

Optimalizace procesu přípravy čistých polymetyl- metakrylátových povrchů pro speciální aplikace

Bc. Jana Procházková

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jana Procházková**
Osobní číslo: **T11779**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Optimalizace procesu přípravy čistých
polymetylmetakrylátových povrchů pro speciální
aplikace**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Na základě zadání připravte sadu vzorků PMMA od různých výrobců pro charakterizaci pomocí měření kontaktních úhlů smáčení, SEM, ATR-FTIR, SPM (AFM), atd.
3. Pokuste se navrhnout optimální postup pro čištění PMMA, aby bylo dosaženo co nejvyšší čistoty povrchu.
4. Očištěné vzorky charakterizujte pomocí měření kontaktních úhlů smáčení, SEM, ATR-FTIR, SPM (AFM), atd.
5. Všechny získané výsledky přehledně diskutujte a srovnajte v závěrečných kapitolách diplomové práce.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **Temenoff, J.S.:** **Biomaterials: The Intersection of Biology and Materials Science**, Rice University, 2009, ISBN-13: 9780130097101.
2. **Mironov, V.L.,** **Fundamentals of Scanning Probe Microscