvyšuje kontaktní plocha lepené spáry, jednak vytvořením mechanické bariéry pro možnou působící boční sílu, viz. obrázek č. 9. (spoj s větší plochou má vyšší pevnost, než spoj s menší plochou, avšak pouze do bodu maximální plochy, pak pevnost klesá).



Obr. 9 Schéma 2 typů povrchů – zdrsňeného a hladkého, s naznačením působení boční síly [2]

Z těchto důvodů se obecně doporučuje povrchy před lepením zdrsňit. Nejpoužívanějšími metodami je pískování povrchů nebo zdrsňení brusným roumem. Zdrsňení zlepšuje a zvětšuje nejen lepený povrch, zároveň odstraňuje nečistoty a vytváří nový povrch [2].

Zároveň, jak je již naznačeno výše, při působení síly z boční strany spáry, v případě hladkého povrchu bude potřeba k porušení spoje menší síla a při vzniku trhliny nebude nic bránit v její další propagaci. Naopak, v případě zdrsňeného povrchu, a tím i vytvořením mechanických bariér, bude případná vzniklá trhlina zastavena právě těmito bariérami. Lepidlo se tak bude chovat plasticky a energie bude disipována.

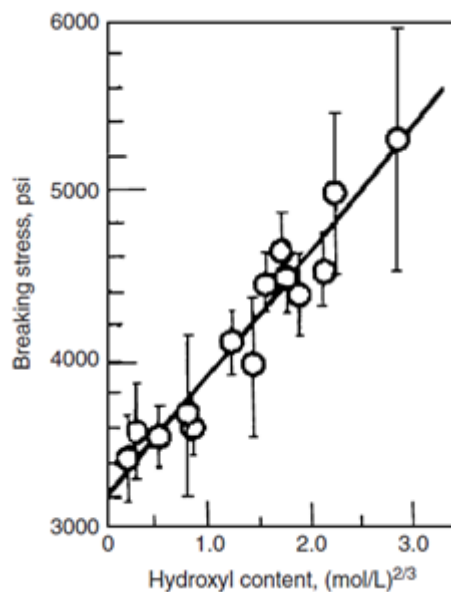
V praxi je mechanická adheze používána velmi často. Polyuretanová lepidla, obsahující menší molekuly, lépe penetrují do pórů a dutin v lepeném substrátu, což je sledované při lepení porézní kůže, dřeva atd. Rovněž vrstvy oxidů na povrchu kovových materiálů (např. po fosfátování), nebo v případě polymerních substrátů jejich pokovení, působí jako mechanické zámky.

## 2.5 Chemická vazba

Při této adhezi dochází k tvorbě kovalentních vazeb na rozhraní substrát – lepidlo. Je potřeba přítomnosti reaktivních skupin na obou stranách. Tyto vazby jsou vůbec nejpevnější a nejodolnější (vazebná energie v rozsahu 150-900 kJ/mol) a vznikají pouze na velmi krátkou vzdálenost adsorpci lepidla následovanou chemickou reakcí (často se proto v literatuře objevuje i označení „chemisorpce“).

Jedním ze současných trendů lepení nepolárních materiálů je roubování právě reaktivních skupin na molekuly nosného polymeru, a tím zvýšení pevnosti spoje [2].

Příkladem reaktivních skupin jsou hydroxylové či karbonylové skupiny. Tyto najdeme u epoxidových či polyuretanových lepidel. Čím je větší obsah těchto skupin, tím je výsledná pevnost spoje rovněž vyšší, jak je patrné z obrázku č. 10.



Obr. 10 Vztah mezi adhezní pevností a obsahem hydroxylových skupin při lepení nerezi [2].

Promotéry adheze a kompatibilizátory jsou evidentním příkladem chemické vazby, jejichž použitím se při lepení vytváří pevné a odolné spojovací můstky mezi substrátem a lepidlem. Jeden konec takové molekuly obsahuje funkční skupinu, která zreaguje se substrátem, druhý konec může obsahovat další funkční skupinu reaktivní s lepidlem. Takovým nejčastějším promotérem a kompatibilizátorem jsou organosilany, které se používají jak pro zvýšení adheze skleněných vláken k reakční matici, tak ve formě aktivátorů pro zvýšení adheze lepidel a tmelů, nebo se přímo do receptury lepidel vmíchávají [2].

## 2.6 Teorie přechodové vrstvy

Tato teorie byla popsána v okamžiku, kdy se zjistilo, že původně adhezní selhání spoje na rozhraní lepidlo – substrát je vlastně selháním kohezivním v slabé přechodové či tranzitní vrstvě.

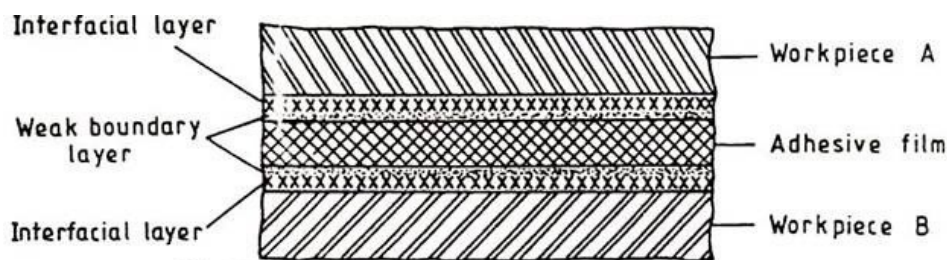
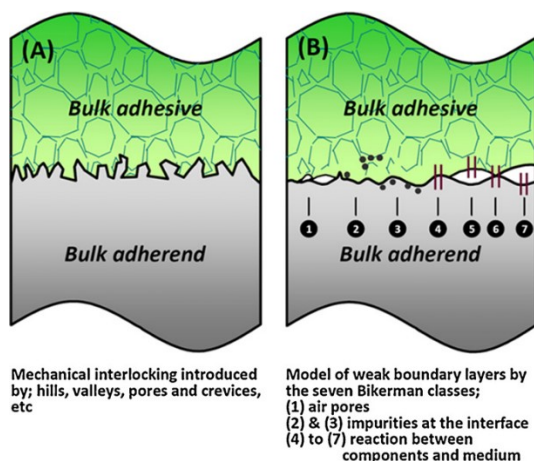


Fig. 17-12 A schematic representation of an adhesive bond.

Obr. 11 Schéma lepenou spárou s vyznačením přechodové vrstvy a rozhraní lepidlo – substrát [4]

K selhání sice dochází v blízkosti tohoto rozhraní, avšak jedná se o tvárnou plastickou deformaci či kohezivní poruchu soudružnosti právě v přechodové vrstvě [4].

Přechodová či tranzitní vrstva se tvoří před či během aplikace lepidla, zejména kontaktem s atmosférou, kontaminanty a uzavřením bublin ve spoji, u kovových materiálů kontaktem s oxidy kovů. Nebo během vytvrzování lepidla, kdy se primárně jedná o vedlejší produkty kondenzačních reakcí lepidla či migraci změkčovadel z lepidel. Rovněž se tato vrstva může objevit během provozní doby spoje, difuzí vlhkosti ze stran spoje či porézních substrátů, migrací změkčovadel či jiných nízkomolekulárních látek z lepených materiálů. Pro spoje s očekávanou dlouhou životností je proto potřeba tento otestovat nejen ihned po vytvrzení, ale i v dalším čase nebo tzv. alternativním testem stárnutí, pro který se nejčastěji používají klimakomory s definovaným cyklem namáhání simulující namáhání reálné.



Obr. 12 Schéma složení přechodové vrstvy dle Bikermana (obrázek vlevo) [7]



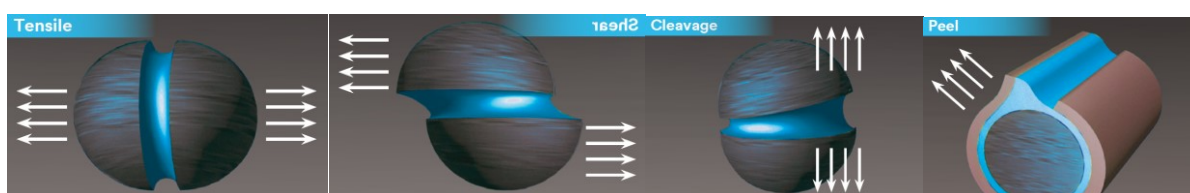
### 3 LEPENÁ SPÁRA A FAKTORY, KTERÉ JI OVLIVŇUJÍ

Při návrhu lepené spáry pro jakékoliv typy lepidel a substrátů je vždy potřeba zajistit čistotu lepených povrchů, eliminovat vznik slabé tzv. přechodové vrstvy a rovněž dostatečné smáčení. Dále je nutné zohlednit proces „solidifikace“ použitého lepidla či tmelu a následného vzniku struktury lepené spáry, které v provozních podmínkách bude muset odolávat pracovnímu zatížení a vlivům prostředí, ve kterém se bude nacházet. Je proto důležité navrhnout geometrii lepené spáry tak, aby maximálně využívala jednotlivých vlastností použitých lepidel. Ty samozřejmě s použitými substráty mají své vlastnosti a specifika jak při aplikaci, tak v dalším procesu během celé své životnosti [4].

#### 3.1 Mechanické zatížení lepené spáry

Na zatížení lepené spáry se lze podívat jak z externího pohledu, myšleno přes zatížení, které bude na spoj působit během jeho životnosti z prostředí, ve kterém bude lepený výrobek provozován, tak i z pohledu vnitřního, tzn. možných vzniklých napětí, které do lepeného spoje zanášíme při jeho tvorbě, při tzv. solidifikaci použitého lepidla či tmelu [4].

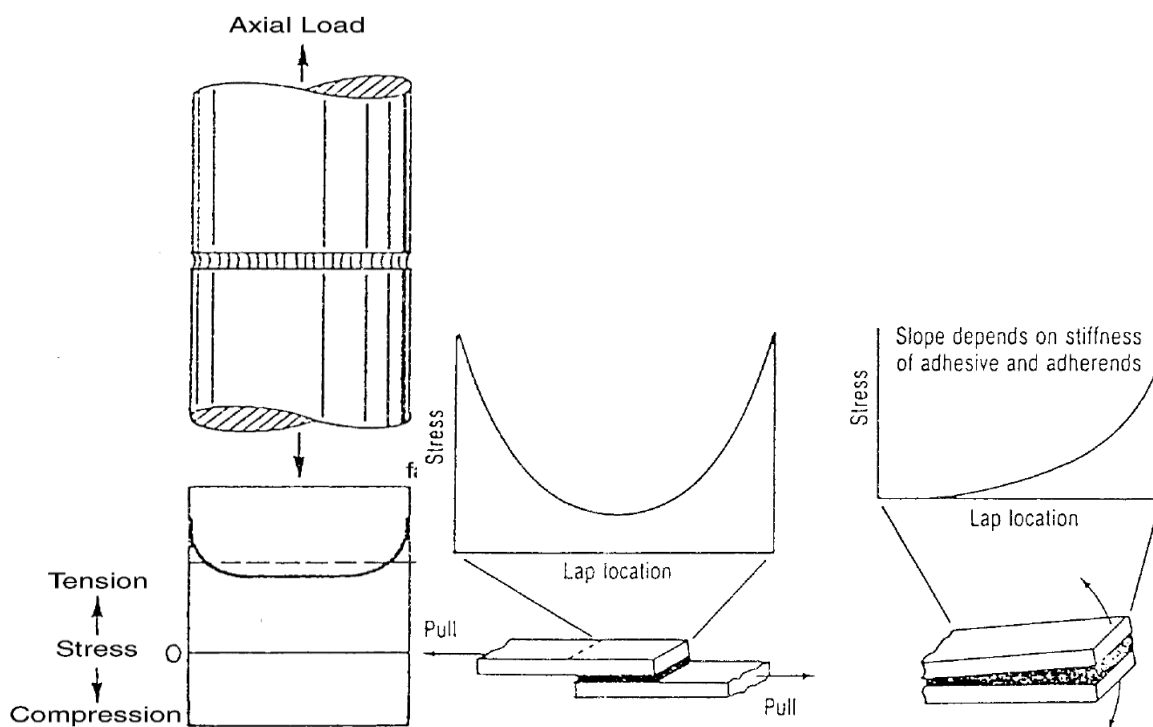
Mechanické zatížení lepené spáry z externích zdrojů namáhání je statické či dynamické, popřípadě zatížení v rychlosti (tzv. Crash test). Rozlišujeme namáhání v tahu (tensile), ve smyku (shear), rozvoru (cleavage) a odlupu (peel). Důležité je tedy znát typ namáhání a velikost deformace [8].



Obr. 13 Čtyři základní typy zatížení [8]

Je však potřeba zdůraznit, že většina reálných namáhání je kombinací zmíněných typů zatížení. K uniformnímu typu zatížení tahu, popř. v kompresi, což je opačné zatížení k tahu, by docházelo pouze v případě působení vnější síly kolmo k rovině příčného řezu a pouze v případě působení takovéto síly na celou plochu řezu. Společně s působením zatížení spáry na smyk jsou tyto vnější silové působení pro lepenou spáru nejvýhodnější. Zatížení se totiž rozloží do celé lepené plochy. V takovém případě bychom mohli konstatovat, že spoj s větší plochou odolá většímu zatížení. Z měření je však patrné, že tato úměra funguje pouze do určité hodnoty, velikosti slepené plochy, od této

velikosti se dále pevnost spoje nezvyšuje úměrně. Tento fenomén je spojen s rozložením napětí, které je větší v krajích lepené spáry než uprostřed spoje, jak ukazují obrázky níže.



Obr. 14 Ukázka typů zatížení spoje – první obrázek v tahu, druhý ve smyku a třetí v rozvoru s vyznačením rozložení napětí po délce spoje [2].

K poruše spoje dochází vždy v nejslabším místě, z pohledu působení vnější síly tam, kde je napětí ve špičkách, maximech. Z obrázků je patrné, že se jedná o kraje lepených spár. Jedním z úkolů konstruktérů je tak tyto napěťové špičky minimalizovat, působení napětí rovnoměrně rozložit, a to jak výběrem vhodných materiálů, substrátů i lepidel, tak geometrií lepeného spoje.

### 3.2 Tuhost lepidla

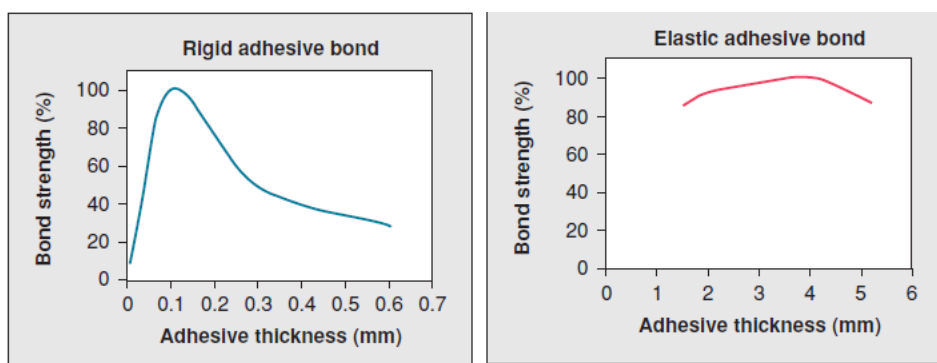
Lepidla posuzujeme z hlediska jejich tuhosti a pružnosti. U pružných lepidel sledujeme nižší napěťové špičky, jelikož se působení vnějších sil distribuuje do větší plochy. Na druhou stranu pružná lepidla mají obecně nižší kohezní pevnost, to znamená, že výsledná pevnost spoje bude kompromisem mezi pevností a pružností. Jaké zátěži lepidlo odolá je dáno jeho modulem pružnosti v tahu, tzv. E-modulem. Lepidla s nižším modulem budou pružnější a budou mít větší odolnost namáhání na odlup nebo rozvor, naopak při působení namáhání ve smyku bude jejich pevnost nižší.

Citlivost na růst a propagaci trhlin je rovněž větší u křehkých a tvrdých lepidel s vysokým modulem. Lepidla pružná a vyztužená budou mít v únavových testech daleko vyšší životnost než lepidla křehká.

V případě spojů, u kterých se očekává během jejich životnosti odolnost externímu zatížení na odlup či rozvor, či internímu zatížení vycházející například z různé teplotní roztažnosti či smrštění materiálů, je vhodné použít lepidla či tmely pružné či vyztužené. Zejména, bavíme-li se o lepení plastů či elastomerů. Často je konstruktér postaven před potřebu vývoje spoje pevného v odlupu a zároveň odolného vysokým teplotám. Obvykle polymery s vyšším stupněm prosíťování jsou odolnější, ale zároveň křehčí. Odpovědí jsou receptury termosetických lepidel tzv. vyztužených, takových, které obsahují ve směsi i mikročástice elastomeru [2].

### 3.3 Tloušťka lepené spáry

Pro dobrý výsledek lepení je nutné, aby lepený spoj byl homogenní, jeho tloušťka byla ve všech místech stejná. Obecně se u strukturálních spojů konstruktér snaží navrhnout lepenou spáru co nejtenčí, v rozmezí 0,15 – 0,3mm. V tomto rozsahu tloušťky lze pozorovat téměř konstantní pevnost ve smyku. Teprve s vyšší tloušťkou lepidla hodnota pevnosti klesá s ohledem na charakteristiku lepidla, zdali se jedná o lepidlo tvrdé a křehké či elastomerní, pružné. Rozdíly pro oba typy lepidel jsou patrné z obrázků níže [9]:

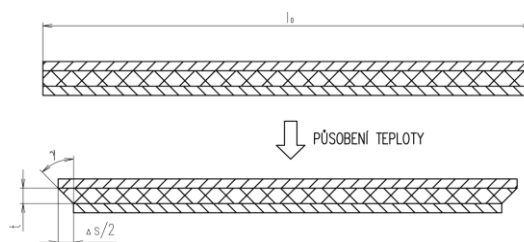


Obr 15 Znárodnění závislosti pevnosti spoje na jeho tloušťce pro struktur. a elastomer. lepidla [9]

Důvodem je pevnost samotného lepidla, která je na jeho povrchu větší než jeho koheze uvnitř materiálu. Rovněž zatížení se s rostoucí tloušťkou lepené spáry mění z jednoosého na víceosé. Z tohoto důvodu budou k tomuto jevu více náchylná lepidla tvrdá a křehká než pružná. Z laboratorních

měření je také patrné, že s vyšší tloušťkou spoje se zvyšuje procento obsahu bublin, dutin a jiných pevnost snižujících defektů.

Správná tloušťka lepené spáry je velice důležitým faktorem při lepení různorodých materiálů, zejména s různou teplotní dilatací. Nedostatečná tloušťka lepidla je jednou z nejčastějších příčin selhání spoje. Důležitá je nejen teplota při aplikaci lepidla, ale i teplota (její maxima a minima), které bude lepený spoj vystaven v průběhu své životnosti. Koeficient teplotní roztažnosti je materiálová charakteristika nejen substrátů, ale i samotných lepidel. V důsledku různých roztažností se tak do spoje vnáší interní napětí, které při překročení určité hranice může způsobit destrukci spoje. Například u lepidel vytvrzovaných při vysoké teplotě (mnohdy i 180 – 200°C) se materiály v takovýchto podmínkách „ustálí“, k problémům může docházet při následném ochlazení, kdy může docházet k rozdílné míře smrštění použitých materiálů. Obráceně lze pozorovat fakt, že při ohřívání lepeného komponentu se použité materiály prodlužují každý jinak, v závislosti na svém složení. Nejdůležitější je si tento fenomén uvědomit při lepení plastů ve všech kombinacích a při lepení hliníkových slitin. Při použití materiálů s různou roztažností bude při změně teploty docházet k deformaci lepidla, viz. obrázek níže:



Obr. 16 Znárodnění deformace lepidla vlivem různé roztažnosti substrátů při změně teploty [8]

Pro výpočty doporučené minimální tloušťky lepeného spoje zohledňující zmíněné interní pnutí se používá několik výpočtů vycházející z různých teorií. Často se označuje i jako napětí vlastní [8].

Pro účely této práce bylo použito dvou jednodušších vzorců určených jak pro tenké pevné spoje (1) (tzv. strukturální), tak pro spoje tlustší s použitím pružných lepidel (2):

$$\tau = \frac{\Delta T(k_1 - k_2)}{\left(\frac{1}{E_1}\right) - \left(\frac{1}{E_2}\right)} \quad (1)$$

kde:

$\tau$  .... smykové napětí v lepidle vzniklé vlivem různé teplotní roztažnosti lepených substrátů

$E_1, E_2$  .... Youngovy moduly substrátů

$\Delta T$  .... rozdíl teploty při aplikaci a nejvyšší či nejnižší teplotou v provozu (počítá se největší rozdíl)

$k_1, k_2$  .... koeficienty teplotní roztažnosti použitých materiálů

$$\tau = \Delta T(k_1 - k_2) \left( \frac{GL}{2d} \right) \quad (2)$$

kde:

$\tau$  ... smykové napětí v lepidle (na okraji lepené spáry) vzniklé vlivem různé teplotní roztažnosti substrátů

$G$  ... smykový modul lepidla

$d$  ... tloušťka lepidla

$L$  ... délka lepené spáry

K metodám, které kompenzují rozdílnou teplotní roztažnost lepených substrátů, patří použití pružných lepidel, či použití materiálů – substrátů a lepidla s podobnými koeficienty teplotní roztažnosti. Toho lze dosáhnout i použitím vhodných vyztužujících plniv, které jsou schopné roztažnost redukovat.

Jak zmíněno výše, jedná se pouze o vliv konkrétních interních pnutí, výpočty nezohledňují zatížení externí.

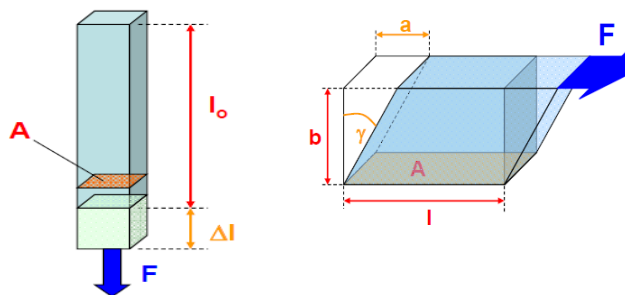
Takové označujeme jako napětí jmenovité, a to jmenovité napětí v tahu (3) a jmenovité napětí ve smyku (4).

Jelikož jednotlivá napětí nelze sčítat, ačkoliv v reálných aplikacích se jedná právě o kombinaci těchto obou zatížení, používá se pro vyjádření výsledného napětí, tzn. napětí srovnávací nebo redukované (5).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (4)$$

$$\sigma_v = 0,5 \cdot \sigma + 0,5 \cdot \sqrt{\sigma^2 + 4\tau^2} \quad (5)$$



Obr. 17 Zatížení v tahu (vlevo) a ve smyku (vpravo) [20]

kde:

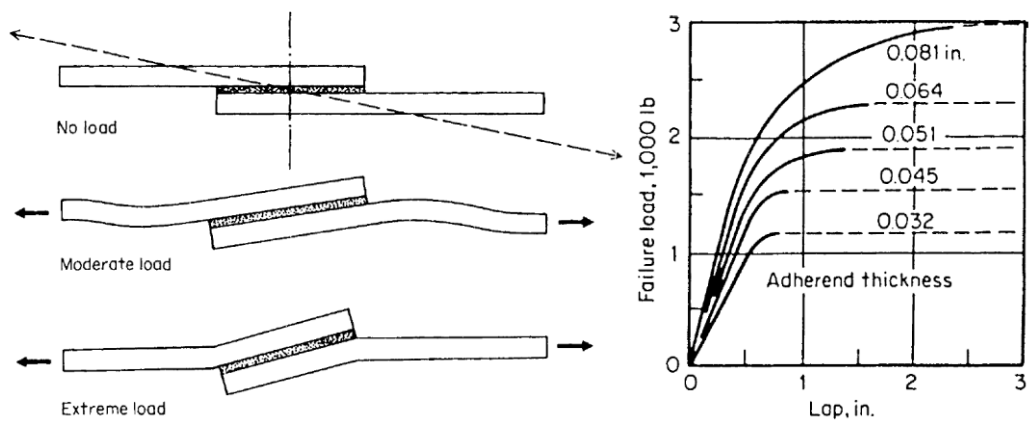
$F$  ... je síla, která působí na lepený spoj

$A$  ... plocha, na kterou působí síla  $F$

Vztah (5) se nejčastěji používá pro pružné spoje namáhané ve více směrech. Nezohledňuje však koncentrace napětí.

Z výše uvedeného a dalších obecných pravidel pro návrh bezpečného lepeného spoje lze vyzdvihnout tyto základní pravidla:

- Minimalizovat působící napětí na lepenou plochu
- Působící napětí převést na smykové zatížení
- Naopak minimalizovat působení síly v odlupu či rozvoru
- Působící napětí rozvést uniformně přes celou lepenou plochu
- Pevnost spoje se zvyšuje úměrně se zvyšující se šířkou lepeného spoje, širší lepená spára se rovná vyšší pevnosti, ale délka přeplátování neznamená vždy vyšší pevnost
- Obecně – tuhá lepidla jsou pevnější ve smyku, pružná lepidla v odlupu
- Ačkoliv kohezně pevnější lepidla poskytují obecně vyšší pevnost lepené spáry, pružnější lepidla s nižší kohezní pevností mohou vytvořit pevnější spoj tam, kde napětí není rozložené nerovnoměrně
- Tuhost lepených materiálů ovlivňuje pevnost spoje. Obecně, čím je substrát pevnější s ohledem na pevnost lepidla, tím je rovnoměrněji rozložené napětí a spoj dosahuje větší pevnosti
- Čím je vyšší  $E$  modul a tloušťka substrátu, tím dochází k jeho menším deformacím během zatížení – toto chování popisuje obrázek níže:



Obr. 18 Vlevo – znázornění působení síly různé velikosti na poddajnější materiál – z napětí ve smyku se stává napětí smíšené, včetně odlupu či rozvoru. Vpravo – vliv tloušťky substrátu na pevnost spoje [2].

## 4 SUBSTRÁTY A JEJICH POVRCHOVÁ ÚPRAVA

Pro oblast lepení je znalost složení a struktury lepených substrátů jedním z nejdůležitějších parametrů. Na lepené materiály pohlížíme jak již při návrhu spoje, tak při hodnocení možného adhezního selhání.

Z pohledu složení lze lepené materiály rozdělit do dvou hlavních skupin – anorganické materiály a organické. Mezi anorganické materiály řadíme kovy a jejich slitiny včetně vrchních zoxidovaných vrstev, mezi organické materiály plasty a elastomery.

Každá z obou skupin materiálů má své specifika a jejich příprava před lepením může být rozdílná.

Předúprava kovových materiálů zahrnuje několikastupňový proces, ne vždy jsou aplikovány všechny stupně předúpravy. Lze konstatovat, že získání kvalitního lepeného spoje dvou kovových substrátů není možné bez čištění a zdrsnění povrchů. Kovy totiž mají vysokou povrchovou energii (více jak 400 mN/m) a absorbují mastnotu a kontaminanty z atmosférického prostředí. Proces předúpravy se tedy skládá vždy z čištění povrchu rozpouštědly či jinou chemikálií, často aplikovaného mechanického odstranění uvolněných vrchních vrstev (zdrsněním či opískováním), ze zvýšení odolnosti korozi žíháním či leptáním a primerování, které zvyšuje smáčivost a ochranu povrchu proti oxidaci.

Důležitým rozdílem mezi kovovými a plastovými povrchy při lepení je jejich povrchová energie. Z hodnot kolem 400 mN/m pro kovy se dostáváme na hodnoty 18 až 50 mN/m. Z tohoto pohledu je povrchová energie několikanásobně nižší. V podstatě se dají plasty z tohoto pohledu rozdělit pouze na dvě skupiny – s nízkou a střední povrchovou energií. Při lepení plastů je jejich povrchová energie pouze jednou z důležitých charakteristik ovlivňující smáčivost povrchu lepidlem. Je nutné rovněž zohlednit polaritu lepených plastů, jejich reaktivitu, strukturu a mobilitu polymerních řetězců a v plastech obsažená aditiva, která mohou být v interakci s lepidlem a obráceně.

Podle molekulární struktury, obsahu polárních či polarizovatelných skupin na povrchu lepeného plastu lze odvodit, jaké vazby s použitým lepidlem budou vznikat (např. dipólové, indukční či disperzní).

Plasty polárního typu obsahují funkční skupiny na bázi hydroxidů, aminů, karboxylových kyselin esterů a éterů, ketonů, kyano a uretanů, chlorové či fluorové skupiny, např. PVC, ABS, PC, epoxidy či polyuretany.



Disperzní nebo polarizovatelné typy plastů mají násobné vazby či aromatická jádra, ve kterých jsou elektrony dostatečně mobilní a vyvolávají indukční či disperzní interakce, a tím vytvářejí dočasné dipóly, např. polystyren (obsahuje mobilní benzenová jádra) [2].

Nepolární plasty nemají žádnou polární skupinu a pouze jednoduché vazby, jsou schopné pouze velmi omezených indukčních a disperzních interakcí, např. PE, PP, silikony.

Dalším fenoménem však může být případ, kdy funkční či reaktivní skupiny jsou sice v plastu přítomny, ale neobjevují se na jeho povrchu, který z hlediska lepení je pro nás zásadní. Například u sterických polymerních struktur či reaktivních bočních skupin, které jsou nějakým způsobem blokovány (krystalické regiony) či nemobilní, je i přes jejich přítomnost schopnost adheze a vazeb s lepidlem velmi nízká. Například polyamid je i přes přítomnost dusíku obtížně lepitelný [2].

Jelikož praktická část této Diplomové práce se zabývá lepením právě plastových materiálů, konkrétně termoplastické voštinové desky na ocelový rám, avšak s povrchovou vrstvou také na bázi plastu, budu se dále zabývat podrobněji pouze předúpravou plastových materiálů (dále se již nezaobírám předúpravou kovů před lepením).

## 4.1 Povrchová úprava plastů před lepením

Povrchová předúprava plastů je komplexnější jak u kovů a jeho slitin. Plasty mají daleko nižší povrchovou energii, nižší pevnost v tahu a zejména polymerní povrchy jsou daleko dynamičtější jako povrchy kovové. To způsobuje velkou variabilitu ovlivňující výsledný výkon lepené spáry.

Je proto nutné si před lepením uvědomit následující fakta:

- Téměř žádný plast se při lepení nenachází jako čistý polymer, ale obsahuje antioxidanty, změkčovadla, maziva a lubrikanty, plniva a další aditiva
- Plasty mají širokou distribuci molekulové hmotnosti, nízkomolekulární látky tak mohou snadněji pronikat do polymerních substrátů
- Většina plastů má relativně nízkou povrchovou energii, většina vysoko pevnostních lepidel či tmelů tak nebude tento povrch spontánně smáčet
- Plasty často obsahují separátory, jak z jejich výroby, tak z následného opracování
- Pokud jsou plastové výrobky lisovány při vysokých teplotách v kovových formách, jejich povrch bude vykazovat odlišné charakteristiky než materiál vnitřní v důsledku možné interakce povrchu s formou

Předúpravu plastů před lepením lze rozdělit do 4 procesů: čištění, odstranění povrchové vrstvy plastu (tzv. ablace), zesíťování a chemická modifikace povrchu (nejčastěji oxidace). Cílem těchto předúprav je zvýšení povrchové energie substrátu a zlepšení smáčivosti povrchu lepidlem či tmelem. V tabulce níže lze pozorovat, jak se může změnit úhel smáčení po ošetření různých povrchů plazmou [2]:

		Trademark or generic name	Initial surface energy (dynes/cm)	Final surface energy (dynes/cm)	Initial water contact angle (degrees)	Final water contact angle (degrees)
Hydrocarbons:						
PP	Polypropylene	Marlex, Profax	29	>73	87	22
PE	Polyethylene	Alathon, Dylan	31	>73	87	42
PS	Polystyrene	Styron, Lustrex	38	>73	72.5	15
ABS	Acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer	Cycolac	35	>73	82	26
—	Polyamide (Nylon)	Zytel	<36	>73	63	17
PMMA	Polymethyl methacrylate		<36	>73	—	—
PVA/PE	Polyvinyl acetate/polyethylene copolymer	Elvax	38	>73	—	—
—	Epoxy	Araldite, Epon	<36	>73	59.0	12.5
—	Polyester		41	>73	71	18
PVC	Rigid polyvinylchloride	Geon	39	>73	90	35
PF	Phenolic		—	>73	59	36.5
Fluorocarbons:						
ETFE	ETFE/PE Copolymer	Tefzel	37	>73	92	53
FEP	Fluorinated ethylene propylene	Teflon, Halon, Fluon	22	72	96	68
PVDF	Polyvinylidene fluoride	Kynar	25	>73	78.5	36
Engineering Thermoplastics:						
PET	Polyethylene terephthalate	Rynite, Mylar, Melinex	41	>73	76.5	17.5
PC	Polycarbonate	Lexan, Merlon	46	>73	75	33
PI	Polyimide	Kapton	40	>73	79	30
—	Polyaramid	Kevlar		>73	—	—
—	Polyaryl etherketone	PEEK	<36	>73	92.5	3.5
—	Polyacetal	Delrin, Celcon	<36	>73	—	—
PPO	Polyphenylene oxide	Noryl	47	>73	75	38
PBT	Polybutylene terephthalate	Valox, Tenite, Celanex	32	>73	—	—
—	Polysulfone	Udel	41	>73	76.6	16.5
PES	Polyethersulfone	Victrex	50	>73	92	9.
—	Polyarylsulfone	Radel	41	>73	70	21
PPS	Polyphenylene sulfide	Ryton	38	>73	84.5	28.5
Elastomers:						
SR	Silicone	Silastic, SR, Rhodorsil	24	>73	96	53
—	Natural rubber		25	>73	—	—
—	Latex		—	>73	—	—
PUR	Polyurethane	Cyanaprene, Adiprene	—	>73	—	—
SBR	Styrene Butadiene Rubber	Sanoprene	48	>73	—	—
Fluoroelastomers:						
FPM	Fluorocarbon copolymer	Vilton, Fluorel	<36	>73	87	51.5

Obr. 19 Přehled změn velikosti kontaktního úhlu a povrchové energie po působení plazmy na vybraných plastech [2]

Jaká konkrétní předúprava bude zvolena, vždy záleží na požadovaném výsledku, tj. jakou pevnost a životnost očekáváme od lepené spáry. Rovněž do volby vstupuje požadavek na opakovatelnost dané předúpravy, její náklady, dostupnost a v neposlední řadě rovněž zátěž pro životní prostředí.

Postup předúpravy tak může obsahovat pouze jeden krok, ale častěji následných operací více: od základního očištění – odstranění kontaminantů a separátorů z povrchu vhodným rozpouštědlem, přes mechanické zdrsňení až po oxidaci, plazmu nebo speciální chemickou předúpravu. Cílem oxidace je aplikovat na povrch aktivní – funkční skupiny, změna topografie povrchu lepeného materiálu (zejména pro polyolefinické materiály). Cílem plazmatického ošetření může být jednak odstranění kontaminantů, ale zejména povrchové zesíťování v případě použití inertního plynu, nebo při použití atmosférické směsi či kyslíku, začlenění aktivních skupin do povrchu substrátu. Cílem chemické předúpravy je modifikace nízkého povrchového napětí, resp. zlepšení smáčivosti povrchu a zvýšení adheze použitých lepidel [5].

V praxi je nejčastěji aplikován postup očištění vhodným rozpouštědlem (krok 1) – mechanické zdrsňení (krok 2) – opětné očištění rozpouštědlem (krok 3) – chemická předúprava (krok 4). Sled těchto kroků musí být bezpodmínečně dodržen. Prvotní očištění odstraní největší organické nečistoty. Cílem mechanického zdrsňení je jednak zbavení se slabé přechodové vrstvy, jednak zvýšení povrchu pro kontakt s lepidlem. Následné očištění odstraní uvolněné kontaminanty z předešlého obroušení. Kdyby bylo prvotní odmaštění vynecháno, došlo by pravděpodobně k zabroušení neodstraněných kontaminantů hlouběji do povrchu a k možnému přenosu nečistot brousícím médiem po povrchu.

#### **4.1.1 Krok č. 1 a 3 - odmaštění**

Cílem tohoto procesu je odstranění kontaminantů z lepeného povrchu. Kontaminanty mohou být dvojího původu – zbytky separátorů z předešlé výrobní operace výroby plastů a kontaminanty absorbované na povrchu skladováním, dopravou a manipulací. Nejlepším zdrojem informace, jaké rozpouštědlo použít pro odstranění separátorů, je výrobce či dodavatel konkrétního plastu. Rozpouštědlo však musí být zvoleno velmi opatrně i s ohledem na druh plastu, aby nedošlo čištěním k jeho rozpuštění či degradaci vlastností nebo vzhledu. Níže v tabulce jsou uvedeny základní polymery a doporučená rozpouštědla:

Plastic	Solvent
Acetal (copolymer)	Ketone
Acetal (homopolymer)	Ketone
Acrylonitrile–butadiene–styrene	Ketone
Cellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butyrate, cellulose nitrate	Alcohol
Fluorocarbons	Chlorinated alcohol or ketone
Polyamide (nylon)	Ketone
Polycarbonate	Alcohol
Polyolefins	Ketone
Polyethylene terephthalate (Mylar)	Ketone
Polyimide	Ketone
Polymethyl methacrylate, methacrylate butadiene	Ketone or alcohol
Polyphenylene oxide	Alcohol
Polyphenylene sulfide	Ketone, chlorinated solvents
Polystyrene	Alcohol
Polyvinyl chloride, polyvinyl fluoride	Ketone, chlorinated solvents
Thermoplastic polyester	Ketone
Thermoset plastics	Ketone

Obr. 20 Rozpouštědla pro vybrané polymerické materiály [2].

Významnou charakteristikou k popisu interakce povrchu polymeru s prostředím je tzv. Parametr rozpustnosti označovaný jako  $\delta$ . Jedná se o souhrnnou tabelizovanou hodnotu jak pro konkrétní rozpouštědlo, tak polymer, která charakterizuje mezimolekulovou kohezi mezi molekulami rozpouštědla nebo mezi molekulou rozpouštědla a molekulou polymeru. Jako první ji v roce 1936 definoval Joel H. Hildebrand [4].

Je definovaná vztahem:

$$\delta = \sqrt{e} \text{ nebo-li } \delta^2 = e$$

kde:

$\delta$  ... je parametr rozpustnosti

$e$  ... hustota kohezní energie

Hustota kohezní energie  $e$  je pro dané rozpouštědlo konstantou, je však závislá na teplotě, uvádí se v jednotkách SI [MPa]<sup>1/2</sup> nebo [cal.cm<sup>3</sup>]<sup>1/2</sup>. Kapaliny s podobnými hodnotami  $e$  jsou vzájemně dobře rozpustné. Při posuzování rozpustnosti konkrétního polymeru v rozpouštědle se předpokládá, že rozdíl parametru rozpustnosti  $\delta$  rozpouštědla a polymeru musí být menší jak 6:

rozdíl  $\Delta\delta = \delta \text{ rozpouštědlo} - \delta \text{ polymer} < 6$  [9]

Tzn. čím je rozdíl menší, tím větší rozpouštění či bobtnání polymeru v daném rozpouštědle.

Pro přesnější popis rozpustnosti polymeru v rozpouštědle se používá parametr rozpustnosti, který zohledňuje všechny 3 mezimolekulární síly – disperzní, polární dipólové a vodíkové vazby, jehož autorem je Charles M. Hansen. Jeho definice parametru rozpustnosti  $\delta$  je dáno takto:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

kde:

$\delta_D$  ... podíl disperzních sil

$\delta_P$  ... podíl polárních dipólových sil

$\delta_H$  ... podíl vodíkových vazeb

Polymer	Parametr rozpustnosti $\delta/SI$	Chemické prostředí	Parametr rozpustnosti $\delta/SI$
polytetrafluoretylen	12,68	Hexan	14,90
polyetylen	16,16	Dietyler	15,40
přírodní kaučuk	16,57	Tetrahydrofuran	19,46
polypropylen	16,77	Xylen	18,10
polymethylmetakrylát	22,64	Toluen	18,30
polystyren	20,15	Dimetylsulfoxid	26,40
polyvinylacetát	22,43	Dimetylketon	19,94
polyvinylchlorid	20,30	Dimetylformamid	24,70
epoxidové praskyřice	24,57	N-metyl-2-pyrrolidon	22,96
polyuretan	18,12	Ethanol	26,2
polyamid	24,83	Methanol	29,7
polyvinylalkohol	47,86	voda	48,00

Obr. 21 Příklady parametrů rozpustnosti pro vybrané polymery a rozpouštědla [4].

#### 4.1.2 Krok 2 – zdrsnění

Zdrsnění povrchu je levná na obsluhu nenáročná nechemická předúprava s cílem mechanického odstranění kontaminantů, zbytků separátorů, slabé přechodové vrstvy plastu a zároveň zvýšení kontaktní plochy pro lepidlo. Pro tyto účely se nejčastěji používá smirkový papír drsnosti 80-120, popř. jiná brusná rouna k tomuto účelu doporučená, např. výrobek firmy 3M Scotch-Brite (fialový), někdy

taky opískování. Ne vždy je tento krok relevantní, např. u dekorativních povrchů s estetickým požadavkem na hladký nebo průhledný povrch, by zdrsňení způsobilo vizuální defekty.

Nevýhodou tohoto kroku je prašnost, a tak nutnost kontroly její úrovně na pracovišti.

#### 4.1.3 Krok č. 4 – chemická předúprava

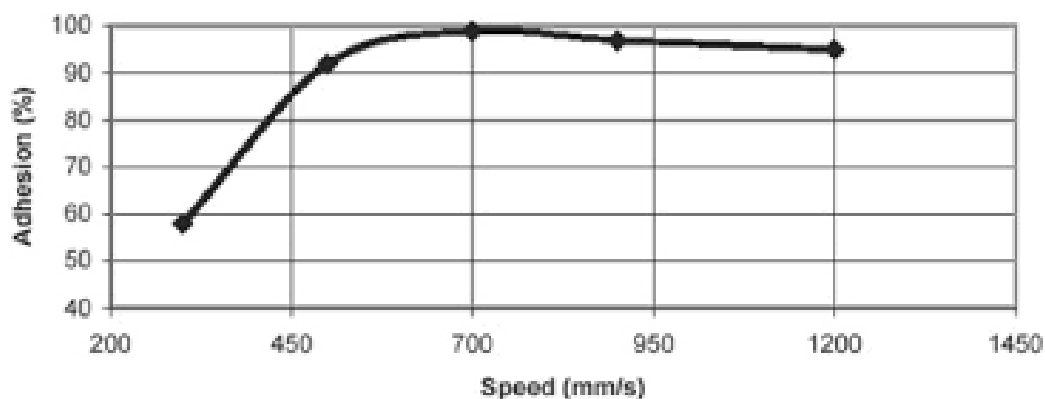
Tato část zahrnuje úpravu povrchu jak oxidací, korónovým či plazmatickým výbojem nebo aplikací aktivátoru či vhodného primeru. Všechny úpravy směřují k aktivaci lepeného povrchu a zabudování funkčních skupin do vnější vrstvy plastu a lze je rozdělit na fyzikální či chemické předúpravy.

Mezi aktivní fyzikální předúpravy patří ožeh plamenem, koronový výboj a plazma. Mezi aktivní chemické předúpravy řadíme promotéry adheze, aktivátory a primery.

**Ožeh plamenem** – využívá se pro odstranění kontaminantů a oxidaci polymerního povrchu. Expozice povrchu modré oxidující části plamene zejména metanu či propan-butanu s přídavkem kyslíku trvá v řádech sekund, správně ošetřený povrch se lehce leskne. Důležitým faktorem vyjma délky, resp. časové expozice v plameni, je i vzdálenost jeho působení. Nevýhodou může být špatný odhad délky působení a s ním spojená degradace materiálu, resp. jeho spálení.

Nejčastěji se tato předúprava používá pro polyolefiny a polyetylen-tereftalát.

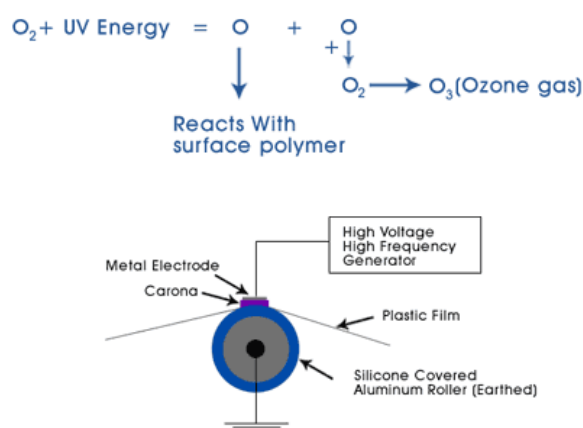
Plamen obsahuje excitované atomy a molekuly kyslíku, hydroxidů, oxidů dusíku a další, které jsou schopny nahradit vodík na polymerním povrchu právě funkčními skupinami kyslíku. Nejčastěji se vytváří vazby  $-C=O$  a  $-OH$ , které následně mohou reagovat s aktivními skupinami lepidla či tmelu [5].



Obr. 22 Znárodnění vlivu rychlosti působení plamene na výslednou adhezi lepidla na lisovaném sklem vyztuženém termoplastu [5]

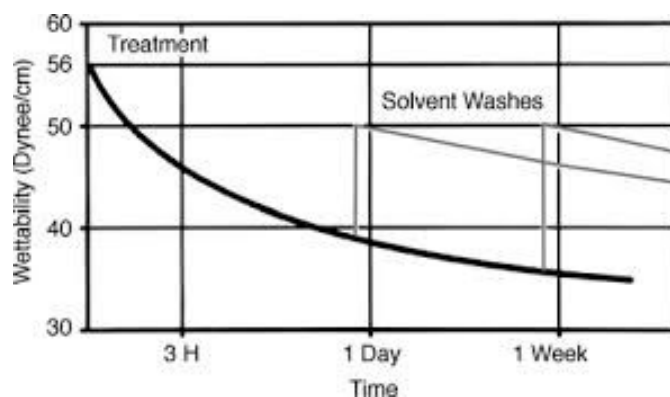
**Ošetření koronovým výbojem** – ke koronovému výboji dochází při atmosférickém tlaku v kontrastu s nízkoteplotní plazmou, která vyžaduje vakuum či snížený tlak. Koronový výboj je složen z elektricky nabitých částic – elektronů a iontů – které jsou urychlovány v elektrickém poli. Je generován ve vysokofrekvenčním generátoru elektricky spojeným se statickou elektrodou, která se chová jako katoda. Anodou bývá opracováván vzorek. Celý systém musí být uzemněn. Velmi reaktivní ionizované částice v prostoru mezi katodou a anodou bombardují a penetrují do molekulární struktury substrátu, mají dostatečnou energii k rozrušení původních molekulových vazeb. Vzniklé volné radikály okamžitě reagují s kyslíkem a vytvoří polární skupiny na povrchu, u kterého následně dochází k zvýšení jeho povrchové energie a lepší smáčivosti [5].

Koronového výboje se především využívá k ošetření filmů a fólií na bázi PE, PP před jejich potiskem. Zařízení pro koronový výboj není drahé a je snadno využitelné i pro kontinuální procesy.



Obr. 23 Základní schéma předúpravy koronou plastové fólie [15]

Parametry, které ovlivňují výkon tohoto typu předúpravy, jsou příkon, teplota, rychlost posuvu vzorku a vlhkost. U dlouho skladovaných fólií byl zaznamenán nižší výkon ošetření než u čerstvě vytlačených či vyfukovaných produktů. Pravděpodobně to souvisí s migrací nízkomolekulárních látek na povrch vlivem právě dlouhého skladování. Jedním z nejdůležitějších faktorů, resp. omezení předúpravy koronou, je její krátká životnost. Získaná povrchová energie začne téměř okamžitě klesat opět vlivem migrace nízkomolekulárních látek z polymeru. Rychlost poklesu povrchové energie však bude různá pro různé materiály, použitelnost bude rovněž závislá na typu použitého lepidla.



Obr. 24 Závislost poklesu smáčivosti povrchu polymer. materiálu na čase od aplikace korony [5]

Při ošetření korunou je generován ozón, viz. obrázek 22, proto pro eliminaci jeho vysokých koncentrací na pracovišti se využívá systém speciálních filtrů.

**Ošetření plazmou** – jedná se o další typ výboje, často označované jako čtvrté skupenství hmoty. Obsahuje jak kladně, tak záporně nabitě částice, volné radikály, atomy a molekuly, které jsou generovány v tzv. generátoru při sníženém tlaku. Reaktivita plazmy je velmi vysoká, proto se v průmyslu používá primárně k modifikaci plastových povrchů. Dle použitého plynu a tlaku (nízkého až vakua) je možné vyvolat na ošetřovaném povrchu různé chemické reakce, jako např.: povrchové zesíťování, povrchová oxidace, ukotvení aktivních radikálů, halogenace povrchu, depozice organických i anorganických filmů atd. Změny jsme schopni pozorovat pouze ve vrchní molekulové vrstvě, k její změně dochází během několika sekund až minut působení plazmy.

Plynem či směsí plynů bývá dusík, argon, kyslík, oxidy dusíku, helium, ale i klasický vzduch. Plazmový výboj dokáže, jak zvýšit, tak snížit smáčivost daného povrchu, pro snížení smáčivosti se používají sloučeniny fluoru, které vytvoří hydrofobní povrch [5].

U lepení je se pevnost spoje u plastů ošetřených plazmou přibližně dvakrát až čtyřikrát vyšší, jako u plastů neošetřených, více v tabulce níže:



Adherends	Adhesive	Bond strength, psi	
		Control	After plasma treatment
High density polyethylene–aluminum	Epoxy–polyamide	315	3500
Low density polyethylene–aluminum	Epoxy–polyamide	372	1466
Nylon 6–aluminum	Epoxy–polyamide	846	3956
Polystyrene–aluminum	Epoxy–polyamide	566	4015
Mylar–aluminum	Epoxy–polyamide	530	1660
Polymethylmethacrylate–aluminum	Epoxy–polyamide	410	928
Polypropylene–aluminum	Epoxy–polyamide	370	3080
Tedlar, PVF–aluminum	Epoxy–polyamide	278	1370
Celcon acetal–aluminum	Epoxy–polyamide	118	258
Cellulose acetate butyrate–aluminum	Epoxy–polyamide	1090	2516
Thermoplastic polyester PBT	Epoxy	520	1640
Thermoplastic polyester	Polyurethane	190	960
Polyetherimide	Epoxy	190	2060
Polycarbonate	Epoxy	1700	2240
Polycarbonate	Polyurethane	540	1140
Delrin acetal	Epoxy	160	650
Polyester PET	Epoxy	683	6067
Fluorocarbon, ETFE	Epoxy	10	293

Obr. 25 Zobrazení efektu plazmy na pevnost spoje ve smyku pro různé plasty při použití uvedených lepidel [2].

**Promotéry adheze, tzv. aktivátory a primery** – mají podobnou funkci, zvyšují adhezi lepidel či tmelů.

Vytváří nový, obvykle organický povrch v mezifázi mezi lepidlem a substrátem. Tato vrstva je natolik tenká, že zlepšuje lepicí vlastnosti a zároveň ne tak tlustá, aby změnila celkové vlastnosti lepeného spoje. Adsorpce těchto přípravků do povrchu je natolik vysoká, že vytvořené spoje vytvářejí chemické vazby, často označované jako chemisorpce.

Aktivátory jsou nanášeny ve velmi tenké vrstvě či bývají přidávány přímo do receptury lepidel. Primery jsou relativně silnější nátěry (tloušťka vrstvy od 0,01mm do 0,05mm), které chrání lepený povrch během aplikace lepidla, ale i po jeho vytvrzení.



Z popsané reakce je evidentní, že v případě použití organosilanů coby primeru, bývají použity zejména vodné roztoky. Jestliže je nosičem silanů bezvodé rozpouštědlo, bývá doporučováno povrch aktivátoru po jeho aplikaci mlžit vodou (s následným sušením). To se týká i případu, kdy se organosilany přidávají přímo do receptury lepidel, tzn. je doporučeno lepený povrch před aplikací takového lepidla navlhčit. U materiálů, které vlhkost ani povrchové oxidační vrstvy neobsahují, např. PE, PP, PVC, PS, aktivátory následnou adhezí nezvyšují. Výjimkou mohou být polymerní materiály, které obsahují anorganická plniva, která jsou exponována na povrchu, např. zdrsňením či jiným mechanickým opracováním, samozřejmě polymery, které obsahují ve svém řetězci funkční OH skupiny, či povrchy, do kterých byly OH skupiny zabudovány, např. korunou či plazmou.

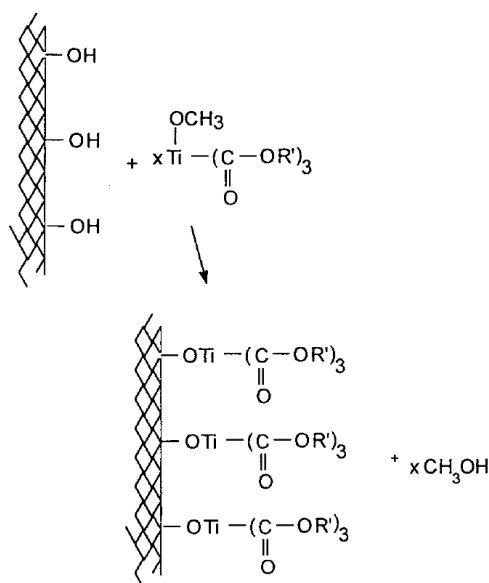
Silane Effectiveness	↑	Excellent	Silica
	↑		Quartz
	↑		Glass
	↑		Aluminum
	↑		Copper
	↑		Alumina
	↑		Inorganics
	↑		Alumino-Silicates (Clays)
	↑		Mica
	↑		Talc
	↑		Inorganic Oxides
	↑		Steel, Iron
	↑		Asbestos
	↑		Nickel
	↑		Zinc
	↑		Lead
↑		Chalk (Calcium Carbonate)	
↑		Gypsum (Calcium Sulfate)	
↑		Barytes (Barium Sulfate)	
↑		Graphite	
↑		Carbon Black	
	None		

Obr. 27 Vliv typu materiálu/substrátu ošetřeného organosilan. aktivátorem na zvýšení adheze [2]

Další skupinu aktivátoru tvoří tzv. **organokovová vazebná činidla na bázi titanátu či zirkonátu**. Jejich kompatibilita se sklem či skleněným vláknem je podobná jako v případě organosilanů, ale vyšší v případě vláken uhlíkových nebo aramidových. Zvyšují adhezí lepidel či nátěrů na skle, kovu i plastech. Nejvyššího výkonu dosahují v přítomnosti funkčních skupin s aktivním vodíkem na povrchu, tzn. s reaktivním či nereaktivními anorganickými povrchy, dokonce i s organickými polymery, jejichž povrch je aktivován korunou, plazmou či ožehem. Organické titanáty či zirkonáty bývají přísadkou lepidel či se používají jako primery, nejčastěji v roztoku s izopropylalkoholem. Synergického efektu je dosaženo v kombinaci s organosilany [2].

Měření ukazují zvýšení adheze lepidla po použití titanátu nebo zirkonátu na PES filmech, polyolefinech, polyimidu, nylonu polyuretanu, epoxidu i silikonu. Při použití silikonových tmelů zvyšují coby primery adhezí na kovech, plastech, sklu, keramice, betonu, dřevu i tkaninách.

Základní struktura **titanátů** může být modifikovaná dle finálního použití použitím až 6 funkčních skupin:  $(RO)_m - Ti - (O - X - R_2 - Y)_n$ , kde  $(RO)_m$  je hydrolyzovatelný proton, který se naváže na anorganický povrch, jako je ukázáno na obrázku 27. Při této reakci však na rozdíl od organosilanů nedochází ke kondenzační polymeraci, při které se vytváří polymerní síť na rozhraní, ale vzniká pouze monomolekulární vrstva (za odštěpování metanolu). Zcela zásadní pro výsledek je správné množství, resp. množství použitého titanátu adekvátní pro vytvoření pouze jedné vrstvy. Nadbytek může způsobit slabou mezivrstvu vedoucí k degradaci spoje.



Obr. 28 Kondenzační reakce titanátu s hydroxidovou skupinou na lepeném povrchu [2].

**Zirkonáty** mají velmi podobnou strukturu titanátům, rovněž funkcionalita je velmi podobná. Nosičem směsí bývá jak voda, tak organické rozpouštědlo, přičemž vodné roztoky jsou více komplexní a dominantní pro hydrolyzu. V takovém případě již není potřeba extra přídavku vody pro jejich správnou funkci [5].

**Primery** jsou kapaliny, které se aplikují na substrát před nanesením lepidla či tmelu za účelem:

- Ochrany předupraveného povrchu (prodlužují čas mezi předúpravou a lepením)
- Upravuje volnou povrchovou energii, vytváří nový povrch s lepší smáčivostí
- Rozpouští zbytky organických kontaminantů, které by jinak tvořily na povrchu slabou kohezní vrstvu
- Zvyšují chemickou reaktivitu mezi substrátem a lepidlem
- Brání korozi povrchu během servisního života spoje
- Atd.

Díky své nízké viskozitě penetrují do porézních a strukturovaných povrchů a mechanicky se zaklesnou a utěsní substrát před účinky prostředí.

V práci jsou dále popsány primery zejména určené pro úpravu polymerních substrátů.

Stejně jako u kovových povrchů, i v případě plastových mohou být primery použity pro ochranu předupraveného povrchu před lepením. Životnost předúpravy plastů je totiž velmi časově omezená vzhledem k dynamickému a mobilnímu charakteru polymerních molekul. Například životnost upraveného povrchu koronou či ožehem lze zvýšit právě bezprostřední aplikací primeru, který prodlouží uživatelský otevřený čas mezi ošetřením a nanesením lepidla.

Většinou však primery nenahrazují předúpravu plastu před lepením. Výjimkou jsou primery pod kyanoakrylátové (vteřinové) lepidla, jejichž povrchové napětí bývá velmi vysoké. Pro smáčení materiálů s nízkým povrchovým napětím, jako např. polyolefiny, jsou však primery používány, slouží především jako aktivátory, které se aplikují štětcem či stříkáním. Pro zvýšení adheze kyanoakrylátů na PP či LDPE se většinou používají primery na bázi trifenyfosfinu nebo kobalt acetylacetonu. Jejich použitím lze i zvýšit voděodolnost spoje, vč. vařící vodě.

Dalším faktorem je přítomnost rozpouštědla v primerech, které dobře smáčí a nabobtnává povrch polyolefinů. To následně usnadňuje průnik nízkoviskózních lepidel do struktury lepeného materiálu. Stejněho efektu se využívá pro volné radikály akrylátových systémů při lepení polyetyleny. Primer bývá na bázi mědnaté soli, lepidlo na MMA bázi (methylmetakrylát). Vzniklá mezifáze lepidla a polyetyleny obsahuje velmi pevné vazby a její tloušťka může dosahovat až 1,5 mm [2].

Další možností, jak zvýšit povrchové napětí lepeného materiálu jsou primery na bázi polyolefinů. Aktivní složkou bývá chlorovaný PE nebo PP buď ve vodném či rozpouštědlovém roztoku. Atomy chlóru tak zvyšují polaritu povrchů jako např. PO, TPO nebo EPDM.

Speciální skupinou reaktivních primerů jsou primery na bázi polyizokyanátů, především použitelných společně s polyuretanovými lepidly či tmely díky vzájemné reaktivitě. Reagují stejně jako lepidla na izokyanátové bázi s hydroxy skupinami na povrchu substrátu. Jedná se o vysoko sušivé receptury (cca 25-30 % sušiny) s velmi nízkou viskozitou, tudíž s dobrou smáčivostí, s obsahem sazí pro zvýšení UV stability použitého lepidla či bez sazí v transparentní variantě. Většinou bývají ve směsi s organickým rozpouštědlem, čímž zároveň dobře rozpouští případné povrchové kontaminanty. Tyto primery se rovněž používají i jako bariérová vrstva v případě, že je potřeba ochránit lepené materiály proti možné korozi či migraci nízkomolekulárních látek [26].

## 5 TYPY LEPIDEL

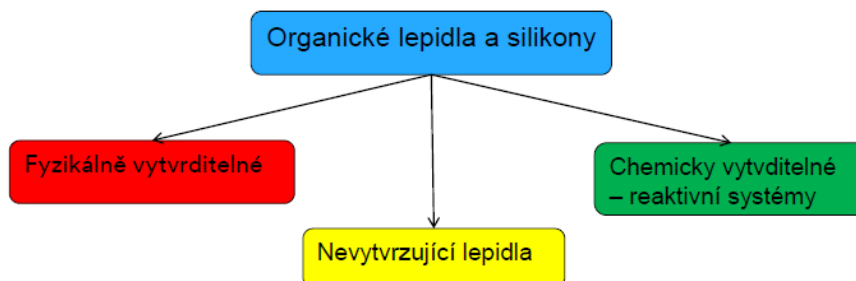
Lepidla je možné klasifikovat podle několika metod či charakteristik.

Obecně se lepidla dělí na syntetická a na přírodní bázi. Syntetická jsou vyrobená syntézou z materiálů jako např. polymerů. Lepidla na přírodní bázi mají základ v živočišných či rostlinných materiálech. Většina lepidel je však vyrobena z organických polymerů, kterými si i tato práce bude zabývat. Lze na ně pohlížet přes jejich funkci, chemické složení, strukturu, způsobu aplikace či reakce, fyzikálního vzhledu, nákladů či finálního použití.

### 5.1 Rozdělení lepidel

#### 5.1.1 Podle původu

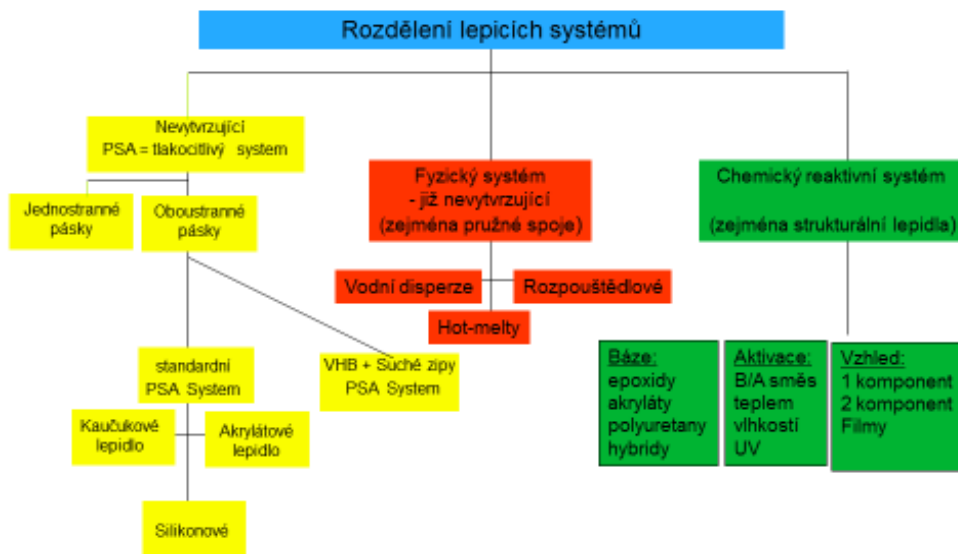
původ lepidla má vliv na vlastnosti, možnosti použití a způsob zpracování lepidla. Lepidla jsou z organických polymerů, jejichž hlavní základ tvoří uhlík a vodík, nebo z anorganických látek (minerálů) nebo silikonů.



Obr. 29 Rozdělení lepidel podle původu [6].

#### 5.1.2 Podle způsobu vytvrzení či reakce

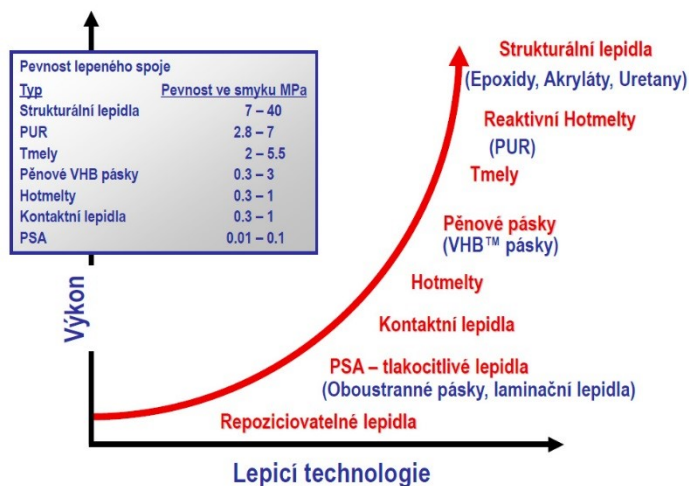
lepidla vytvrzují či se zpevňují několika způsoby, buď na základě chemické reakce, nebo se zpevňují odpařením vody či organického rozpouštědla, ochlazením nebo tlakem.



Obr. 30 Rozdělení lepidel podle vytvrzení [3].

### 5.1.3 Rozdělení podle výsledné pevnosti

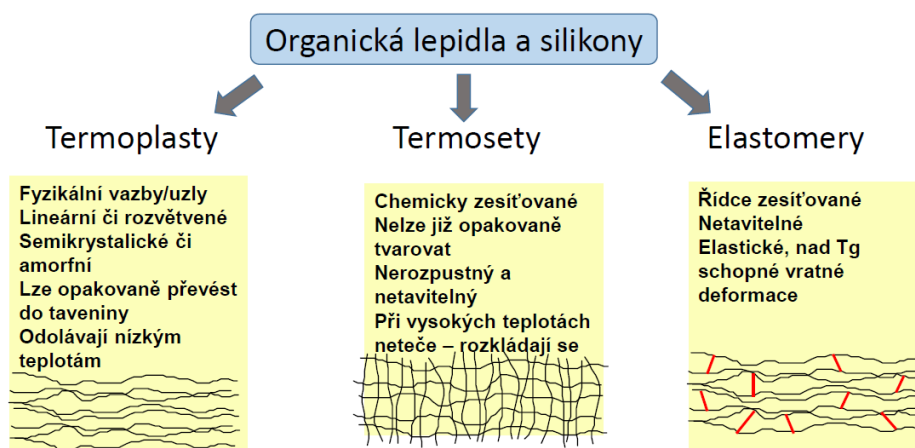
lepidla či lepené spoje po solidifikaci či vytvrzení mají různou výslednou pevnost (např. pevnost ve smyku), podle které výrobci dělí lepidla na ty nejpevnější, tzn. strukturální, tekutá chemicky reaktivní lepidla vytvářející spoj na bázi chemické reakce mezi spojovanými materiály, např. 1K i 2K akryláty/PMMA, epoxidy, polyuretany, silikony, vteřinové i anaerobní a nestrukturální, většinou tekutá chemicky nereaktivní lepidla vytvářející spoj pouze na principu zatečení, případně v kombinaci se zatečením a tvorbou adhezních sil, např. kontaktní, disperzní a tavné lepidla. Standardně se tak pevnosti spoje (zde myšleno pevnost spoje ve smyku) pohybují již od 0,01 MPa pro tzv. repositionovatelná či snímatelná lepidla až po ty nejpevnější tzv. strukturální spoje s pevností 40-50 MPa [8].



Obr. 31 Rozdělení lepidel podle pevnosti [6]

### 5.1.4 Rozdělení lepidel podle struktury

popisuje či dělí lepidla na základě vytvoření konkrétní struktury polymeru a to termosetické, termoplastické, elastomerní či hybridní. Termosety tvoří nejčastěji epoxidy, polyestery, akryláty a uretany. Mezi termoplasty patří polyolefiny, kyanoakryláty, deriváty celulózy, polyvinylacetáty, polyvinylalkoholy, nesíťované akryláty a mezi elastomery přírodní či syntetické kaučuky, nitrilakučky, polyuretany, polysulfidy a silikony.



Obr. 32 Rozdělení lepidel podle struktury [3]

## 5.2 Základní charakteristiky jednotlivých skupin lepidel

### ➤ Termoplasty

#### 5.2.1 Polyvinylacetáty (PVAC)

Jsou nejuniverzálnější z kategorie vinylových lepidel. Většinou se vyskytují ve formě rozpouštědlových roztoků či emulzí. Obecně jsou známé jako „bílá“ lepidla vhodná pro lepení papíru, plastových či kovových fólií, kůže a textilií. Hlavním segmentem jejich použití je obalový či dřevařský průmysl. Pro zvýšení flexibility původně velmi křehkého filmu se do receptur přidávají změkčovadla (např. dibutylftalát) a plniva (např. metylcelulózy).



PVAC polymer bývá rovněž často kopolymerizován s polyetylenem nebo smíchán s polyvinylalkoholem.

Vytvrzený film lepidla je stabilní na světle, ale měkne při vystavení teplotě vyšší jak 45 °C a při broušení. Jsou to nízkonákladová lepidla s vysokou počáteční lepivostí, rychlým vytvrzením a jsou schopné vytvořit téměř neviditelnou spáru. Vytvrzením lepené spáry při vyšší teplotě následované reaktivací rozpouštědlem lze dosáhnout pevnosti až 14 MPa [2].

PVAC lepidla mají však tendenci k tečení pod souvislým zatížením.

### 5.2.2 Polyamidy

Nejčastěji se objevují ve formě tavného lepidla. Vynikají vysokou tepelnou odolností (nižší však jako u PA tzv. inženýrského plastu) a potřebou pouze malého obsahu aditiv.

Tyto lepidla jsou kompatibilní s hliníkem, modifikované verze mají dobrou adhezi na kovech.

Polyamid se rovněž přidává do receptur jak strukturálních, tak nestrukturálních lepidel pro zvýšení pružnosti a odolnosti rázům.

### 5.2.3 Akryláty

Nejčastěji ve formě roztoků či emulzí. Akryláty je možné rovněž zesíťovat použitím katalyzátoru, tepla nebo UV záření. Termoplastické akryláty mají dobrou odolnost povětrnostním podmínkám v exteriéru. Existuje spousta receptur lišících se v použitém monomeru či kopolymeru a následně v rozdílných modulech, pevnosti v odupu, odolnosti prostředí v závislosti na jejich bodu skelného přechodu. Většinou nebývá potřeba látek pro zvýšení konfekční lepivosti, avšak promotéry adheze a plniva bývají velmi často přítomná [2].

Hlavní výhodou jejich použití je jednoduchost jejich přípravy a aplikace. Akryláty ve formě roztoků či emulzí jsou používány pro přípravu tlakocitlivých lepidel, mají přirozenou vysokou lepivost a oxidační stabilitu. U tlakocitlivých lepidel připravovaných z vodných roztoků je potřeba přidat aditiva pro zvýšení počáteční lepivosti na površích s nižší povrchovou energií (např. polypropylenu) [5].

### 5.2.4 Polyolefiny

Vyskytují se nejčastěji ve formě tavných lepidel či tavných filmů. Jejich hlavní výhodou je jejich nízká povrchová energie, která umožňuje smáčet většinou polymerních i kovových povrchů. Nevýhodou je obsah nízkomolekulárních bočních substituentů, které způsobují slabší mezní přechodovou vrstvu v lepeném spoji.

Nejčastěji se můžeme potkat s nízkohustotním polyetylenem nebo ataktickým polypropylenem. Podílem krystalické a amorfní části polyolefinů lze upravovat vlastnosti, např. vyšším obsahem amorfní části získáme vyšší lepivost i pružnost a lepidla s delším otevřeným časem.

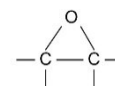
### ➤ Thermosety

### 5.2.5 Epoxidy

Jedna z nejuniverzálnějších skupin strukturálních termosetických lepidel, protože se dá různě modifikovat výběrem typu epoxidové pryskyřice, typem tvrdidla s rozdílnou stechiometrií pro různé vytvrzovací systémy a přísadkami jak organických, tak anorganických aditiv.

Obecně skupina s nejvyšší pevností a odolností jak teplotní, tak chemickou.

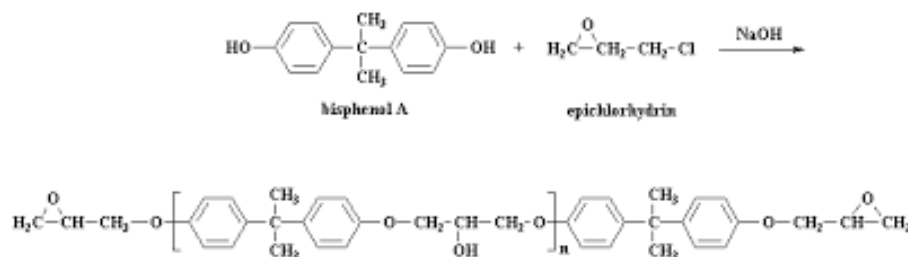
V nevytvrzeném stavu je hlavní stavební jednotkou tříčlenný epoxidový kruh:



Všechna epoxidová lepidla obsahují dvě a více těchto skupin. V centru

epoxidové pryskyřice bývá velmi často diglycidyleter bisfenolu A, označovaný zkratkou DGEBA.

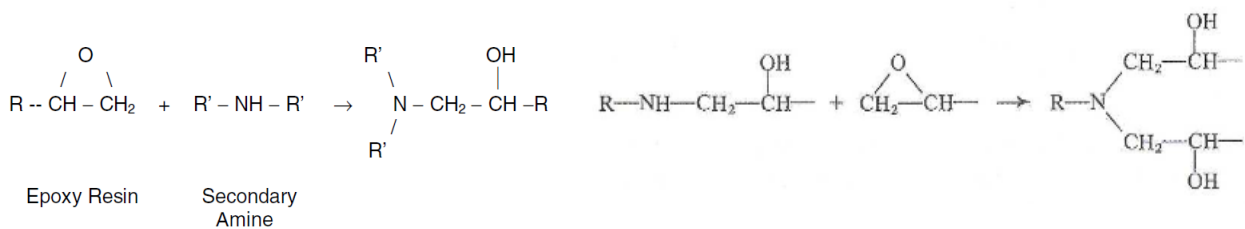
Tento vzniká kondenzační reakcí bisfenolu A s epichlorhydrinem [4]:



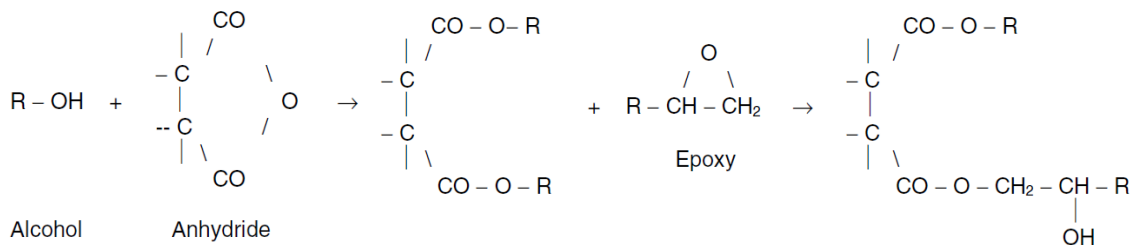
Obr. 33 Schéma reakce bisfenolu A s epichlorhydrinem za vzniku epoxidové pryskyřice s centrální polymerní jednotkou DGEBA [4]

Pakliže je počet polymerních jednotek (DGEBA)  $n = 0,1$  až  $1$ , je epoxidová pryskyřice ve formě viskózní kapaliny. Jestliže  $n = 2$  a více, jedná se o tuhou látku, která musí být pro zpracování roz-tavena či rozpuštěna. Objevují se i základní jednotky na bázi diglycidileteru bisfenolu F (DGEBF), které mají nižší viskozitu.

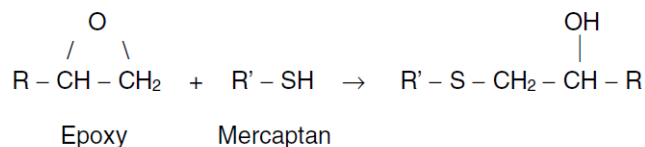
Epoxidová pryskyřice vytvrzuje pomocí různých tvrdidel, které ovlivňují výslednou pevnost, tvr-dost a životnost lepidla. Nejčastějšími tvrdidly jsou aminy či polyamidy, které vytvrzují při poko-jové teplotě, dále anhydridy, které vytvrzují při vysoké teplotě, nebo tzv. latentní tvrdidla, jako například fluorid boritý, který se používá v jednosložkových systémech, které vytvrzují až pomocí tepla.



Obr. 34 Reakce epoxidu s aminem. Reakce má autokatalytický charakter (rychlost reakce se postupně zvyšuje). Vzniklá sekundární aminoskupina může dále reagovat za vzniku terciární aminoskupiny [4]



Obr. 35 Reakce epoxidu s anhydridem (otevření anhydridového kruhu alkoholem) [4]



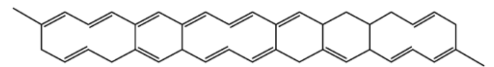
Obr. 36 Velmi rychlá reakce epoxidu s merkaptanem (polythiolem) [4]

Epoxidová lepidla jsou dodávané ve formě kapalin, past, filmů či tuhých látek. Většinou ve formě bez rozpouštědlové, i když existují typy nízkoviskózní (v rozpouštědle) pro aplikaci stříkáním.

Standardní reakci epoxidu s aminy či merkaptany při pokojové teplotě lze urychlit teplotou zvýšenou, přičemž platí pravidlo, že čím vyšší vytvrzovací teplota, tím vzniká hustější síť a vytvrzený spoj má vyšší pevnost a odolnost a vyšší bod skelného přechodu  $T_g$ . Na druhou stranu je takový spoj méně rázuvzdorný a má nižší pevnost v odlupu (polymer je pevný, ale křehký).

Epoxidy obecně mají vyšší povrchovou energii a dobrou smáčivost, která je předurčuje k dobré adhezi na MSE (=Medium Surface Energy) a HSE (=High Surface energy) povrchů. Tvoří vazby zejména přes vodíkové můstky  $-OH$  skupin jak samotného lepidla, tak substrátu, či s oxidy kovů v případě kovových materiálů [14].

Strukturou se po vytvrzení jedná o plasty s vysokou molekulovou hmotností  $M_w$  s dlouhými řetězci s náhodnými a krátkými zesíťovanými segmenty (typ žebřík) [4]:



Při vytvrzování dochází k minimálnímu smrštění, neuvolňují se VOC. Vytvrzené epoxidy mají vysokou odolnost tečení (creepu) i pod dlouhodobou zátěží, jsou vhodné i pro vyplňovací aplikace.

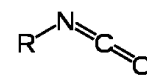
### 5.2.6 Polyuretany

Velmi univerzální lehce modifikovatelná skupina strukturálních lepidel s vysokou pevností v odlupu, pružností a tuhostí. Jejich použití roste zejména v posledních 30 letech vlivem jejich dobré adhezi ke kompozitním materiálům a inženýrským plastům.

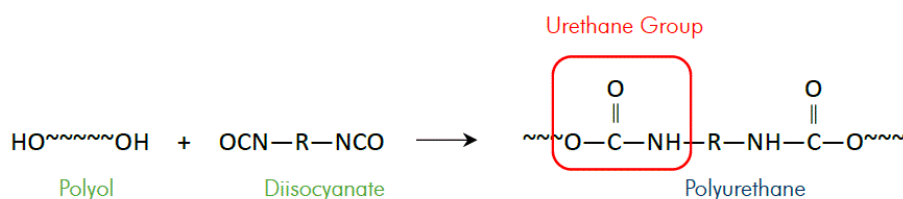
Jejich reakční „univerzálnost“ umožňuje polyuretanům vytvářet 100 % sušivé receptury, rozpouštědlové i disperzní, rovněž hotmelty a tmely.

Polyuretany vytvrzují pomocí latentního tvrdidla a katalyzátoru v případě jednosložkových systémů, reakcí A + B složky u dvousložkových systémů, či reakcí se vzdušnou vlhkostí.

Polyuretanová lepidla se obecně skládají z izokyanátové pryskyřice,



která reaguje s jakoukoliv organickou skupinou, která obsahuje pohyblivý vodíkový atom, jako jsou alkoholy, aminy, voda či polyoly. Výsledkem této reakce je polymer obsahující uretanovou vazbu (NHCOO) [4].



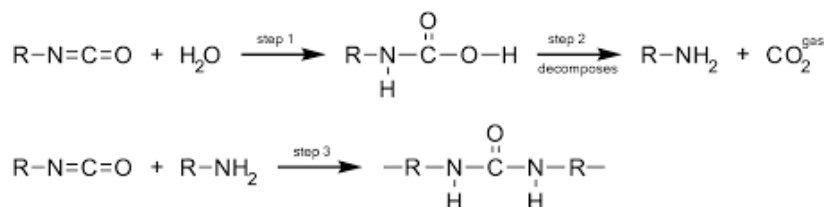
Obr. 37 Reakce izokyanátové skupiny s polyolem za vzniku uretanové skupiny [4]

Nejběžnějšími polyoly v PU lepidlech jsou polyetery či polyestery. Používanější jsou polyetery díky výkonu a ekonomické výhodnosti. Jejich T<sub>g</sub> je -60 °C, tzn. mají vysoký výkon za nízkých teplot, větší prodloužení a rázuvzdornost, nepodléhají tolik hydrolyze. Polyestery mají vyšší pevnost v tahu a vyšší teplotní odolnost. Jsou většinou použity v obuvnických lepidlech.

Vlastnosti	Polyester	Polyeter
Odolnost proti opotřebení	+	-
Vyšší pevnost + kompresibilita	+	-
Pružnost při nižších teplotách	-	+
Hydrolytická stabilita	-	+
Teplotní degradace	+	-
Rozpustnost v olejích a rozpouštědlech	+	-
O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> a UV stabilita	+	-
Odolnost mikroorganismům a houbám	-	+
Reaktivita	+	-
Náklady	-	+

Obr. 38 Základní vlastnosti obou typů polyolů [2]

Izokyanátová skupina může rovněž vytvrzovat pomocí vlhkosti, většinou obsaženou v lepených materiálech či ve vzduchu. Jedná se tak o jednosložková lepidla, jejichž reakcí právě s vlhkostí vzniká polymočovina (anglicky polyurea) [4]:

Obr. 39 Reakce izokyanátu s vodou za vzniku močoviny. V průběhu reakce se uvolňuje CO<sub>2</sub> [4]

Hlavní výhodou polyuretanových lepidel je jejich unikátní molekulová struktura. Polyuretanový polymer má relativně nízkou povrchovou energii, proto dobře smáčí povrch většiny substrátů, včetně plastů. Polyuretany se používají i pro lepení SMC (= Sheet Moulding Compound) a uretanových RIM plastů.

Vytvářejí kovalentní vazby se substráty mající aktivní vodíkové atomy, rovněž vazby polární. Jejich relativně nízká molekulová hmotnost a menší velikost molekul polyuretanům umožňuje difúzi do většiny porézních materiálů a dřeva.

Mají lepší odolnost nízkým teplotám než ostatní báze, zachovávající si poměrně vysokou pevnost i v mrazech (odolnost nižším teplotám mají již jen silikony).

Jejich chemická odolnost je však nižší jako u epoxidů či akrylátů, rovněž odolnost vysokým teplotám je nízká (běžně max. do 100 C). Degradují ve velmi vlhkém prostředí.

### 5.2.7 Akryláty

Jedná se většinou o kaučukem vyztužená velmi rychlá strukturální lepidla pro lepení kovů, plastů, kompozitů a dalších substrátů. Dosahují vysokých pevností jak v tahu, tak odlupu, dobré chemické odolnosti a odolnosti proti vlhkosti a rázuvedornosti. Jejich výhodou je potřeba pouze minimální předúpravy povrchů před lepením (mastnota difunduje do polymeru, kde se chová následně jako změkčovadlo).

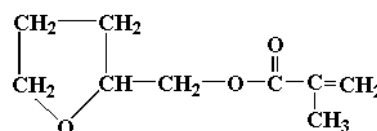
Dnes se na trhu setkáváme většinou s „druhou generací“ akrylových lepidel, tj. s obsahem TPE (např. CSPE – Hypalon) či podobných vyztužujících materiálů, které lépe přenáší aplikované napětí právě do pružné fáze.

Nevýhodou je charakteristický zápach a hořlavost (pokud neobsahují retardéry hoření), zbrždění kyslíkem a možnost vzniku napěťových trhlin v některých plastových materiálech (ABS, akryláty apod.) [2].

Základními složkami akrylátových lepidel je monomer, systém katalyzátorů/iniciátorů a síťovadlo.

Monomerem je nejčastěji ester kyseliny metylmetakrylové:  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{COOCH}_3$  nebo méně

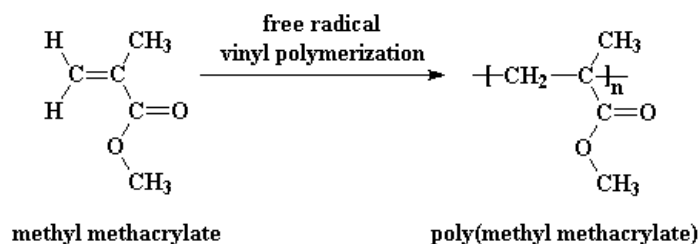
těkavé estery kyseliny metakrylové, např. tetrahydrofuryl MA:



Katalyzátory a iniciátory iniciují redoxní polymeraci tvorbou volných radikálů. Radikály nejčastěji vznikají z peroxidů (jednotlivé typy se liší rychlostí, a tím i skladovatelností), např. kumen peroxid vodíku nebo benzoyl peroxid.

Síťovadlem nebo redukčním činidlem bývá typicky terciární amin, např. N,N-Diethylanilin nebo 3,5-dietyl-1,2-dihydro-1-fenyl-2-propylpyridin.

Polymer pak vzniká rozpadem dvojnásobné vinylové vazby a mnohonásobným opakováním této monomerní jednotky v řetězci:



Obr. 40 Vznik PMMA polymerní radikálovou reakcí z monomerního MMA [16]

Výhodou PMMA lepidel je lepší adheze k plastům a teplotní odolnost, nevýhodou je zápach a vysoká volatilita (nízká Mw).

Akrylátové termosetická lepidla existují v několika podobách – jako standardní dvousložkové systémy (s míchacím poměrem 1:1 až 1:20), jako lepidla vytvrzující indukčním ohřevem, jako „A-B“ systémy (metoda aplikace: na jeden povrch se nanese základní složka s obsahem monomeru a vytvrzujících látek s volnými radikály, na druhý povrch se aplikuje aktivátor rozpuštěný v rozpouštědle. Po vyprcháání rozpouštědla může dojít ihned, ale i s odstupem, ke spojení obou materiálů a polymerizaci lepidla)

Akrylátové lepidla jsou formulovány i jako UV či světlem vytvrzující jednodílné materiály s obsahem fotoiniciátorů pro aktivaci volných radikálů potřebných pro zesíťování.

Další skupinou akrylátových lepidel jsou kyanoakryláty („vteřinová“ lepidla), jednosložkové bezrozpouštědlové velmi rychlé systémy, u kterých dochází k aniontové polymerizaci v přítomnosti zásadité složky, např. vody (vlhkosti).

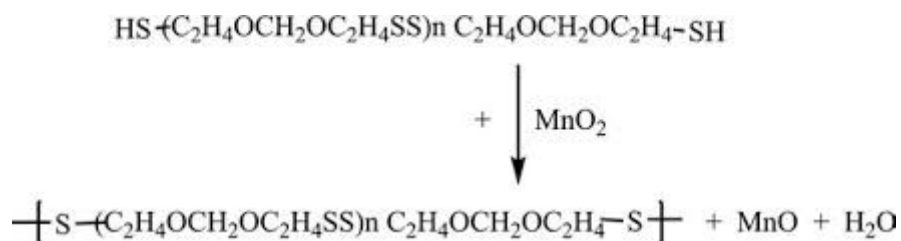
Lze zde zařadit i akrylátová lepidla z kategorie tzn. anaerobních, tzn. vytvrzující při vytlačení vzduchu z lepené spáry. Jedná se o radikálovou polymeraci dimetakrylátové pryskyřice urychlovanou kovovými ionty [2].

## ➤ Elastomery

### 5.2.8 Polysulfidy

Jednosložkové či dvousložkové velmi pružné a odolné těsnící materiály. — R—S—S— R—  
První synteticky vyrobený elastomer. Jedná se o merkaptanem terminované polysulfidy, které síťují

prostřednictvím oxidů kovů či aktivací oxidu manganického. Na trhu se lze rovněž setkat s polymerním polythioeterem vytvrzujícím prostřednictvím epoxidových skupin.



Obr. 41 Vulkanizace polysulfidového polymeru oxidem manganickým [3]

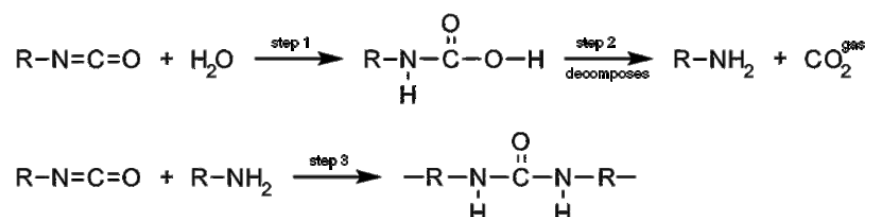
Kromě základního polymeru a tvrdidla směsi ještě obsahují plniva, změkčovadla, antioxidanty, retardéry či akcelerátory a promotéry adheze. Silany jsou obsaženy buď přímo ve směsi, či se používají jako aktivátory povrchů před aplikací tmelu, zejména pro kovy, sklo a keramiku. U dvousložkových receptur je velmi důležitý poměr smíchání obou složek, během 16-24 hodin má tmel 80–90 % finální pevnosti. Vytvrzení lze urychlit působením tepla.

Polysulfidy po vytvrzení snesou pohyb spáry +/- 25 % své tloušťky, mají tvrdost 20–50 Shore A.

Většina vytvrzených polysulfidů je odolná palivům a povětrnostním vlivům. Používají se buď ve stavebnictví na zasklívání nebo v dopravním průmyslu, včetně leteckého, pro těsnění skel, obkladových panelů apod. [2].

### 5.2.9 Polyuretany

Nejširší kategorie trvale pružných tmelů. Existují v jednosložkové či dvousložkové variantě, rovněž tzv. boosterované podobě. Jednosložkové polyuretany síťují pomocí vlhkosti. Základními materiály pro jejich výrobu jsou izokyanáty, polyoly, extendery řetězce, organokovové katalyzátory, antioxidanty, pigmenty a plniva.





Obr. 42 Reakce izokyanátu s vodou za vzniku nestabilních derivátů kyseliny karbaminové, která se ihned rozpadá na aminové sloučeniny za uvolnění  $\text{CO}_2$ , které následně opět reagují s dalším izokyanátem za vzniku polymočoviny [4]

Nízko modulové varianty jsou určeny především pro aplikace s velkým pohybem spáry, vysoko modulové slouží především k pružnému lepení. Jejich tvrdost se pohybuje v rozmezí 15–70 Shore A, prodloužení 200–1200 %. Obecně jsou polyuretanové tmely tixotropní, odolné stékání, s dobrou adhezí k většině povrchů. Odolnost šíření trhlin a odolnost obroušení je předurčuje rovněž pro podlahové aplikace, pro tzv. podlahové dilatační spáry. Polyuretany po vytvrzení snesou pohyb lepené spáry 25–50 % své tloušťky.

Jejich výkon při nízkých teplotách je vyšší jako u polysulfidů, avšak teplotní odolnost nepřesahuje 85 °C. Jsou citlivé na UV záření způsobuje jejich urychlené stárnutí, křehnutí a praskání.

Characteristic	Value or comment
Tensile strength, MPa (ksi) . . . . .	1.4–5.5 (0.2–0.8)
Elongation (ultimate), % . . . . .	200–1200
Hardness, Shore A . . . . .	25–60
Weatherometer rating . . . . .	No elastomeric property change after 3000 h
Low-temperature flexibility, °C (°F) . . . . .	–40 (–40)
Service temperature range, °C (°F) . . . . .	–40 to 80 (–40 to 180)
Expected life, years . . . . .	≤20
Dynamic movement, % . . . . .	± 25
Adhesion peel strength, kN/m (lbf/in.) . . . . .	3.5–8.8 (20–50)
Cure time, days . . . . .	1–7
Durability . . . . .	Excellent
Shrinkage, % . . . . .	0–2
Gun dispensability at 5°C (40°F) . . . . .	Excellent
Water immersion . . . . .	Yes(a)
Sag resistance . . . . .	Excellent
Objectionable odor . . . . .	No
Primer required . . . . .	No(a)
Water permeability, [kg/Pa · s · in.] × 10 <sup>-12</sup> (perm · in., 23°C) . . . . .	0.15–1.2 (0.1–0.8)

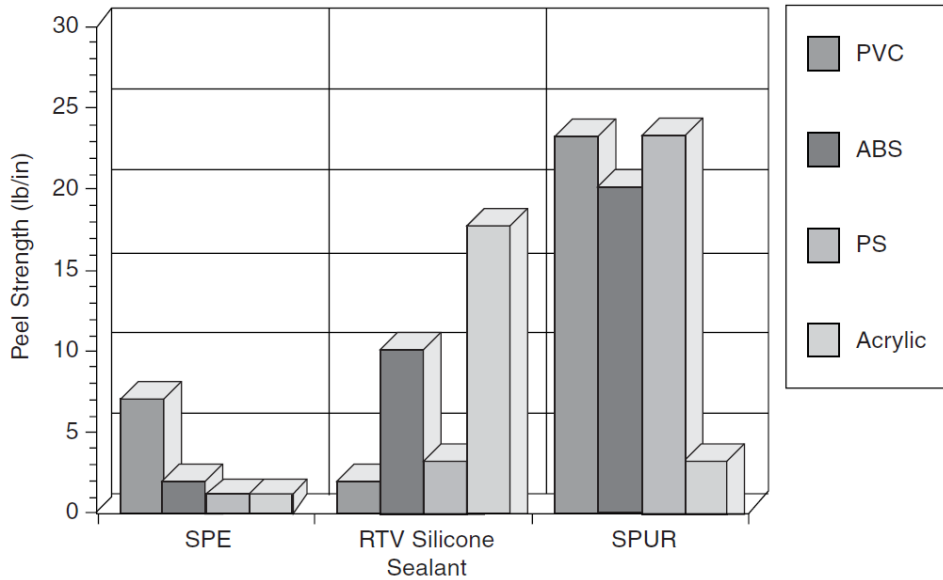
(a) Primer is required for water immersion conditions.

#### Obr. 43 Další vlastnosti polyuretanových tmelů [2]

Použití polyuretanových tmelů je velmi široké, používají se především ve stavebnictví pro pružné vyplnění spár a v dopravním průmyslu pro lepení skel, podlah, obkladových panelů apod.

Speciální skupinu polyuretanů tvoří syliolové polyuretanové tmely, často označované rovněž jako polyuretanové hybridy, jejichž páteř tvoří polyuretan terminovaný silany. K tvorbě siloxanové sítě

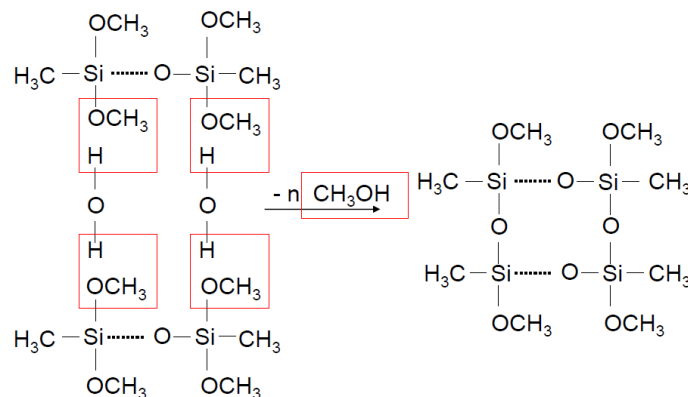
dochází vlivem katalyzátoru a vlhkosti. Výhodou je nepřítomnost volných izokyanátů a vyšší výkon v porovnání se standardním polyuretanovým tmelem, zejména co se adheze a životnosti lepené spáry týká. Adhezně přilne k plastům typu PVC, ABS, PS, akrylátu apod. a to bez použití primeru.



Obr. 44 Porovnání pevnosti v odlupu na 4 vybraných materiálech polyuretanového (SPE), silikonového a silyl-polyuretanového tmelu [2]

### 5.2.10 MS polymery

Jsou hybridní polymerní tmely s rovněž terminovanými silanovými skupinami. Základní polymer tvoří polyeter připravený z polyoxipropylenu (POP) s konečnými metyldimetoxysilanovými skupinami. Tyto silanové skupiny síťují pomocí vhodného katalyzátoru vlhkostí, přes alkoxy skupiny podobně jako u silikonů. Při reakci se uvolňuje jako vedlejší produkt metanol [9].



Obr. 45 Mechanismus vytvrzení MS polymeru za současného odštěpení metanolu [9]

Ve složení MS polymerů se dále vyskytují plniva (nejčastěji uhličitán vápenatý), antioxidanty, změkčovadla, pigmenty, UV stabilizátory, promotéry adheze. Stejně jako u polyuretanových tmelů, existují i boostrované verze tmelů, kdy v boosteru (druhé složce) je do reakce dodávána vlhkost a alkoholy. Teplotní odolnost je mírně vyšší jako u polyuretanů, ale rovněž se pohybuje maximálně do 100 °C. Je na UV stabilnější jako polyuretan, nekřehne, neobsahuje rozpouštědla ani izokyanáty, proto je často označován jako životnímu prostředí a živým organismům šetrnější tmel (obaly neobsahují bezpečnostní štítky). Jeho vytvrzení je však pomalejší a je přetíratelný pouze „za mokra“.

**Table 4: Performance Comparison of MS, Polyurethane, and Silicone Sealants<sup>2</sup>**

<i>Property</i>	<i>MS Polymer</i>	<i>Polyurethane</i>	<i>Silicone</i>
Environmental friendliness	10	5	9
Non-bubbling	10	6	10
Low temperature gunnability	10	8	10
Slump resistance	10	10	10
Quick cure	10	7	10
Storage stability	10	7	9
Body (tooling)	8	10	8
Weather resistance	8	6	10
Adhesion to various substrates	10	5	8
Mechanical properties	10	10	10
Heat resistance, mechanical stability	9	8	10
Non-dirt pickup	10	10	5
Stain resistance	8	8	5
Paintability with water-based paint	10	10	3

Scale: 10=excellent; 1=very poor

Obr. 46 Srovnání základních charakteristik MS polymeru, PU a silikonových tmelů. 10 = výborný, 1 = velmi slabý [2]

### 5.3 Složení lepidel

Základem lepidel jsou filmotvorné organické, polymerní či anorganické látky přírodního nebo syntetického původu. Základní kostru řetězce polymerních makromolekul obvykle tvoří atomy C (u silikonu je C nahrazen Si), v menší míře atomy O, H, N a S. Stejně jako u standardních polymerů neexistuje lepidlo, které by fungovalo bez aditiv a dalších vlastností modifikujících látek.

Lepidlo tvoří především:

- Základní pryskyřice nebo pojivo

- Katalyzátory nebo tvrdidla
- Akcelerátory, inhibitory a retardéry
- Rozpouštědla
- Vymezovací a tixotropní látky
- Ředidla
- Plniva, zpevňovací výztuže a nosiče
- Změkčovadla
- Komponenty zvyšující pružnost a rázuvzdornost
- Komponenty zvyšující konfekční lepivost
- Filtrovací látky
- Antioxidanty, antihydrolyzáty, antifungicidní prostředky a stabilizátory
- Tenzidy, smáčecí a povrchově aktivní látky

### 5.3.1 Základní pryskyřice nebo pojivo

Jedná se o hlavní složku lepidla, která určuje hlavní charakteristiku materiálu (polyuretanová, fenolická, epoxidová, pryskyřice), jako je její smáčivost, vytvrzování, pevnost, odolnost atd.

Většinou dává lepidlu i název či označení, např. PU lepidlo, Epoxy nebo MMA lepidlo.

Nemusí se jednat o váhově či objemově nejobsaženější látku (zejména u vysoce plněných systémů a tmelů bývá plniva více). Výběr konkrétní pryskyřice či pojiva dále určuje většinu dalších příměsí [4].

### 5.3.2 Katalyzátor nebo tvrdidlo

Tvrdidlo vytvrzuje lepidlo či pryskyřici účastí na dané chemické reakci, je součástí finálního produktu. Určitá pryskyřice reaguje pouze s určitým tvrdidlem, např. aminy či merkaptany vytvrzují epoxidovou pryskyřici.

Katalyzátor způsobuje a urychluje reakci a vytvrzení, zesíťování a zpevnění, zůstává během reakce nezměněný. Většinou se jedná o kyseliny, zásady, soli, sloučeniny síry a peroxidy.

Množství přidaného tvrdidla i katalyzátoru silně ovlivňuje výslednou pevnost (poddimenzování i předimenzování) [2].

### 5.3.3 Akcelerátory, inhibitory a retardéry

Urychlovače či zpomalovače reakcí bývají přítomny v receptuře lepidel buď pro urychlení či zpomalení reakce, ovlivnění délky skladování a otevřeného času lepidla.

Retardéry zpomalují určité procesy během vytvrzování či další servisní činnosti lepidla. Například retardéry hoření zpomalují tepelnou degradaci polymerního lepidla buď zvýšením samotné tepelné odolnosti polymeru či aktivním vytvořením látek nebo obalu lepidla při hoření, který zamezí přístupu kyslíku či lepidlo ochladí (vytvořením vodního filmu). Většinou se jedná o halogeny (Cl, F), nově již látky bez obsahu halogenů, např.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , boritan zinečnatý [2].

### 5.3.4 Rozpouštědla

Umožňují lepidlu konzistenci pro aplikaci štětcem, stříkáním apod. Zároveň snižují viskozitu základní pryskyřice tak, aby se k ní mohli přimíchat a rovnoměrně rozptýlit další aditiva.

Obecně se jedná o organické látky, většinou ve směsi. Polární rozpouštědla se používají pro polární pryskyřice, nepolární rozpouštědla pro nepolární pryskyřice.

V případě použití rozpouštědel v receptuře je bezpodmínečně nutné nechat tato před uzavřením spoje či vytvrzením lepidla vytékat, jinak dochází k tvorbě bublin.

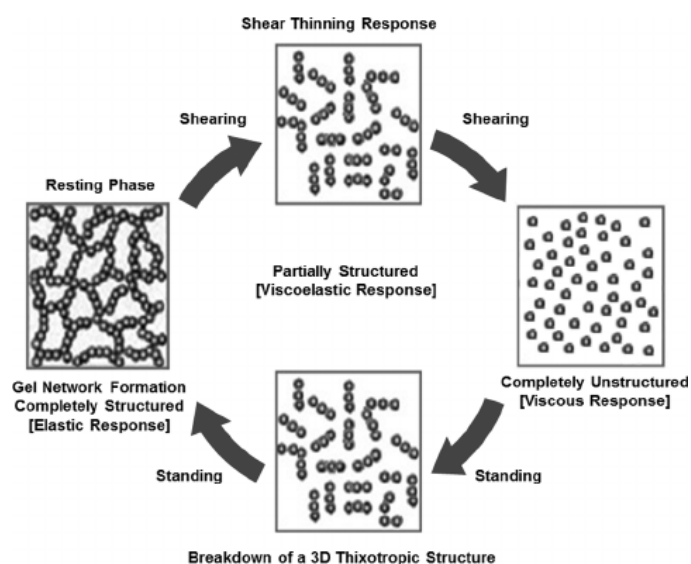
Pro vodou rozpustné pryskyřice lze použít jako rozpouštědlo i vodu. Existují tak lepidla jako vodní emulze či na bázi latexu. Lepidla, které vodu obsahují, však potřebují více času a energie na její evaporaci, a navíc hrozí riziko vzniku koroze nejen u lepených kovových substrátů, ale i v někde používaných sušárnách. Navíc tyto vodní receptury mívají nižší voděvzdornost po vytvrzení [4].

### 5.3.5 Vymezovací a tixotropní látky

Slouží k dodržení požadované tloušťky lepené spáry úpravou viskozity lepidla. Tixotropní látky zvyšují viskozitu v klidu, např. umožňují nestékavost lepidla z vertikálních ploch. Naopak, vlivem

smýkání lepidla (roztírání, vytlačování, pumpování atd.), se viskozita snižuje pro snadnější aplikaci (např. pyrogenní oxid křemičitý).

Tloušťku spáry lze rovněž kontrolovat použitím skleněných kuliček či netkaných výztuží v případě lepících filmů definované tloušťky.



Obr. 47 Znázornění viskoelastického chování lepidla [4]

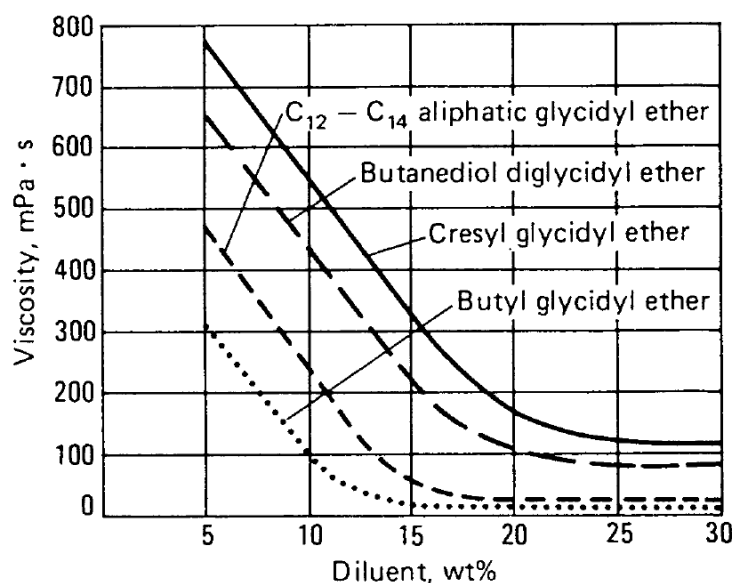
### 5.3.6 Ředidla

Ředidla jsou látky snižující koncentraci pryskyřice či pojiva. Obecně snižují viskozitu a upravují procesní podmínky.

Na rozdíl od rozpouštědel z lepidla neevaporují, zůstávají součástí vytvrzeného lepidla.

Mohou být jak reaktivní, tak nereaktivní. Reaktivní, např. pro epoxidová lepidla – glycidyl étery – reagují s epoxidovou pryskyřicí během vytvrzování lepidla, tzn. výsledný produkt je utvářen nejen reakcí pryskyřice s tvrdidlem, ale rovněž i tímto ředidlem.

Nereaktivní ředidla nereagují s pryskyřicí ani tvrdidlem, mohou tak zhoršovat finální vlastnosti spoje. Jako nereaktivní ředidlo se často používá uhelný či borovicový dehet.



Obr. 48 Závislost snížení viskozity na typu a množství použitého ředidla na bázi diglycidyleteru bisfenolu A (DGEBA) v epoxidové pryskyřici [2]

### 5.3.7 Plniva, zpevňovací výztuže a nosiče

Ve formě částic (kulovité, tyčinkové, ...) či filmů. Výrazně upravují vlastnosti lepidla – aplikaci, pevnost, tuhost, termální expanzi, smrštění, elektrickou nebo tepelnou vodivost atd. Zároveň mohou částečně nahrazovat i samotný polymer, čímž snižují cenu lepidla.

Častým plnivem jsou dřevní moučka, sklo (tyčinky, kuličky), oxid hlinitý, kovové piliny, jíl, maspek, saze, vápenec, stříbro a zinek.

Nosič či výztuž je obvykle tenká netkaná textilie, plst' nebo papír, obsažená v lepicí pásce či adhezivním filmu. U pásek se zároveň jedná o nosič tlakocitlivého lepidla. U jednostranných pásek může mít nosič navíc dekorativní či další funkční vlastnosti.

Filler	Improvement in epoxy adhesive
Aluminum	Machinability, impact resistance
Alumina	Abrasion resistance, electrical
Aluminum silicate	Extender
Aluminum trioxide	Flame retardant
Asbestos fibers	Reinforcement
Barium sulfate	Extender
Calcium carbonate	Extender
Calcium sulfate	Extender
Carbon black	Color, reinforcement
Copper	Machinability, elec conductivity
Glass fibers	Reinforcement
Graphite	Lubricity
Iron	Abrasion resistance
Kaolin clay	Extender
Lead	Radiation shielding
Mica	Electrical resistance
Phenolic microspheres	Decrease density
Silica sand	Abrasion, electrical properties
Silicon carbide	Abrasion resistance
Silver	Electrical conductivity
Titanium dioxide	Color
Zinc	Adhesion, corrosion resistance
Zirconium silicate	Arc resistance

Obr. 49 Příklad plniv a jejich ovlivnění vlastností u epoxidového lepidla [2]

### 5.3.8 Změkčovadla

Změkčovadla dodávají lepidlu pružnost a schopnost prodloužení. Rovněž snižují viskozitu a usnadňují zpracovatelnost, zejména u tavných lepidel, u fyzikálně tuhoucích lepidel snižují modul elasticity. Stejně jako u ředidel, změkčovadla neevaporují, zůstávají součástí základní pryskyřice.

Jako nízkomolekulární látky difundují mezi polymerní řetězce, které tím oddalují. Snižují E modul, teplotu skelného přechodu  $T_g$  a celkovou kohezi filmu lepidla.

Vlivem zvýšené teploty (zvýšený pohyb molekul) mohou změkčovadla migrovat na povrch a ovlivňovat mezní/transitní vrstvu, a to jak u lepidla, tak i lepeného substrátu. V takovém případě je nutné použít ke spojení lepidlo, odolné těmto změkčovadlům, popř. zamezit, například použitím bariérového primeru, průniku změkčovadel do filmu lepidla. Jako změkčovadla pro lepidla se často používají ftaláty, vosky nebo oleje [2].



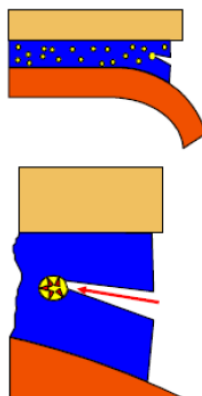
### 5.3.9 Komponenty zvyšující pružnost a rázuvzdornost

Zvyšují schopnost lepidla odolávat deformaci a zrelaxovat napětí, a částečně také schopnost prodloužení bez snížení pevnosti v tahu. Tím roste odolnost lepené spáry vůči zatížení či deformaci, na deformační křivce (napětí vs. prodloužení) zvětšují oblast právě pod touto křivkou.

Jedná se většinou o pryžové částice, schopné se deformovat, rozptýlené v lepidle.

Zvyšují odolnost vůči rázům a propagaci trhliny. Nebrání, na rozdíl od změkčovadel, zesíťování lepidla, proto neovlivňují výslednou pevnost a odolnost lepeného filmu.

Zvyšují tím odolnost lepené spáry zatížení či deformaci, na deformační křivce (napětí vs. prodloužení) zvětšují oblast právě pod touto křivkou.



Obr. 50 Ukázka příkladu použití pryžových mikročástic pro zastavení šíření trhliny v lepidle [3]

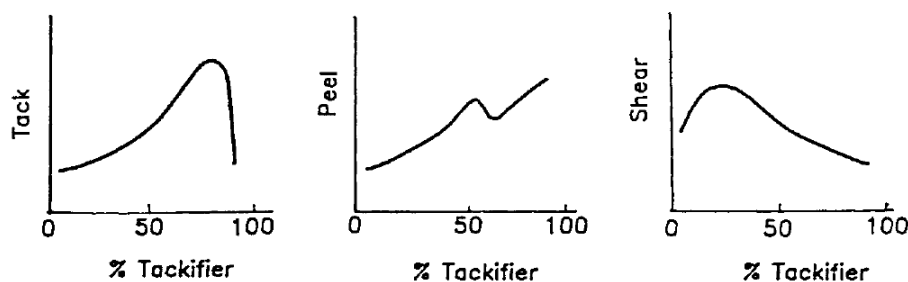
### 5.3.10 Komponenty zvyšující konfekční lepivost

Nízkomolekulární aditiva pro zvýšení lepivosti „za syrova“ nazývanou jako konfekční lepivost. Většinou se jedná o alifatické či aromatické uhlovodíky, terpeny nebo kalafunu.

Přidávají se do tlakocitlivých lepidel či pásek, v kterých ovlivňují jejich viskoelastické chování.

Zvyšují teplotu skelného přechodu  $T_g$  u elastomerů až k bodu očekávané teplotní odolnosti servisní teploty lepeného filmu. Tato samotná aditiva mají vyšší  $T_g$  i vyšší bod měknutí (až nad pokojovou teplotou), s jejich vyšším obsahem se tak zvyšuje jejich vliv na ovlivnění celku.

Jejich použité množství pozitivně ovlivňuje lepivost a pevnost v odlupu, snižují však pevnost ve smyku.



Obr. 51 Závislost množství obsahu aditiv pro konfekční lepidlost na lepidlost (Tack), pevnost v odlupu (Peel) a smyku (Shear) [2]

### 5.3.11 Antioxidanty

Polymery podléhají degradaci, nejen tepelné ale i oxidační, a to nejen během jejich servisního života, ale již při jejich zpracování (například tavná lepidla se aplikují až při teplotách 180–200 °C), či skladování.

Antioxidanty chrání proti degradaci lepidla vystavenému atmosférickému kyslíku. Oxidace může způsobovat nejen změnu vzhledu lepené spáry, rovněž i ztrátu mechanických a lepicích vlastností. Oxidací může docházet k dalšímu síťování polymeru či naopak k rozpadu polymerních sítí, které se projeví na změně fyzikálních vlastností lepidla, rovněž i změně barvy [2].

Změna vlastností vlivem zesíťování	Změna vlastností vlivem rozpadu sítí
ztvrdnutí	změkčení
tvorba povrchové kůry	snížení viskozity
zgelovatění	zvýšení konfekční lepidlosti
snížení konfekční lepidlosti	ztráta kohezivní pevnosti
zvýšení viskozity	

Obr. 52 Přehled změn vlastností polymerů vlivem oxidace [2]

Polymerní lepidla mají různou odolnost oxidaci, akryláty mají odolnost vysokou, nepotřebují přísadky antioxidantů pro aplikace při běžných teplotách. Na rozdíl od EVA, PO, PA, PCL, polyuretanu či butylkaučuku, které vyžadují přítomnost antioxidantů ve směsi. Rovněž některá aditiva, např. uhlovodíky používané pro zvýšení konfekční lepidlosti, či vosky oxidačně degradují a mohou tak zvyšovat i degradaci samotného základního polymeru.

Funkcí antioxidantů je prevence propagace autooxidační reakce, resp. její přerušení. Typ antioxidantu se volí dle chemického typu polymeru a prostředí, kterému bude lepená spára vystavena.

Cílem antioxidantů je přeměna vysoce reaktivních volných radikálů vzniklých vystavením polymeru teplu, UV záření, mechanickému smýkání, na nereaktivní. Přidávají se již do každé suroviny, která může během svého zpracování oxidovat, tak do konečné receptury lepidla.

Antioxidanty se dělí do dvou skupin – primární a sekundární. Primární přerušují oxidační reakci navázáním volných peroxidových radikálů na svého poskytovatele reaktivního vodíku, čímž přerušují růst řetězce. Častými zástupci jsou stíněné fenoly, např. populární butyl hydroxy toluen (HBT) nebo aromatické aminy, například arylamin.

Sekundární nestabilní hyperperoxy ničí tak, aby volné radikály ani nevznikaly. Buď s hyperperoxy zreagují v nereaktivní produkt nebo tyto rozkládají. Typickým sekundárním antioxidantem jsou sloučeniny síry či fosforu, např. thioestery či organofosfáty. Organofosfáty poskytují barevnou stabilitu, ale jsou hygroskopické. Hydrolýzou fosfátů tak může vznikat kyselina fosforečná podporující korozi.

Speciální skupinu tvoří deaktivátory kovů, zejména u polymerních lepidel pro lepení kovů s nízkým oxidačním potenciálem jako například měď či stříbro. Tyto prvky podléhají oxidaci katalyzované kovovými ionty z rozkladu hyperperoxidů. Tyto deaktivátory kovů se přidávají do receptur lepidel speciálně určených pro lepení kovů a aplikací vystavených vysokým teplotám. Pro tyto účely se používají hydrazidy, fenolické antioxidanty nebo sloučeniny s funkční aminovou skupinou.

Naftenáty zinku, oxid manganičitý, sulfid cínatý nebo trisulfid antimonitý se používají v recepturách epoxidových lepidel určených pro lepení slitin vystavených vysokým teplotám, které snadno, bez jejich přítomnosti, katalyzují tepelný rozklad [2].

### 5.3.12 Tenzidy, smáčecí a povrchově aktivní látky

Tenzidy zvyšují smáčivost lepených povrchů tím, že snižují povrchové napětí lepidla. Jedná se o bipolární látky, z jedné strany polární, z opačné nepolární, schopné se napojit na opačně „nabitý“ substrát.

Jejich vedlejším efektem je tvorba pěny při míchání, proto se zároveň musí použít „odpěňovače“.

Povrchově aktivní látky jsou obsaženy ve vodních suspenzích a emulzích pro stabilizaci systému a rovnoměrnou dispergaci částic.

Výčet aditiv v této části práce je velmi omezený. Do receptur lepidel se používají další stovky různých aditiv. Jejich volba závisí na složení lepidla, jeho aplikaci, oblasti použití a na očekávaných vlastnostech finálního lepeného spoje.

## 6 TESTOVÁNÍ A OVĚŘOVÁNÍ LEPENÝCH SPOJŮ

Lepené spoje se nejčastěji testují na výslednou pevnost, životnost a způsob deformace, včetně posouzení vzhledu lomu. Podle typu skutečného namáhání je potřeba zvolit adekvátní zkoušku, dle které budeme provádět a vyhodnocovat parametry. Je však potřeba si uvědomit, že se jedná o výsledky v daném okamžiku testování [15].

Základní testy se dělí na nedestruktivní (NDT) a destruktivní (DT). Nedestruktivní nás informují především o případných chybách ve spojích. Patří zde vizuální kontrola spoje, pokleповý test (např. Boeing kladívkem), termografie, ultrazvuková či rentgenová radiografie.

Destruktivní testy slouží především k zjištění pevnosti spoje a jeho deformačních charakteristik.

Bývají buď statické či dynamické, popř. cyklické, v běžném či specifickém klimatu.

### Základní destruktivní testy

#### ➤ Statické

Smyková pevnost v tahu při překrytí

Pevnost v odlupu (90°, 180°, přes plovoucí nebo navíjecí válec)

Ohybový test (3 či 4 bodový)

Zkouška tlakem

Zkouška tečení (creep)

Statický klínový test

Odlupový test housenky lepidla

#### ➤ Dynamické

Test štípání rázem pomocí klínu

Namáhání rázem a nárazem (Impact)

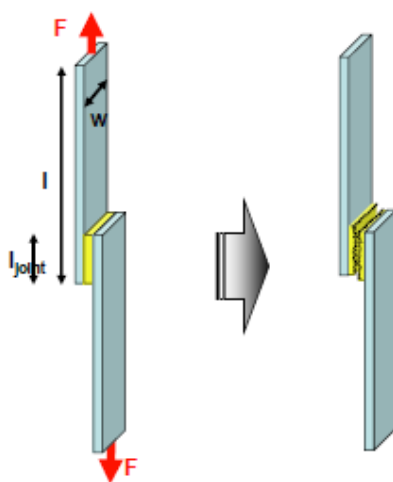
#### ➤ Cyklické

Únavové testy

Kmitové namáhání

## 6.1 Pevnost v tahu

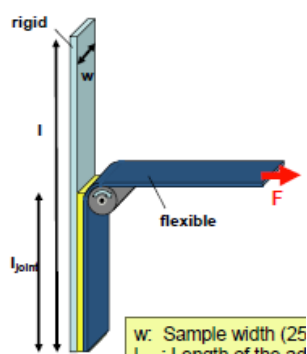
Test spočívá ve stanovení pevnosti ve smyku při namáhání tahem přeplátovaného spoje mezi tuhými materiály, na které působí tahová síla rovnoběžná s osou zkušebního tělíska. Vyhodnocuje se síla potřebná k přetržení tohoto spoje, popřípadě napětí. Nejčastěji používaná norma pro tuto test je EN ISO 1465 [6].



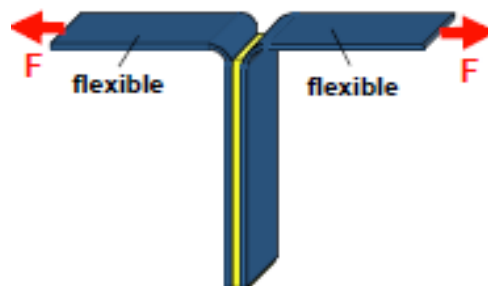
Obr. 53 Zkušební těleso (pevnost ve smyku) – popis:  $l$  – délka zkušebního tělíska,  $l_{\text{joint}}$  – přeplátování,  $F$  – působící síla,  $w$  – šířka zkušebního tělíska [20]

## 6.2 Pevnost v odlupu

Zkoušky spočívá ve stanovení odolnosti proti odlupování mezi tuhým (rigid) a pružným (flexible) či ohebným materiálem. Metoda stanovuje kontinuální navíjení ohebného substrátu přes plovoucí válec, většinou pod úhlem  $90^\circ$  či  $180^\circ$  (T-peel). Standardní norma pro toto měření je EN ISO 1464 [19].

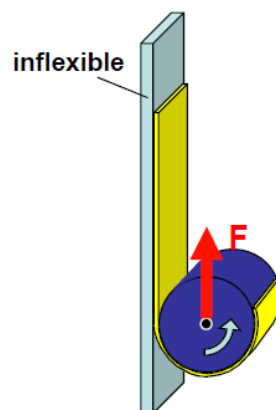


Obr. 54 Zkušební těleso (pevnost v 90° odlupu) - popis:  $l$  – délka zkušebního tělíska,  $l_{\text{joint}}$  – délka lepeného spoje,  $F$  – působící síla,  $w$  – šířka zkušebního tělíska [20]



Obr. 55 Zkušební těleso (pevnost v 180° odlupu) – popis: dva pružné substráty,  $F$  – působící síla [20]

Pevnost v odlupu lze rovněž měřit přes navíjecí válec. Tato metodika se zejména používá pro kompozitní laminátové materiály či sendvičové panely pro zjištění pevnosti, resp. odolnosti odvíjejících vrstev z jádra. Používaná norma má označení ASTM D1781-93.

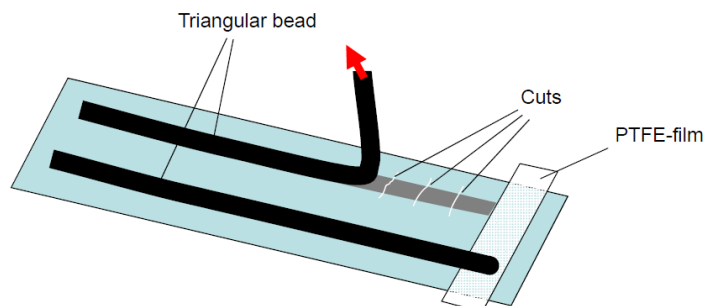


Obr. 56 Zkušební těleso (pevnost v odlupu přes navíjecí válec) – popis: tuhý substrát – jádro,  $F$  – působící síla [20]

### 6.3 Adhezní test housenky pružného lepidla

Touto zkouškou se ověřuje schopnost lepidla přilnout ke konkrétnímu substrátu, popř. konkrétní předúpravě povrchu. Nejedná se o měření pevnosti, pouze adheze s vyhodnocením typu poruchy (adhezní, kohezní, smíšené, popř. v přechodové vrstvě). Často se používá i označení „nožičkový test“. Pružné lepidlo/elastomer je ve formě housenky v trojúhelníkovém profilu nanesen na substrát, po vytvrzení se nožem testuje jeho adheze. Tato schopnost adheze se často porovnává pro působení

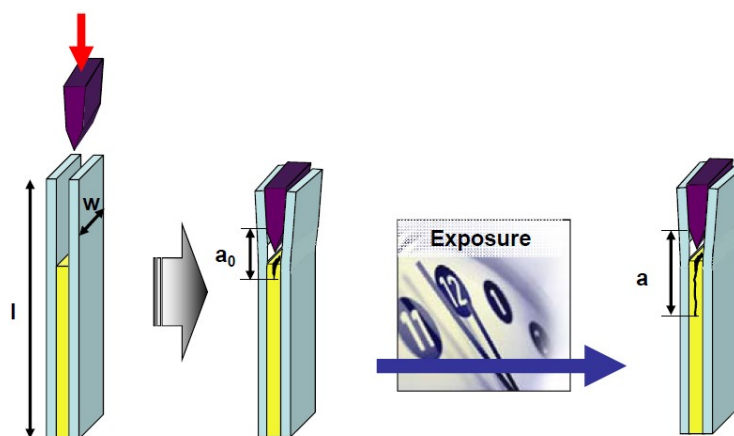
různých prostředí (vlhkost, kataplazma, solná komora, působení teplot) a možné degradace přilnavosti. Metodiku popisuje např. německá norma DIN 54457 „Bead peel test“, v dopravním průmyslu se nejvíce používá metodika dle DVS 1618.



Obr. 57 Zkušební těleso pro adhezni test pružných lepidel – popis: substrát, trojúhelníkové housenky lepidla, řezy lepidlem až na podklad, PTFE fólie pro snadnější úchop housenky [20]

#### 6.4 Klínový test

Tato zkouška se používá zejména pro testování životnosti spoje pod statickou mechanickou, popř. i chemickou zátěží. Včleněním přesně definovaného klínu do lepeného spoje se pozoruje a měří vývoj trhliny v čase. Porovnává se tak odolnost jednotlivých lepidel či konkrétních předúprav lepených substrátů vůči šíření trhliny. Tato zkouška je primárně určená pro strukturální lepidla používaná v segmentu automotive a aerospace má označení DIN 65448 [19].



Obr. 58 Zkušební těleso pro klínový test – popis: 2 tuhé substráty,  $l$  – délka tělíska,  $w$  – šířka tělíska,  $a_0$  – délka počáteční trhliny,  $a$  – délka trhliny po zatížení [20]

Uvedené testovací techniky jsou pouze základním výčtem nejpoužívanějších standardů. Není cílem této práce je popsat v detailu, ale nastínit možnosti testování i vzhledem k praktické části.



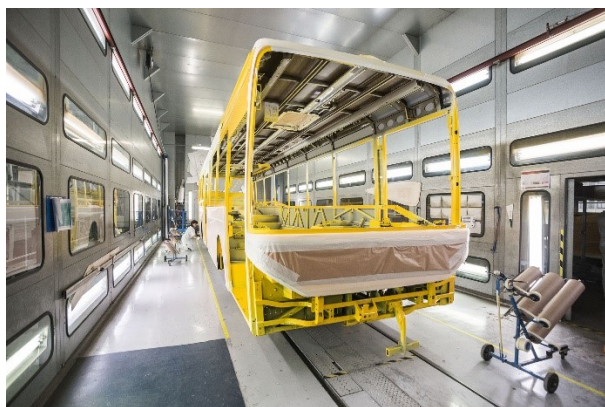
## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 7 CÍL EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

Cílem diplomové práce bylo navrhnout alternativní lepidla a předúpravu vhodnou pro lepení voštinového panelu z polypropylenu tak, aby technologicky bylo zasaženo do současného procesu aplikace lepidla co nejméně, použité předúpravy povrchu panelu byly kompatibilní se zavedenými a schválenými procesy na montážní lince. Výsledný lepený spoj by měl mít pevnost minimálně stejnou jako spoj současný.

### 7.1 Aktuální stav

Společnost Iveco Czech Republic, a. s. (původně KAROSA) je dnes největším výrobním závodem značky Iveco Bus, která je součástí americké skupiny CNH Industrial N.V. Iveco Bus navrhuje, vyrábí a prodává široký sortiment vozidel hromadné dopravy, převážně městské a meziměstské autobusy, které se z 94 % vyváží do přibližně 30 zemí světa [6]. V roce 2018 bylo v tomto závodě vyrobeno 4 286 autobusů, počet zaměstnanců se pohyboval kolem 3 780 osob.



Obr. 59 + 60 Část výroby v Ivecu [31]

### 7.2 Popis studovaného komponentu

Testovaná součást je podlahový panel v zavazadlovém prostoru – tzv. schráně, který se aktuálně lepí pružným lepidlem na rám autobusu. Jedná se o 9 mm tlustý březový překližkový panel s vrchním fenolickým nátěrem odolným opotřebení. Hmotnost panelu udává jeho výrobce pro tloušťku 9 mm 6,3 kg/m<sup>2</sup>.

Ocelový rám autobusu je po odmaštění opatřen konverzní fosfátovou pasivací, po které následuje CTL metodou (elektrolytická kataforéza) nanesení základní vrstvy nátěru na bázi epoxidové pryskyřice (ve vodní emulzi).

Překližková deska je dnes lepena trvale pružným jednosložkovým polyuretanovým lepidlem 3M 560. Rám je před lepením pouze odmaštěn přípravkem na bázi heptanu s označením Betaclean 3350.

Fenolický povrch překližky je před lepením odmaštěn rovněž Betacleanem 3350, po kterém následuje nanesení aktivačního prostředku SIKA 100. Jedná se o směs silanů a titanátů ve směsi benzínových frakcí, heptanu a etanolu. Aktivační prostředek je nanášen metodou Wipe-On, Wipe-off (nanesení jedné vrstvy pomocí hadříku a následně ihned setření přebytku dalším hadříkem). Po odvětrání rozpouštědel (min. 2 minuty) je na rám nanesena housenka lepidla trojúhelníkového průřezu.

Po přiložení a zatlačení desky na lepidlo je provedena fixace dílů do druhého dne.



Obr. 61 + 62 Současná aplikace lepidla 3M 560 na rám autobusu a zatížení lepeného panelu

### 7.3 Popis zvažované alternativy podlahové desky a popis jejího testování

Jedním ze současných trendů v oboru výroby dopravní techniky je snižování váhy komponentů, které mimo jiné vede ke snížení spotřeby paliva a tím pádem i snížení produkce emisí oxidu uhličitého. Za posledních 5 let se daří u vysoko tonážních dopravních prostředků snížit odlehčením spotřebu paliva každoročně o 8 %, což přináší i snížení emisí CO<sub>2</sub>.

Tento trend sledují i výrobci autobusů nejen novými výrobky, ale i modifikacemi původních výrobků. Jednou z těchto modifikací je i nahrazení původní těžké překližkové podlahy v zavazadlovém prostoru lehčím kompozitním panelem.

Takovým možným lehčeným panelem je i voštinová deska Akyboard z vyztuženého polypropylenu výrobce DS Smith.

Její hlavní výhodou je nízká váha při zachování pevnosti a tuhosti panelu, a rovněž povrchová úprava odolná opotřebení. Povrchová struktura je navíc protiskluzová, tzn., je možné eliminovat potřebu dalšího výrobního kroku spočívajícího v nalepení protiskluzného koberce na povrch původní překližkové desky.

Při hmotnosti panelu  $3 \text{ kg/m}^2$  (při tloušťce panelu 9,8 mm) je možné generovat celkovou úsporu na váze 1 autobusu až 53,4 kg pouze výměnou této podlahové desky. Další váhová redukce by byla spojená s možností vynechání podlahové krytiny.

Nevýhodou nového kompozitního polypropylenového panelu je však obtížnost jeho lepení standardními postupy. Dle provedených testů je současný postup lepení podlahové desky, uvedený výše, nemožný z důvodu nízké adheze polyuretanového tmelu na tomto PP panelu.

Proto vyvstala potřeba najít spolehlivé řešení, které by bylo kompatibilní s již zavedenou výrobou tohoto komponentu (není možné současný proces prodlužovat a celkově prodražovat), navíc je potřeba zohlednit i bezpečnostní a hygienické opatření nastavené v dané firmě.

Nové řešení musí dosahovat minimálně stejné pevnosti, pružnosti i životnosti, jako řešení původní.

Z těchto důvodů se výběr vhodných řešení omezil na předúpravy povrchu a výběr lepidla podobného charakteru jako se používá nyní. Z lepidel tak přicházejí do úvahy jednak dnes používané jednosložkové pružné polyuretanové tmely nebo hybridní či MS polymerní technologie v kombinacích s různými metodami a přípravkami předúpravy povrchu před lepením.

Z prakticky možného jsem tak pro tuto práci vybrala odmašťovací přípravek, který se dnes v této firmě používá, a to na bázi heptanu. Dále jsem testovala různé aktivátory povrchů a primery. Pro porovnání efektu zvýšení lepitelnosti jsem zařadila i ožeh plamenem a plazmu, ačkoliv tyto metody aktivace povrchu jsou pro reálnou výrobu, buď z hlediska bezpečnosti či nákladů, zatím nerealizovatelné.

Z pružných lepidel jsem testovala 3 typy – současné polyuretanové lepidlo 3M 560, dále lepidlo určené primárně pro lepení skel dopravních prostředků, rovněž na bázi polyuretanového elastomeru, 3M 590 a hybridní STP (silany terminovaný polymer) polymerní lepidlo 3M 760. Bližší popis těchto prostředků je uvedený dále, ale jedná se o lepidla, která mají minimálně stejné hodnoty prodloužení při přetržení, vyšší E moduly i pevnost ve smyku či tahu při přetržení.

Metodiku testování jsem zvolila takovou, která je v daném segmentu běžně používána pro ověření funkčnosti stejných či podobných lepených spojů.

To znamená primárně ověření adheze a typu poruchy spoje tzv. nožikovým testem (Bead peel test) dle DIN 54457. Po vytipování adhezně nejlepší kombinace předúpravy povrchu a lepidla jsem lepený spoj nechala cyklicky zatěžovat měnícím se prostředím, definovaném v části normy DVS1618, tzv. kataplazmou. Výsledný spoj po absolvování kataplazmy byl porovnán se spojem před vystavením tomuto namáhání. Obecně se nepřipouští změna adheze větší jak 20 %.

Pro porovnání pevnosti spoje vybraného nového řešení a původního jsem použila měření pevnosti v 90° odlupu přes váleček, dle normy ISO 1464.

Dále jsem se zaměřila na měření smáčivosti vodou různě předupravených povrchů PP desky měřením kontaktních úhlů, které jsem mezi sebou porovnávala a hledala souvislost s výsledky adhezního testu a velikostí daného úhlu.

## **7.4 Základní charakteristika vybraných materiálů pro předúpravu povrchu PP desky**

### Zdrsnění

Pro zlepšení adheze se často používá zdrsnění lepeného povrchu. Účelem bývá primárně mechanické odstranění možných kontaminantů, které nelze základním odmaštěním odstranit, např. zbytků separátorů z výroby apod., a rovněž zvýšení kontaktní lepené plochy. V této práci jsem pro zdrsnění polypropylenové desky použila brusné round Scotch Brite (fialový – určený právě pro předúpravu před lepením).

V základním porovnání adheze tzv. nožikovým testem vzorku, se zdrsněním a bez zdrsnění, se neobjevily žádné rozdíly, docházelo v obou případech k adheznímu selhání všech vybraných lepidel. Rovněž kontaktní úhel se zdrsněním zvýšil, jak je patrné z tabulky.

Proto pro další postup byla zvolena předúprava povrchu bez zdrsnění pro všechny následné měření a materiály.

### Aktivátor AP111

Jedná se o transparentní netoxickou jednosložkovou směs titanátů v izopropylalkoholu. Slouží primárně ke zvýšení adheze lepidel či pásek a zvýšení voděodolnosti lepeného spoje. Více detailů je uvedeno v příloženém technickém listu.

#### Aktivátor AP596

Jde o transparentní jednosložkovou směs silanů (trietoxy a trimetoxy silanu) v etanolu. Tento aktivátor je určený pro aktivaci lepeného povrchu a zvýšení adheze především na skle při lepení a tmelení. Více detailů je uvedeno v příloženém technickém listu.

#### Aktivátor AC131

Jedná se o dvousložkovou směs silanů a zirkonátů v modré verzi (existuje i verze transparentní). Báze obsahuje [3-(2,3-epoxypropoxy)propyl]trimetoxysilan v metanolu, aktivátor obsahuje zirkonáty ve vodním roztoku. Jedná se o tzv. Solgel (Solution Gellation) technologii, jednotlivé molekuly po smíchání spolu ve vodném roztoku zreagují, film začne gelovatět a po vypaření vody vznikne polymerní síť. Prostředek je určen pro zvýšení adheze polymerních lepidel jak na kovových površích (reakce s oxidy kovů), tak s povrchy polymerními. Prostředek je tak schopen vytvořit chemické vazby mezi lepidlem a lepeným substrátem.

#### Aktivátor 100

Jde o transparentní jednosložkovou směs silanu (aminoalkylmetoxysilanu) a titanátu v roztoku benzínových frakcí, heptanu a etanolu. Je používán k čištění a aktivaci povrchu před lepením především polyuretanovými tmely. Více detailů je uvedeno v příloženém technickém listu.

#### Universal Primer UV

Jedná se o transparentní jednosložkovou směs akrylátové pryskyřice v roztoku heptanu a metylacetátu s UV detekovatelnými pigmenty pro ověření aplikovaného nánosu. Jedná se o ekologičtější variantu primeru 94 (neobsahuje xylen, toluen ani halogeny), viz. níže. Primer je především určen k zvýšení adheze na materiálech s nízkou povrchovou energií při použití vysoko pevnostních tlakocitlivých pásek (VHB=Very High Bond).

### Primer 94

Jedná se o transparentní jednosložkovou směs akrylátové a epoxidové pryskyřice v roztoku cyklohexanu, xylenu, etylbenzenu, etanolu atd. s přídavkem chlorových skupin. Primer je především určen ke zvýšení adheze na materiálech s nízkou povrchovou energií především při použití vysoko pevnostních tlakocitlivých pásek VHB.

### Primer P591

Jedná se o černý jednosložkový primer na bázi izokyanátů a polyuretanové pryskyřice v roztoku metyletylketonu a N-butylacetátu s přídavkem sazí. Slouží ke zvýšení adheze polyuretanových či hybridních lepidel a zvýšení životnosti lepeného spoje. Zároveň slouží jako bariéra následně použitých lepidel před UV zářením. Používá se buď samostatně, či ve spojení s aktivačním prostředkem AP596. Více detailů je uvedeno v příloženém technickém listu.

### Plazma

Pro oplazmování povrchu polypropylenové desky jsem použila školní zařízení Diener FEMTO. Jedná se o generátor nízkotlakého plazmatu. Použitým plynem byl vzduch, jeho průtok byl nastaven na 10 sccm (standard cubic centimeter), frekvence 13,56 MHz, tlak 0,8 - 1 mBar. Délka plazmování pro všechny vzorky byla 3 minuty.



Obr. 63 Generátor nízkotlakého plazmatu používán pro tuto práci

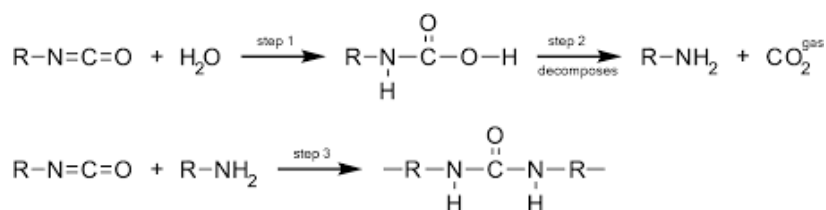
Ožeh plamenem

Zdrojem plamene byl při této práci školní kahan, hořícím plynem propan-butan.

K aktivaci povrchu polypropylenové desky jsem se snažila využít modré oxidační části plamene. Délka ožehnutí povrchu se pohybovala v sekundách, vzdálenost desky od zdroje plamene byla cca 15 centimetrů.

**7.5 Základní charakteristika vybraných lepidel**Lepidlo 560

Jedná se o jednosložkové trvale pružné polyuretanové lepidlo. Po aplikaci dochází k tvorbě polymerních řetězců z oligomerního prepolymery, který je terminován izokyanátovými skupinami, a síťování pomocí vzdušné vlhkosti. Při této reakci nejprve dochází k hydrolyze a vzniku kyseliny karbamové, která se okamžitě rozkládá na amin a oxid uhličitý. Amin dále reaguje se zbylými izokyanáty a touto adiční reakcí vznikají finální pevné močovinné vazby. Vzájemné zesíťování jednotlivých řetězců je tvořeno přes vodíkové můstky.



Obr. 64 Reakce izokyanátu s vodou [4]

Lepidlo 560 je označeno jako středně modulové lepidlo s prodloužením při přetržení přibližně 300 %, tvrdostí 55 Shore A a modulem při 100 % natažení 1 MPa. Více detailů je v příloženém technickém listu.

Lepidlo se dodává v několika barevných odstínech a různých typech obalů. V současné době je pro lepení překližkové desky použita černá varianta.

Lepidlo 590



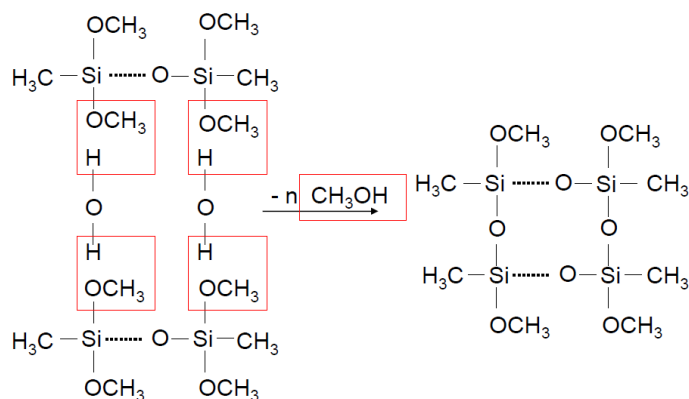
Jedná se rovněž o jednosložkové trvale pružné polyuretanové lepidlo. Reakční mechanismus je stejný jako u lepidla 560 výše.

Lepidlo 590 je však označované jako vysoko modulové, s vysokou konfekční lepivostí a vysokou viskozitou. Jeho prodloužení při přetržení dosahuje až 700 %, tvrdost 60–65 Shore A, modul při 100 % natažení je vyšší jak 6 MPa. Více informací je rovněž uvedeno v příloženém technickém listu.

Pro svoji charakteristiku se primárně používá pro lepení skel dopravních prostředků. Lepidlo je dodáváno pouze v černé variantě odolné UV záření.

### Lepidlo 760

Toto trvale pružné jednosložkové hybridní lepidlo je na bázi MS polymeru, tzn. polyéterového pre-polymeru s terminovanými metyldimetoxysilanovými skupinami. Tyto silanové skupiny síťují pomocí vhodného katalyzátoru vlhkostí, přes alkoxy skupiny podobně jako u silikonů. Při této kondenzační reakci se uvolňuje jako vedlejší produkt metanol.



Obr. 65 Mechanismus vytvrzení MS polymeru za současného odštěpení metanolu [4]

Lepidlo 760 je označováno jako středně modulové lepidlo s prodloužením při přetržení přibližně 300 %, tvrdostí 55 Shore A a modulem při 100 % natažení vyšším jak 1 MPa. Více detailů je v příloženém technickém listu. Na rozdíl od polyuretanových lepidel neobsahuje volné izokyanáty ani žádná rozpouštědla, je tak často považován za ekologičtější variantu elastomerních lepidel. UV stabilita MS polymerního lepidla je vyšší jako u standardních polyuretanů.

Toto lepidlo se dodává v různých barevných odstínech, v různých typech obalů. Více informací je poskytnuto v příloženém technickém listu.

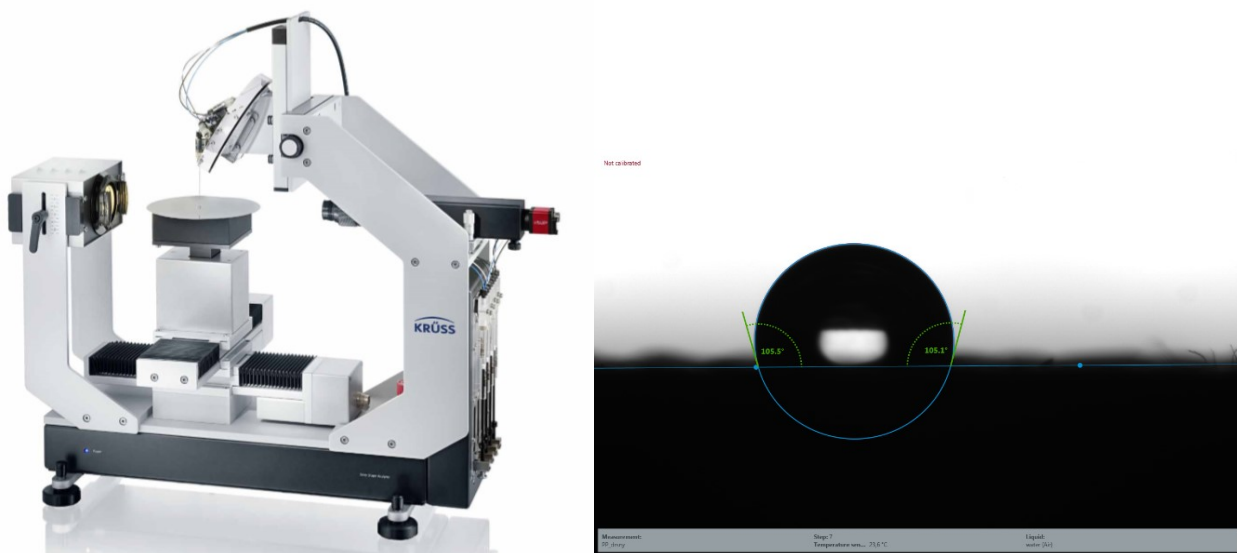
### Páska VHB GPH 160

Jedná se vysokopevnostní tlakocitlivou oboustrannou pásku s primárním označením VHB, resp. její novou řadou GPH (=General Purpose High temperature). Páska je na bázi napěněného akrylátového kopolymerního kaučuku s uzavřenou strukturou pěny. Pěna je při výrobě síťovaná pomocí UV záření. Materiál obsahuje skleněné mikrokuličky pro zvýšení pevnosti a tuhosti. Z obou stran viskoelastické pěny je nelaminované modifikované akrylové lepidlo. Testovaná šedá páska GPH 160 má tloušťku 1,6mm, hustotu pěny  $710 \text{ g/m}^3$ , prodloužení při přetržení vyšší jak 300 %, modul 0,9 MPa. Více informací je poskytnuto v příloženém technickém listu.

## 7.6 Základní charakteristika použitých testovacích metod

### Měření kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky (Sessile Drop)

Pro tuto část měření jsem použila školní zařízení Drop Shape Analyzer značky Krüss DSA030. Principem je změření naaplikované kapky daného média, v konkrétním případě vody, resp. statického kontaktního úhlu na rozhraní kapka – podklad, viz. obrázek níže:

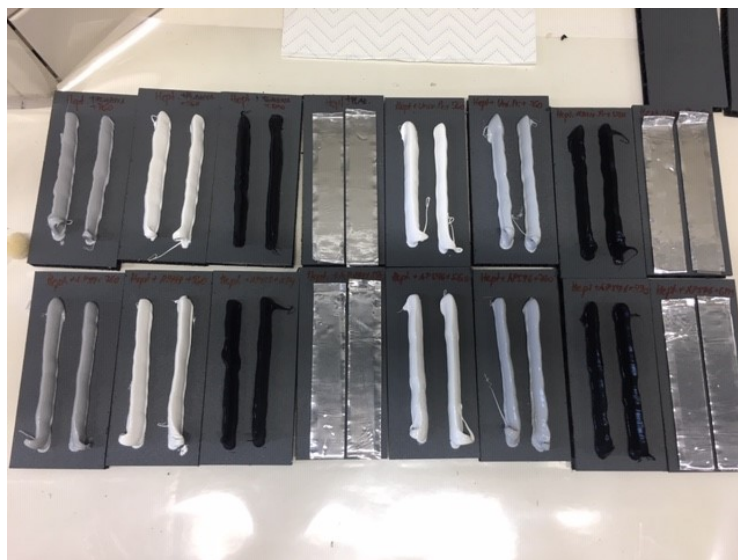


Obr. 66 + 67 Přístroj Krüss DSA030 [32] a jeho měření kontaktního úhlu sedící kapky vody na zdrsňeném polypropylenu

Získané hodnoty kontaktních úhlů pro všechny typy předúprav povrchu jsem zanesla do tabulky, viz. dále v části vyhodnocení.

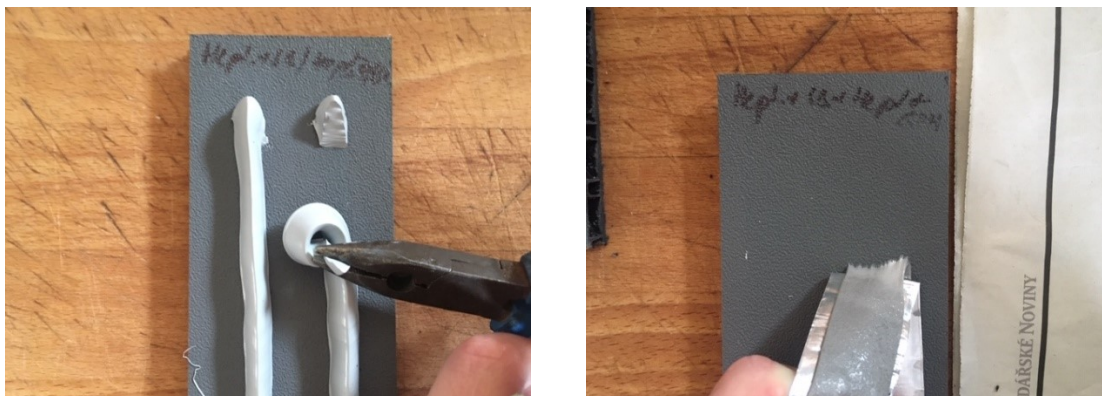
### Adhezní „nožíkový“ test

Umožňuje kontrolu adheze vybraného lepidla ke konkrétnímu povrchu a způsob selhání spoje. Použila jsem metodiku z normy dle DIN 54457 „Bead Peel test“. Na desku se zvolenou předúpravou uvedenou dále v tabulce jsem nanesla min. 100 mm housenku tmelu trojúhelníkového průřezu se základnou min. 10 mm (z normované, resp. dodavatelem lepidla již takto připravené výtlačné trysky) vybraného lepidla. V případě oboustranné pásky jsem aplikovala pásku 25 mm širokou, kterou jsem následně přitlačila válečkem. Na pásku byla nanesena hliníková fólie stejné šíře pro následné uchopení pásky a umožnění dalšího testování, viz. obrázky dále. Lepidla jsem vždy nechala 7 dní vytvrzovat při teplotě 23°C a 50 % vlhkosti. Páska byla ponechána v klidu 72 hod před dalším namáháním.

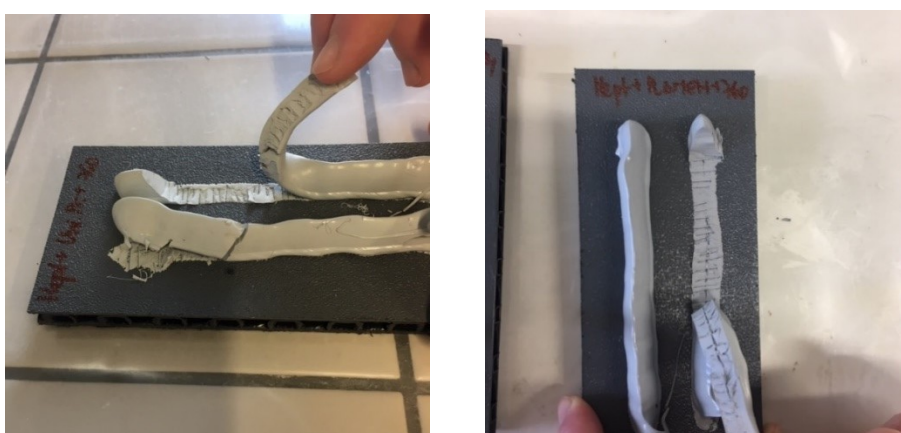


Obr. 68 Aplikované housenky jednotlivých lepidel a předúprav na PP panelech

Po vytvrzení pomocí kleští a ostrého nože se housenka lepidla šikmo přeřízne až k styčné ploše lepidla a podkladu za současného stahování oblými kleštěmi odříznuté části tmelu pod úhlem 130 – 160°. Během odlupování tmelu se naříznutí opakuje každých 5-10 mm.



Obr. 69 + 70 Zkoušky přilnavosti tmelu 560 a pásky GPH160



Obr. 71 + 72 Zkoušky přilnavosti tmelu 760 s různou předúpravou

Po minimálně 50 mm odlupované části se provede vyhodnocení výsledku přilnavosti a typu adhezní poruchy. Porušení je rozdělené na adhezní a kohezní lom, tzn. v případě adhezního selhání (=AF) se jedná o selhání adheze lepidla k lepenému materiálu, u kohezního selhání (=CF) dochází k porušení celistvosti tmelu či lepidla. Dle standardu DVS1618 je akceptovatelným výsledkem selhání spoje z min. 95 % kohezivně, ještě přijatelným výsledkem pak rozmezí 75–95 % kohezního selhání. Všechny hodnoty nižší jako 75 % jsou nepřijatelné.

Note	Bewertung	Haftbild
1	Haftung in Ordnung	> 95 % Kohäsionsbruch
2	Haftung noch in Ordnung	95 bis > 75 % Kohäsionsbruch
3	Haftung nicht in Ordnung	75 bis > 25 % Kohäsionsbruch
4	Haftung nicht in Ordnung	< 25 % Kohäsionsbruch

Obr. 73 Výtah z normy DVS1618 pro hodnocení adheze

Páska GPH byla namáhána standardně dle normy EN 1464 – Pevnost v odlupu při 90° namáhání.

### Kataplazma

Kataplazma je klimatický test popsán například v normě DIN EN ISO 9142 část E2. Jedná se o cyklus vystavení slepeného vzorku daným podmínkám. Prakticky se testovaná tělíska zabalí do vlhké tkaniny napuštěné deionizovanou vodou a uloží se do utěsněné polyetylenové fólie. Takto připravený vzorek je zahříván 6 dní na 70°C a následným šokovým ochlazením (do 3 minut) na -20°C. Touto teplotou se působí na vzorek dalších 15 hodin. Tento cyklus je možné opakovat, standardem je opakovat cyklus 2x za sebou. Po druhém ochlazení se vzorky rozebalí a před vyhodnocením nechají 24 hod aklimatizovat při 23°C a 50 % R.V.

Vyhodnocení se provádí stejným postupem jako v případě testu přilnavosti, tzv. „nožikovým testem“ dle DIN 54457 (Bead Peel test) se záznamem typu poruchy, tj. adhezní vs. kohezní selhání, vč. procentuálního vyjádření.



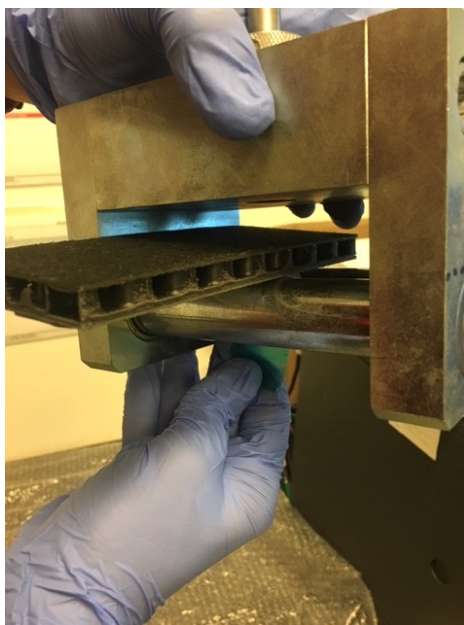
Obr. 74 Vzorky pro klimatické zatížení tzv. Kataplazmou ve stadiu zahřívání v peci na 70°C

Tento test jsem provedla již pouze pro vzorky, u nichž byl adhezní nožikový test akceptovatelný výsledek, tj. selhání spoje bylo kohezní z min. 95 % lepené plochy.

Pevnost v odlupu přes váleček

Tento test – měření pevnosti v 90° odlupu přes váleček dle normy ISO 1464 - jsem vybrala zejména pro porovnání pevnosti spoje současného řešení a řešení nového, tj. opět aplikovaného pouze na vzorky, u kterých došlo ke koheznímu selhání před i po vystavení cyklům kataplazmy.

Jednotlivé výsledky – naměřené pevnosti v N/mm jsou uvedeny v tabulce dále. K měření této pevnosti byl použit trhací stroj Instron 3367, s hlavou 2 kN. Na vrchní čelisti byl upevněn tzv. floatační váleček, na kterém byl položen vzorek a směrem dolů byla odlupována hliníková fólie nalepená na housence lepidla aplikované na PP desce se zvolenou (dříve úspěšně otestovanou) předúpravou, viz. obrázek níže. Toto měření bylo provedeno při standardní teplotě 23°C a 50 % vlhkosti.



Obr. 75 Ukázka uložení vzorku na válečku

## 8 VYHODNOCENÍ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

### 8.1 Základní adhezní test pro výběr vhodného čističe

Nejprve bylo třeba vybrat vhodný čistič povrchu. Byly testovány dva odmašťovací prostředky: izopropylalkohol (IPA) a heptan. Byl proveden i test se zdrsněním povrchu brusným rounem Scotch-Brite (SB) a bez něj.

Výsledek adhezního testu je uveden v tabulce č. 1. Všechna testovaná lepidla selhala adhezně, došlo k odlepení lepidla od PP desky.

1. Základní adhezní test pro určení vhodného čističe				
PP deska	1 deska = 2 housenky/vzorky			
	560	590	760	GPH160
IPA	AF	AF	AF	AF
Heptan	AF	AF	AF	AF
IPA/SB/IPA	AF	AF	AF	AF
Heptan/SB/Heptan	AF	AF	AF	AF

Tab. 1 Adhezní test čističů v kombinaci s lepidly. AF = Adhesion Failure/selhání přilnavosti lepidla k podkladu, CF = Cohesion Failure/selhání uvnitř lepidla.

Na základě tohoto testu jsem pro další testování zvolila heptan, co by hlavní odmašťovací prostředek. Důvodem byl zejména fakt, že tento čistič se standardně používá na podobné aplikace a je schválený pro tyto účely.

### 8.2 Adhezní test lepidel na PP desce s různou předúpravou

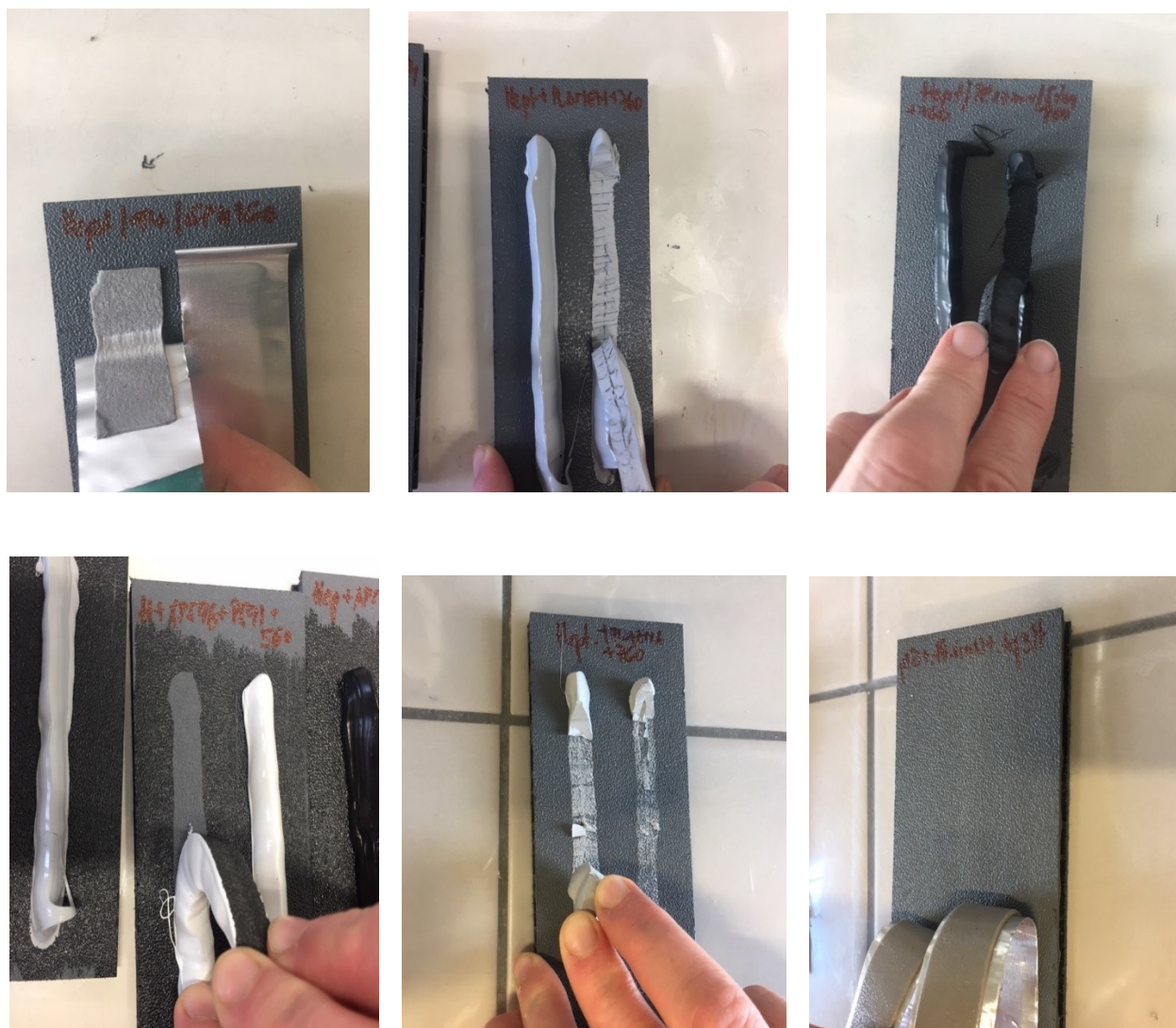
Na základě prostudované teorie i vlastních praktických zkušeností jsem zvolila různé druhy předúpravy polypropylenového povrchu v kombinacích se 4 lepidly uvedené v tabulce č. 2. Jejich základní složení je uvedené v části 7.4. Na každou desku jsem aplikovala 2 housenky min. 100 mm dlouhé. Tentokrát jsem již do tabulky tam, kde dochází ke koheznímu selhání (CF), vložila i sloupec s vyjádřením z kolika procent došlo právě ke konkrétnímu koheznímu selhání, jak požaduje norma DVS1618.

2. Základní adhezní test s různou předúpravou PP desky						
	560	590	760	%	GPH160	%
Heptan + primer 94	SF	SF	CF+SF	50	CF	100
Heptan + Universal primer	SF	SF	CF	100	SF	
Heptan + AP111	SF	SF	SF		SF	
Heptan + AP596	SF	SF	SF		SF	
Heptan + P591	SF	SF	SF		SF	
Heptan + AP596 + P591	SF	SF	SF		SF	
Heptan + AC130	SF	SF	SF		SF	
Heptan + plazma	SF	SF	CF+SF	80	SF	
Heptan + plamen	SF	SF	CF	100	SF	
Heptan + voda + AP111	SF	SF	SF		SF	
Heptan + voda + AP596	SF	SF	SF		SF	
Heptan + plazma + AP111	SF	SF	CF	85	SF	
Heptan + plazma + AP596	SF	SF	CF	90	SF	
Heptan + voda + Sika 100	SF	SF	SF		SF	
Heptan + plazma + Sika 100	SF	SF	CF	100	SF	
Heptan + 94	SF	SF	SF		SF	
HP/SB/HP + voda + Sika 100	SF	SF	SF		SF	
HP/SB/HP + voda + AP596	SF	SF	SF		SF	
HP/SB/HP + voda + AP111	SF	SF	SF		SF	
Heptan + plazma + AP111 (opakovaný test)	-	-	CF	90	-	
Heptan + 94 (opakovaný test)	-	-	CF+SF	50	CF	100
Heptan + Universal Primer (opakovaný test)	-	-	CF	100	SF	

Tab. 2 Adhezní test vybraných předúprav povrchů PP desky v kombinaci s lepidly. AF = Adhesion Failure/selhání přilnavosti lepidla k podkladu, CF = Cohesion Failure/selhání uvnitř lepidla, CF+SF = selhání kohezně – adhezní (% = z kolika % došlo k CF)







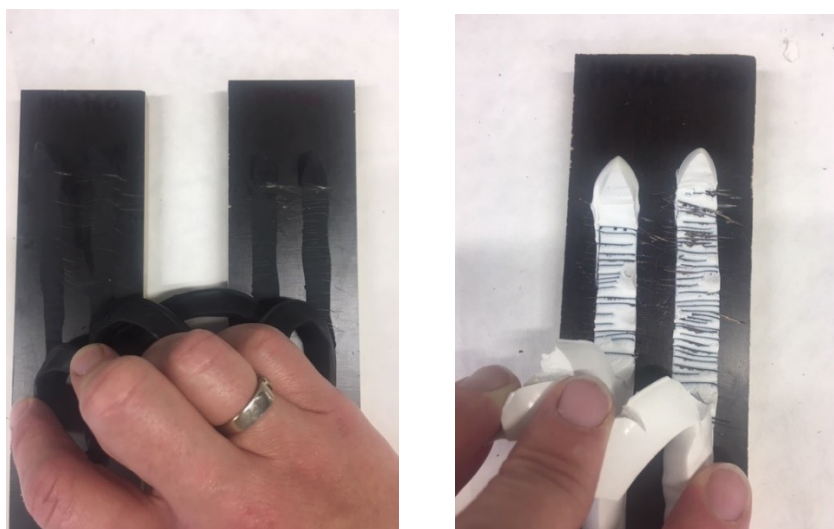
Obr. 76 Vybrané výsledky adhezního testu na PP deskách s různou předúpravou

### 8.3 Základní adhezní test s vybranou předúpravou povrchu na překližkové desce

Pro ověření adheze i na překližkové desce s fenolickou vrchní vrstvou jsem provedla rovněž základní adhezní test, tentokrát však již pouze s lepidly, která v druhém testu vykazovala pouze kohezní selhání a která mají reálnou šanci na skutečné použití v daném projektu (ožeh plamenem či koronovým výbojem nelze zatím ve výrobě použít), a předúpravou, která se dnes na této aplikaci používá. Pro porovnání jsem aplikovala i současné polyuretanové lepidlo 560. Na každou desku jsem aplikovala 2 housenky lepidla min. 100 mm dlouhé, celkem bylo připraveno a testováno 5 housenek lepidla pro každé lepidlo a zvolenou předúpravu.

3. Základní adhezní test se zvolenou předúpravou na překližkové desce						
	560	%	760	%	GPH160	%
Heptan	-	-	CF	85	SF	-
Heptan + Aktivátor AP596	CF	95	CF	100	-	-

Tab. 3 Adhezní test vybraných lepidel na současném typu předúpravy povrchu překližkové desky. AF = Adhesion Failure/selhání přilnavosti lepidla k podkladu, CF = Cohesion Failure/selhání uvnitř lepidla



Obr. 77 + 78 Adhezní test lepidel 760 a 560 na fenolické překližce

#### 8.4 Základní adhezní test s vybranou předúpravou povrchu na lakovaném plechu

Pro ověření adheze i na lakovaném plechu jsem provedla rovněž základní adhezní test s lepidly, která v druhém testu vykazovala pouze kohezní selhání a která mají reálnou šanci na skutečné použití v daném projektu, a předúpravou, která se dnes na této aplikaci používá, tj. pouze očištění heptanem. Pro porovnání jsem aplikovala i současné polyuretanové lepidlo 560. Na každou desku jsem aplikovala 2 housenky lepidla min. 100 mm dlouhé, celkem bylo připraveno a testováno 5 housenek lepidla pro každé lepidlo.

4. Základní adhezní test se zvolenou předúpravou na lakovaném plechu						
	560	%	760	%	GPH160	%
Heptan	CF	100	CF	100	CF + SF	20

Tab. 4 Adhezní test vybraných lepidel na současném typu předúpravy povrchu lakovaného plechu. AF = Adhesion Failure/selhání přilnavosti lepidla k podkladu, CF = Cohesion Failure/selhání uvnitř lepidla, CF + SF = selhání kohezně – adhezní (% = z kolika % došlo k CF)



Obr. 79 + 80 Adhezni testy lepidla 760, pásky GPH160 a lepidla 560

## 8.5 Měření kontaktního úhlu smáčení na PP panelech s různými typy předúpravy

U všech připravených vzorků z části 8.2. jsem změřila statický kontaktní úhel smáčení daného povrchu metodou sedící kapky vody. Výsledky (velikost daných úhlů) jsou zaneseny v tabulce č.5. Jedná se o průměrné hodnoty z 10 měření.

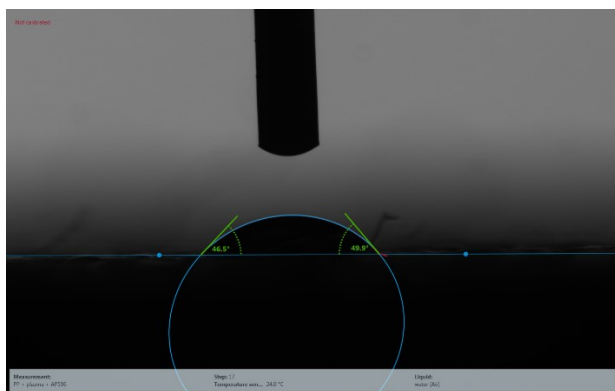
Výchozí hodnota samotné PP desky bez jakékoliv předúpravy, pouze po očištění heptanem, byla 105°. Zvýrazněné jsou hodnoty nejvyšší a nejnižší. Nejvyšší hodnota byla naměřena po zdrsňení povrchu, konkrétně 112°, což vedlo k vynechání zdrsňení pro přípravu všech dalších vzorků. Nejnižší hodnota 44° byla naměřena u vzorku, který byl po očištění oplazmován a následně na něj byl aplikován aktivátor AP596.

5. Měření kontaktního úhlu smáčení na PP desce se zvolenou předúpravou		
Předúprava	Kontaktní úhel – průměrná hodnota	Směrodatná odchylka
	[°]	[°]
Heptan + bez předúpravy	105	5
Heptan + zdrsňení + Heptan	<b>112</b>	5
Heptan + primer 94	98	4
Heptan + universal primer	91	6
Heptan + AP111	73	6
Heptan + AP596	63	5
Heptan + P591	80	5

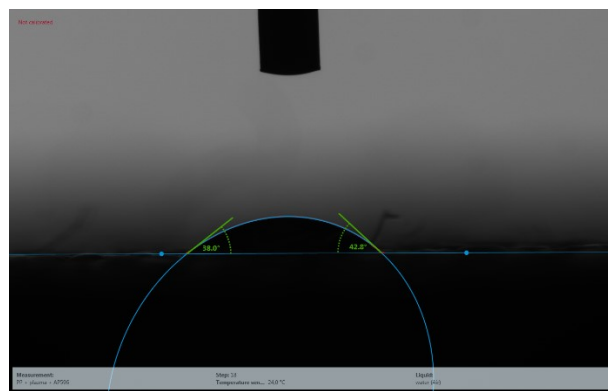
Heptan + AP596 + P591	82	4
Heptan + AC131	68	5
Heptan + plazma	58	7
Heptan + plamen	103	5
Heptan + voda + AP111	100	4
Heptan + voda + AP596	69	5
Heptan + plazma + AP111	77	4
Heptan + plazma + AP596	<b>44</b>	4
Heptan + voda + Sika 100	64	5
Heptan + plazma + Sika 100	70	4

Tab. 5. Přehled změřených kontaktních úhlů smáčení pro vybrané předúpravy na PP desce.

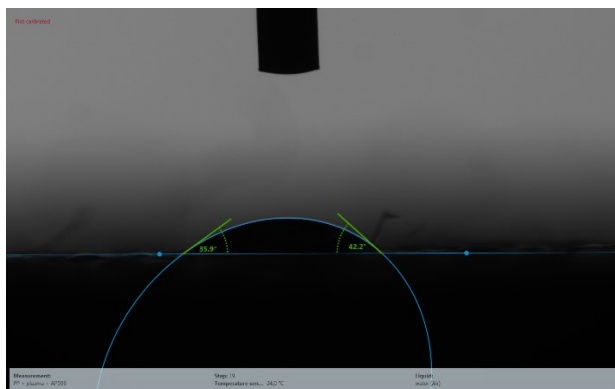
Z výsledků a pozorování rovněž vyplynulo, že měření kontaktního úhlu smáčení pouze vodou není pro všechny povrchy vhodné. A to především vzhledem k faktu, že některé použité aktivátory povrchu či primery s vodou reagují, zejména aktivátory na bázi silanu, jako např. AP596. Jak se měnil úhel smáčení kapky vody právě na PP povrchu s aplikovaným aktivátorem AP596 lze vidět z obrázků č. 81 až 86 a tabulky č. 6. První kapka vody byla na tento povrch nanášena až po cca 30 minutách, tj. po odpaření obsaženého etanolu.



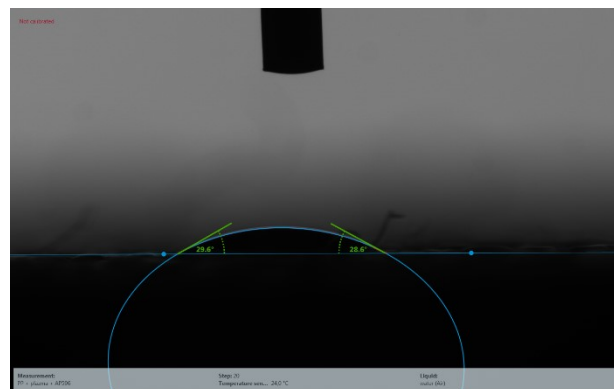
Obr. 81 Kapka vody na PP povrchu v čase



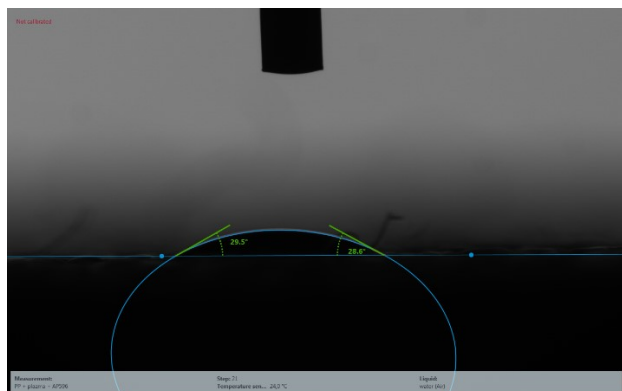
Obr. 82 Kapka vody na PP povrchu v čase



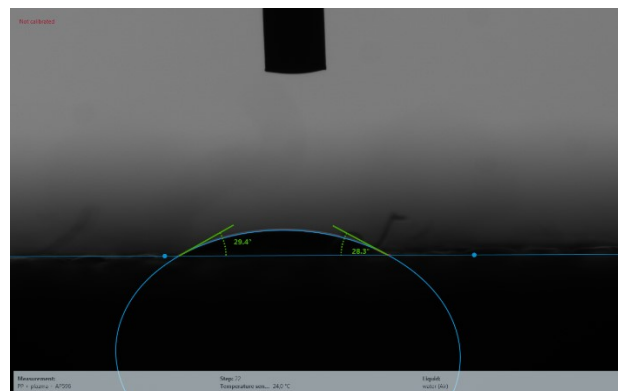
Obr. 83 Kapka vody na PP povrchu v čase



Obr. 84 Kapka vody na PP povrchu v čase



Obr. 85 Kapka vody na PP povrchu v čase



Obr. 86 Kapka vody na PP povrchu v čase

	Čas měření od nanesení [s]	Průměrný kontaktní úhel [°]
Obr. 75	5,7	48,2
Obr. 76	10,9	40,4
Obr. 77	15,7	39
Obr. 78	20,3	29,1
Obr. 79	25,3	29
Obr. 80	30,1	28,8

Tab. 6 Průběh změny úhlu smáčení nanesené kapky vody na PP desce s aktivátorem AP596

Primery 94 a Universal primer obsahují komponenty s vysokou lepivostí, tzv. tackem, které kapku vody při smáčení ovlivňují. Proto, ačkoliv dosažené hodnoty úhlů smáčivosti u těchto primerů byly jedny z nejvyšších, ve výsledku právě na těchto povrchových úpravách byla adheze nejlepší.

## 8.6 Adhezní test lepidel na PP desce se zvolenou předúpravou po kataplazmě

Vzorky, u kterých došlo v adhezních testech ke koheznímu selhání (Tab. 2, popis oddíl 8.2.) jsem následně vystavila dvoutýdennímu zatížení opakujícího se cyklu střídání teplot v uzavřeném prostředí s vysokou vlhkostí. Vzorky byly nachystány dle zadání v kapitole 7.6. Kataplazma. V tomto případě nebyl proveden srovnávací test se současným řešením, neboť toto nemá vypovídající hodnotu pro sledování konkrétního výkonu spoje v čase.

Vzorky po kataplazmě jsou porovnány se vzorky před kataplazmou. Cílem je dosažení stejného výsledku, tzn. opět kohezní poruchy v lepidle, a to minimálně ze 75 % (při měření pevností spoje,

např. ve smyku či odlupu, je obecně akceptovatelná degradace pevností před a po vystavení prostředí kataplazmy maximálně do 20 %).

Pro každý typ lepidla a předúpravy bylo aplikováno 10 housenek lepidla. Konkrétní výsledky jsou zaznamenány v tabulce níže.

7. Základní adhezní test se zvolenou předúpravou na PP desce před a po kataplazmě									
	760		%		GPH 160		%		
	před	po	před	po	před	po	před	po	
Heptan + Plazma + AP596	CF	CF	100	95					
Heptan + Universal Primer	CF	CF	100	95 na rozhraní*					
Heptan + Plazma + SIKA 100	CF	CF	100	90					
Heptan + Primer 94					CF	100	CF	75	

Tab. 7 Adhezní test vybraných lepidel na PP desce s vybranou předúpravou povrchu. CF = Cohesion Failure/selhání uvnitř lepidla, % = z kolika procent došlo k CF, \*na rozhraní/near interface = k poruše spoje došlo blízko rozhraní lepidlo/substrát

U kombinace plazmy a aktivátoru AP596 dochází v případě před i po kataplazmě ke koheznímu selhání v hybridním lepidle 760, degradace adheze v rámci max. 5 %, viz. obr. 87. Stejný výsledek jsem zaznamenala i pro kombinaci plazmy a Sika aktivátoru 100, pouze degradace v adhezi je cca 10 %.

Potvrzuje se tak teorie o zvýšení odolnosti spoje proti vlhkosti při použití prostředků na bázi organosilanů či organotitanátů.



Obr. 87 Kohezní porucha u lepidla a AP596 Obr. 88 Kohezní porucha u lepidla a Sika 100

U kombinace Universal Primer a lepidla 760 dochází sice ke koheznímu lomu v lepidle, avšak v blízkosti rozhraní lepidlo/substrát. Nejlépe je tento efekt vidět z přiloženého obrázku č. 89. Tento

jev je v literatuře rovněž popsán, avšak vysvětlení není zcela jednoznačné, může být ovlivněné několika příčinami.



Obr. 89 Kohezní selhání lepidla blízko rozhraní lepidlo/substrát při použití Universal Primeru

Obecně platí, že k selhání spoje dochází v jeho nejslabším místě. V konkrétním případě je to tak právě tato blízkost rozhraní.

Jednou z příčin mohou být příliš pevné a těsné vazby lepidla, popř. primeru či aktivátoru, a povrchové vrstvy substrátu. K lomu tak dochází těsně za touto hranicí, v místě, kde jsou kohezní vazby uvnitř lepidla již ne tak pevné či těsné.

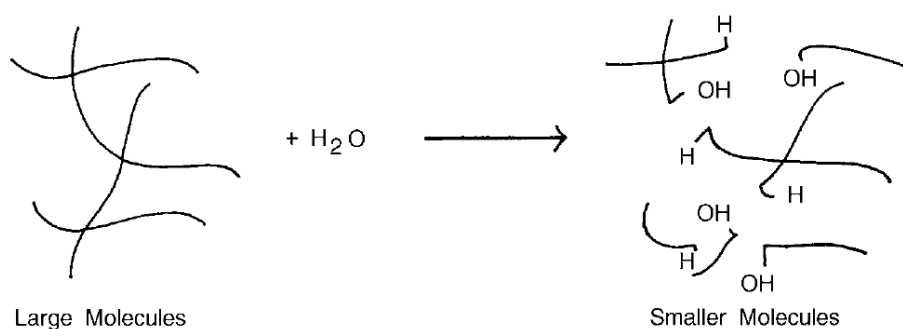
Dalším faktorem je způsob mechanického namáhání spoje ve spojení s použitým lepidlem. V případě, kde je lepidlo namáháno na odlup či ohyb, jako v mém případě, dochází k jinému prodloužení lepidla uvnitř, uprostřed a vně housenky lepidla. Vnitřní část je stlačována, vnější natahována. A právě místo s nejvyšším protažením je sledované rozhraní lepidlo/substrát. Pakliže jsou vazby lepidla či primeru a substrátu pevnější, dochází k selhání spoje těsně za tímto rozhraním.

V neposlední řadě může tento typ poruchy souviset právě s chováním lepidla v uzavřené atmosféře kataplazmy. Vlivem kombinace rychlého střídání vysoké a nízké teploty v neustálé vlhkosti bez možnosti úniku migrujících či těkavých složek lepidla mimo lepenou spáru, dochází k jejich kumulaci právě na povrchu lepidla. Lze rovněž pozorovat okem, že povrch lepidla bývá po kataplazmě pokryt právě takovými nízkomolekulárními látkami. Domnívám se, že v konkrétním případě dochází k vyplavení plniv z tmelu na jeho povrch (v případě lesklého černého tmelu se tak jeho povrch zmatní). Pravděpodobně tato plniva se pak při namáhání na odlup chovají více plasticky jako elastický zbytek struktury tmelu a může tak docházet v tomto rozhraní rovněž k popsané poruše spoje.

Pro potvrzení či vyvrácení této teorie by bylo vhodné test zopakovat a změnit typ namáhání po kataplazmě, například měřením pevnosti ve smyku či tahu.

Samozřejmě může být příčinou i degradace použitého primeru v daném prostředí. Mohlo dojít k jeho hydrolyze působením neustálé vlhkosti. Bohužel, díky obchodnímu tajemství výrobce tohoto primeru nelze přesně určit jeho složení. Z veřejných podkladů lze pouze vysledovat, že se jedná o směs akrylátových pryskyřic v několika rozpouštědlech.

K hydrolyze často dochází u esterových, karbamátových, amidových či močovinových vazeb, přičemž nejrychleji jsou hydrolyzovány právě vazby esterové [11]. Lze se domnívat, že takové vazby jsou přítomné i v použitém Universal Primeru. Na obrázku č. 84 je popsána degradace polymerních řetězců při hydrolyze.



Obr. 90 Degradace polymerních řetězců při reakci s vodou během hydrolyzy [11]

U kombinace Primer 94 a páska GPH160 dochází před i po kataplazmě ke koheznímu selhání v lepidle na cca 75 % lepeného povrchu, viz, obrázek 91.



Obr. 91 Kohezní porucha pásky GPH 160 po kataplazmě



## 8.7 Pevnost v odlupu vybraných lepidel se zvolenou předúpravou

Pro porovnání pevnosti současného a navrhovaného systému lepení podlahového panelu jsem dále provedla test s měřením pevnosti v odlupu přes váleček, jak je popsáno v kapitole 7.6. při standardní pokojové teplotě a vlhkosti.

Testovala jsem pouze kombinace lepidla a předúpravy, které v základním adhezním testu popsaném v kapitole 8.2 vykazovaly kohezní selhání v lepidle. Navíc jsem pro porovnání přidala i současné polyuretanové lepidlo 3M 560.

Pevnost v odlupu přes váleček jsem měřila na všech jak již dnes používaných substrátech, tj. fenolické překližce a lakovaném plechu, tak na nově zamýšleném substrátu – polypropylenové desce.

Pro každou kombinaci jsem nanasla a testovala obvykle 5 vzorků, které jsem v tabulce 8 zprůměrovala. Vlivem vyšší pevnosti některých lepidel, než hliníkové fólie však několikrát došlo k jejímu roztržení, pevnost proto nešlo změřit, v tabulce je tak uvedeno hodnot méně. Rychlost posunu čelistí trhacího zařízení Instron, tzn. posuvu vzorku po válci, byla nastavena na 150 mm/min.

Po nanesení lepidla (stejných rozměrů jako u předešlých testů) jsem na jejich povrch umístila hliníkovou fólii pro následné lepší uchopení a uchycení do čelistí. Fólie byla přimáčknutá na lepidlo tak, aby výsledná tloušťka lepené spáry dosahovala 3 mm, což je doporučená minimální tloušťka elastomerického lepidla jeho výrobcem. Tloušťka pásky GPH zůstává i po aplikaci vrchní hliníkové fólie nezměněna, tj. 1,6 mm.

Výslednou pevnost v odlupu uvedenou v tabulce 8 jsem přepočítala podle výsledné šířky lepeného spoje, která vlivem manuálního přimáčknutí hliníkové fólie mírně kolísala (v rámci 1-2 mm).

8. Pevnost spoje podkladu a lepidla při 90° odlupu přes váleček				
Substrát + jeho předúprava povrchu	Vzorek č.	560	760	GPH160
		N/mm	N/mm	N/mm
PP + HP + Universal Primer	1		7,6235	
	2		11	
	3		9,0691	
	4		13,379	
	5		6,555	
<b>Průměr</b>			<b>9,5252</b>	
PP + HP + Primer 94	1			4,65
	2			4,94

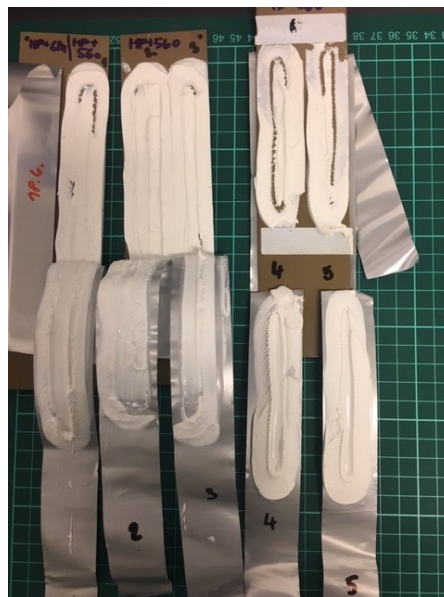
	3			4,6
	4			4,46
	5			4,57
<b>Průměr</b>				<b>4,64</b>
Lakovaný plech + HP	1	7,5529	12,635	4,16
	2	15,563	13,939	4,6
	3	11,595	11,801	4,27
	4	8,4459	15,907	4,29
	5	7,4315	14,98	4,56
<b>Průměr</b>		<b>10,118</b>	<b>13,853</b>	<b>4,38</b>
Lakovaný plech + Universal Primer	1			4,70
	2			4,35
<b>Průměr</b>				<b>4,53</b>
Překližka + HP	1		10,68	3,86
	2		9,73	3,9
	3		10,93	5,22
	4		7	5,28
	5		9,2	4,28
<b>Průměr</b>			<b>9,51</b>	<b>4,51</b>
Překližka + HP + AP596	1	3,06	7,73	
	2	4		
	3	2,58		
	4	5,63		
	5			
<b>Průměr</b>		<b>3,82</b>	<b>7,73</b>	

Tab. 8 Přehled naměřených pevností v odlupu vybraných lepidel s předúpravou a substrátů. HP = heptan, PP = polypropylenová deska, AP596 = aktivátor 596.

Jako referenční hodnoty pevností spoje namáhaného na 90 stupňový odlup je možné použít kombinaci současného lepidla 560 a dvou substrátů – fenolické překližky, na které je adheze zvýšena přednátěrem aktivátoru na bázi silanu, a lakovaného plechu, který je před lepením pouze očištěn heptanem. Průměrné hodnoty jsou 10,118 N/mm na lakovaném plechu (rám autobusu) a 3,82 N/mm na fenolické překližce. Při použití překližky docházelo k adhezni poruše na pomocné hliníkové fólii, při použití plechu k poruše kohezivní uprostřed lepidla. Při tomto spoji však nebylo lepidlo uvnitř spoje ještě vytvrzené, pouze po okrajích, výsledná pevnost tak byla přepočítaná na plochu pouze v místě vytvrzeného lepidla. Typy poruchy jsou patrné z obrázků 92 a 93.



Obr. 92 Typ poruchy u lepidla 560 na překližce



Obr. 93 Typ poruchy lepidla 560 na plechu

Na stejném substrátu, tj. lakovaném plechu pouze očištěném heptanem dosahovalo lepidlo 760 cca o 30 % vyšší pevnosti. Pevnost stejného lepidla na fenolické překližce nebyla testována.

Důležitým měřením však byla pevnost lepidla 760 na alternativním substrátu, tj. polypropylenové desce, kterou jsem na základě předchozích testů po očištění heptanem ošetřila Universal Primerem. Pevnost v odlupu v tomto případě dosahovala průměrné hodnoty 9,525 N/mm, tj. téměř třikrát více jako na původním substrátu s původním lepidlem. I v tomto případě však lepidlo nebylo dostatečně vytvrzené uvnitř spáry, proto jsem opět počítala pouze s vytvrzenou plochou. V tomto místě docházelo ke koheznímu selhání uvnitř lepidla, jak je patrné z obrázku 94, popř. k roztržení hliníkové fólie. V jednom případě k adheznímu selhání vytvrzeného lepidla na hliníkové fólii.



Obr. 94 Porucha spoje lepidla 760 na PP desce



Obr. 95 Trhací zařízení s válečkem pro 90° odlup

U kombinace pásky GPH 160 a primeru 94 byly hodnoty pevnosti v odlupu na všech substrátech stejné. Může to být způsobené i přesnou, stále stejnou definicí tloušťky a šířky spoje danou právě páskou. U překližky došlo jen k nepatrnému navýšení pevnosti při použití stejného primeru jako bez něj. V porovnání s lepidly 560 a 760 jsou však hodnoty pevnosti v odlupu nižší. U PP desky je pevnost s páskou GPH poloviční oproti lepidlu 760. Na lakovaném plechu je pevnost pásky GPH cca čtyřicetiprocentní oproti původnímu lepidlu 560 a cca třicetiprocentní oproti hybridnímu lepidlu 760. K poruše dochází vždy kohezní uvnitř pásky, viz. obrázek 96.

Jelikož v zadání byla podmínky dosažení minimálně stejné pevnosti lepeného spoje s alternativními lepicími systémy jako u původního lepidla, tento výsledek se jeví z tohoto pohledu jako neakceptovatelný (pevnost pásky GPH na lakovaném plechu je nižší).



Obr. 96 Kohezní porucha v pásce GPH na lakovaném plechu

## ZÁVĚR

U lepení je nejdůležitějším parametrem dostatečná adheze vybraného lepidla na konkrétním substrátu. Bez adheze totiž ani nejpevnější lepidlo nemůže plnit svou primární funkci, tj. spojení 2 materiálů.

Z tohoto pohledu, tj. dostatečné adheze na zamýšleném novém substrátu – lehčené polypropylenové desce – na základě mého testování a podmínky nutnosti dostupnosti a zpracovatelnosti alternativního řešení, vyšla nejlépe kombinace jejího očištění heptanem, následované aplikací Universal Primeru a hybridního lepidla 760.

I po stránce požadované minimálně stejné pevnosti nového řešení proti řešení původnímu, se tato kombinace jeví jako akceptovatelná, dokonce pevnost v 90° odlupu je s hybridním lepidlem 760 vyšší jako s původním polyuretanovým lepidlem 560 na všech použitých materiálech.

Diskutabilní však zůstává vystavení spoje s novým lepícím řešením kataplazmatickému prostředí. Výsledek totiž není jednoznačný, resp. není jednoznačná příčina selhání spoje v blízkosti rozhraní lepidlo/substrát. Možné příčiny byly pojmenovány v kapitole 8.6. Z důvodů v ní uvedených by bylo potřeba ještě testy v kataplazmě zopakovat a následně pozorovat poruchu spoje nejen při tzv. nožikovém testu, kdy se housenka lepidla ohýbá o více jak 90°, ale spoj namáhat na tah či smyk, aby byla lepená spára namáhána rovnoměrně v celém svém objemu. Od takového testu bych očekávala buď potvrzení teorie slabších plastických vazeb na rozhraní v porovnání s elastičtějším zbytkem objemu lepidla, popř. potvrzení faktu, že použitý Universal Primer není dostatečně hydrolyticky stabilní (došlo by ke stejnému selhání i při namáhání spoje na tah či smyk). V takovém případě by byl výsledek nedostatečný, takový spoj by v čase, a při zatížení podobnému podmínkám kataplazmy, mohl degradovat.

Pak by bylo potřeba buď hledat jiné řešení, resp. jinou předúpravu povrchu polypropylenové desky, či spoj s navrženým lepícím systémem více chránit proti pronikání vlhkosti, např. ochranným nátěrem apod.

Pakliže by takové řešení nebylo možné, bylo by potřeba modifikovat povrch polypropylenové desky již při její výrobě tak, aby byl adhezně použitelný, polepitelný, např. zabudováním polárních skupin do polymerních řetězců polypropyleny, vytvořením kopolymeru.

Osobně mi tato práce ukázala, že problematika lepení polyolefinických materiálů pro zavedenou výrobu s omezenými možnostmi investic či úprav zavedených procesů není vůbec jednoduchá, a ačkoliv jsem celkově připravila více jak 300 vzorků, i toto množství není dostatečné, protože se při

testování objevily další požadavky na změnu metodiky, které však již z časových důvodů nejsem schopna pro tuto práci aplikovat.

Nicméně se domnívám, že navržené řešení má ještě potenciál pro další zmíněné testy, které možná správnou cestu potvrdí, popřípadě vyvrátí.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Beuth, DIN 2304-1:2016-03, Adhesive bonding technology – Quality requirements for adhesive bonding processes – Part 1: Adhesive bonding process chain. 2016.
- [2] Edward Petrie, Handbook of Adhesives and Sealants. Second Edition. McGraw Hill Professional, 2007. ISBN 978-0-07-147916-5.
- [3] Interní dokumenty a prezentace firmy 3M.
- [4] GSI SLV SVV Praha, podklady školení pro certifikaci Evropského Lepícího Inženýra dle DVS/EWF 517, Brno, 2018
- [5] Ebnesajjad, S., Handbook of Adhesives and Surface Preparation, 2010. ISBN 978-1-4377-4461-3.
- [6] Bakalářská práce, Jitka Klusalová,  
<https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/40696?locale-attribute=cs>
- [7] Obrázek 12 [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-view-of-the-representative-adhesive-bonding-interface-A-mechanical\\_fig1\\_271213249](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-view-of-the-representative-adhesive-bonding-interface-A-mechanical_fig1_271213249)
- [8] 3M Company. Structural adhesives – product selection guide. St. Paul: Industrial Adhesives and Tapes Division, 2008. [online], cit. [2016-07-30]. URL: <http://cdn2.hubspot.net/hub/99603/docs/gwstructuraladhesives.pdf?t=1469474468863>.
- [9] GSI SLV SVV Praha, podklady školení pro certifikaci Evropského Lepícího Inženýra dle DVS/EWF 517, Brno, 2017
- [10] Ebnesajjad, S., Adhesives Technology Handbook. 2nd ed. 2008. ISBN 978-0-81-551533-3.
- [11] Kent, James, A., Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 146-1-44259-1.
- [12] Frederick, E. W., Bonding Theory for Metals and Alloys. 2005, ISBN 978-0-444-51978-8.
- [13] Cooper, D., Valence Bond Theory. 2002. ISBN 978-0-444-50889-8.
- [14] Maksic, Z., B., The Concept of the Chemical Bond: Theoretical Models of Chemical Bonding Part 2. 1st ed. 2010. ISBN 978-3540515531.
- [15] Obrázek 22 <http://www.etind.com/corona-treatment.php>
- [16] Obrázek 39 <https://www.google.cz/search?q=free+radical+vinyl+polymerization&tbm=isch&source=hp&sa=X&ved=2ahUKEwj4K2-voniAhXbwsQBHY-CVDc4QsAR6BAgIEAE&biw=1920&bih=906#imgrc=bkNoqJv-GxgFaLM:&spf=1557234457851>
- [17] Lucas F.M. da Silva. Andreas Öchsner. Robert D.Adams: Handbook of adhesion technology. Springer Science & Business Media, 2011. ISBN 364-2-01168-3.
- [18] LibreTexts.org: Chemistry. Wetting agents. [online], cit. [2016-04-17]. URL: [https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Physical\\_Properties\\_of\\_Matter/States\\_of\\_Matter/Properties\\_of\\_Liquids/Wetting\\_Agents](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Properties_of_Liquids/Wetting_Agents)
- [19] Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN 923:2015, Adhesives – Terms and Definitions. 2016.

- [20] Fraunhofer IFAM, podklady školení pro certifikaci Evropského Lepícího Specialisty dle DVS/EWF, Bremen, 2012.
- [21] Bakalářská práce, Jiří Holub, [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_ve-rejne.php?file\\_id=29171](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_ve-rejne.php?file_id=29171)
- [22] Iqbal H. M. S., S. Bhowmik a R. Benedictus. Surface modification of high performance polymers by atmospheric pressure plasma and failure mechanism of adhesive bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* [online]. 2010, 30(6), 418-424 [cit. 2018-10-13]. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2010.02.007. ISSN 01437496.
- [23] Obrázek 25 <http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/lepeni/Handbook%20of%20Adhesives%20and%20Sealants.pdf>
- [24] D. SHAW, A. WEST, J. BREDIN a E. WAGENAARS. Mechanisms behind surface modification of polypropylene film using an atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2016, 25(6) [cit. 2018-10-13]. DOI: 10.1088/0963-0252/25/6/065018. ISSN 1361-6595.
- [25] M. LINDNER, N. RODLER, M. JESDINSZKI, M. SCHMID a S. SÄNGERLAUB. Surface energy of corona treated PP, PE and PET films, its alteration as function of storage time and the effect of various corona dosages on their bond strength after lamination. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2018, 135(11) [cit. 2018-10-13]. DOI: 10.1002/app.45842. ISSN 00218995.
- [26] E. MORITZER, CH. BUDDE a CH. LEISTER. Effect of atmospheric pressure plasma pretreatment and aging conditions on the surface of thermoplastics. *Welding in the World* [online]. 2015, 59(1), 23-32 [cit. 2018-10-13]. DOI: 10.1007/s40194-014-0174-3. ISSN 0043-2288
- [27] M. VILLANI, J. SCHEERDER, R. A. T. M. VAN BENTHEM a G. DE WITH. Interfacial interactions of poly(urethane-urea) based primers with polypropylene. *European Polymer Journal* [online]. 2014, 56, 118-130 [cit. 2018-10-13]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.04.016. ISSN 00143057.
- [28] H. PALKOWSKI, A. CARRADÒ. Three-layered sandwich material for lightweight applications. *Emerging Materials Research* [online]. 2014, 3(3), 130-135 [cit. 2018-10-13]. DOI: 10.1680/emr.13.00050. ISSN 2046-0147.
- [29] CH. MANDOLFINO, M. PIZZORNI, E. LERTORA a C. GAMBARO. Laser surface texturing of polypropylene to increase adhesive bonding [online]. *AIP Conference Proceedings* 1960(1): 060004. 2018, [cit. 2018-10-13]. DOI: 10.1063/1.5034893.
- [30] Obrázek 10 <https://adhesives.specialchem.com/selection-guide/epoxy-resins-for-adhesives-and-sealants>
- [31] Obrázky 57 + 58 <https://www.ivecocr.cz/novinky/uspesny-rok-2018>
- [32] Obrázek 67 <https://www.kruss-scientific.com/products/drop-shape/dsa30/drop-shape-analyzer-dsa30/>



## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP Poylpropylen

HP Heptan

PSA Pressure Sensitive Adhesive, Tlakocitlivé lepidlo

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

1. Složení lepené spáry
2. Příklad vazeb
3. Typy vazeb
4. Použití lepidla 3M SW7270 pro lepení tzv. Bigheadů
5. Měření kontaktního úhlu lepidla a podkladu
6. Znárodnění kontaktního úhlu nevytvrzeného epoxidového lepidla na 4 různých površích
7. Přehled vybraných polymerů a jejich povrchové energie
8. Schématický diagram EDL na rozhraní polymer/kov
9. Schéma 2 typů povrchů – zdrsňeného a hladkého, s naznačením působení boční síly
10. Vztah mezi adhezní pevností a obsahem hydroxylových skupin při lepení nerezí
11. Schéma lepenou vrstvou s vyznačením přechodové vrstvy
12. Schéma složení přechodové vrstvy dle Bikermana
13. Čtyři základní typy zatížení
14. Zatížení spoje – v tahu, ve smyku a v rozvoru s vyznačením rozložení napětí po délce spoje
15. Znárodnění závislosti pevnosti spoje na jeho tloušťce pro strukturální a elastomerní lepidla
16. Znárodnění deformace lepidla vlivem různé roztažnosti substrátů při změně teploty
17. Zatížení v tahu (vlevo) a ve smyku (vpravo)
18. Působení síly na poddajný materiál a jeho deformace a vliv tloušťky substrátu na pevnost
19. Přehled změn velikosti kontaktního úhlu a povrchové energie po působení plazmy na vybraných plastech
20. Rozpouštědla pro vybrané polymerické materiály
21. Příklady parametrů rozpustnosti pro vybrané polymery a rozpouštědla
22. Znárodnění vlivu rychlosti působení plamene na výslednou adhezi lepidla na termoplastu
23. Základní schéma předúpravy koronou plastové fólie
24. Závislost poklesu smáčivosti povrchu polymerního materiálu na čase od aplikace korony
25. Zobrazení efektu plazmy na pevnost spoje ve smyku pro různé plasty při použití lepidel
26. Reakce organosilanu s vodou za vzniku hydrolyzovaných silanů
27. Vliv typu materiálu/substrátu ošetřeného organosilanovým aktivátorem na zvýšení adheze
28. Kondenzační reakce titanátu s hydroxidovou skupinou na lepeném povrchu

29. Rozdělení lepidel podle původu
30. Rozdělení lepidel podle vytvrzení
31. Rozdělení lepidel podle pevnosti
32. Rozdělení lepidel podle struktury
33. Schéma reakce bisfenolu A s epichlorhydrinem za vzniku epoxidové pryskyřice
34. Reakce epoxidu s aminem
35. Reakce epoxidu s anhydridem
36. Reakce epoxidu s merkaptanem
37. Reakce izokyanátové skupiny s polyolem za vzniku uretanové skupiny
38. Základní vlastnosti obou typů polyolů
39. Reakce izokyanátu s vodou za vzniku močoviny
40. Vznik PMMA polymerní radikálovou reakcí z monomerního MMA
41. Vulkanizace polysulfidového polymeru oxidem manganičitým
42. Reakce izokyanátu s vodou
43. Další vlastnosti polyuretanových tmelů
44. Porovnání pevnosti v odlupu na 4 vybraných materiálech PU, silikonového a SPUR tmelu
45. Mechanismus vytvrzení MS polymeru za současného odštěpení metanolu
46. Srovnání základních charakteristik MS polymeru, PU a silikonových tmelů
47. Znázornění viskoelastického chování lepidla
48. Závislost snížení viskozity na typu a množství použitého ředidla v epoxidové pryskyřici
49. Příklad plniv a jejich ovlivnění vlastností u epoxidového lepidla
50. Ukázka příkladu použití pryžových mikročástic pro zastavení šíření trhliny v lepidle
51. Závislost množství obsahu aditiv na lepivost, pevnost v odlupu a smyku
52. Přehled změn vlastností polymerů vlivem oxidace
53. Zkušební těleso pro pevnost v tahu a jeho popis
54. Zkušební těleso pro pevnost v 90° odlupu
55. Zkušební těleso pro pevnost v 180° odlupu
56. Zkušební těleso pro pevnost v odlupu přes navíjecí válec
57. Zkušební těleso pro adhezní test pružných lepidel
58. Zkušební těleso pro klínový test
59. Část výroby v Ivecu
60. Část výroby v Ivecu
61. Současná aplikace lepidla 3M 560 na rám autobusu

62. Zatížení lepeného překližkového panelu
63. Generátor nízkotlakového plazmatu
64. Reakce izokyanátu s vodou
65. Mechanismus vytvrzení MS polymeru za současného odštěpení metanolu
66. Přístroj Krüss DSA030
67. Měření kontaktního úhlu sedící kapky vody na zdrsňeném polypropylenu
68. Aplikované housenky jednotlivých lepidel a předúprav na PP panelech
69. Zkoušky přilnavosti tmelu 560
70. Zkoušky přilnavosti pásky GPH160
71. Zkoušky přilnavosti tmelu 760 s předúpravou plazmou
72. Zkoušky přilnavosti tmelu 760 s předúpravou na bázi Universal primeru
73. Výtah z normy DVS1618 pro hodnocení adheze
74. Vzorky pro klimatické zatížení tzv. Kataplazmou ve stadiu zahřívání v peci na 70 °C
75. Ukázka uložení vzorku na floatačním válečku
76. Vybrané výsledky adhezního testu na PP deskách s různou předúpravou
77. Adhezní test lepidel 760 na fenolické překližce
78. Adhezní test lepidel 560 na fenolické překližce
79. Adhezní test lepidla 760 na lakovaném plechu
80. Adhezní test pásky GHP160 a lepidla 560 na lakovaném plechu
81. Kapka vody na PP povrchu v čase
82. Kapka vody na PP povrchu v čase
83. Kapka vody na PP povrchu v čase
84. Kapka vody na PP povrchu v čase
85. Kapka vody na PP povrchu v čase
86. Kapka vody na PP povrchu v čase
87. Kohezní porucha u lepidla a AP596
88. Kohezní porucha u lepidla a SIKA 100
89. Kohezní selhání lepidla blízko rozhraní lepidlo/substrát při použití Universal Primeru
90. Degradace polymerních řetězců při reakci s vodou během hydrolyzy
91. Kohezní porucha pásky GPH 160 po kataplazmě
92. Typ poruchy u lepidla 560 na překližce
93. Typ poruchy u lepidla 560 na plechu
94. Porucha spoje lepidla 760 na PP desce

95. Trhací zařízení Instron pro měření pevnosti v odlupu
96. Kohezní porucha v pásce GPH na lakovaném plechu

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Adhezní test čističů v kombinaci s lepidly

Tab. 2 Adhezní test vybraných předúprav povrchů PP desky v kombinaci s lepidly

Tab. 3 Adhezní test vybraných lepidel na současném typu předúpravy povrchu překližkové desky

Tab. 4 Adhezní test vybraných lepidel na současném typu předúpravy povrchu lakovaného plechu

Tab. 5 Přehled změřených kontaktních úhlů smáčení pro vybrané předúpravy na PP desce

Tab. 6 Průběh změny úhlu smáčení nanesené kapky vody na PP desce s aktivátorem AP596

Tab. 7 Adhezní test vybraných lepidel na PP desce s vybranou předúpravou povrchu

Tab. 8 Přehled naměřených pevností v odlupu vybraných lepidel s předúpravou a substrátů

**SEZNAM PŘÍLOH**

- [1] Technický list lepidla 3M 560
- [2] Technický list lepidla 3M 760
- [3] Technický list lepidla 3M 590
- [4] Technický list 3M GPH pásky
- [5] Technický list Universal Primeru
- [6] Technický list Primeru 94
- [7] Technický list Aktivátoru AP596 a primeru P591
- [8] Technický list Aktivátoru AP111
- [9] Technický list Aktivátoru AC131
- [10] Technický list Aktivátoru Sika 100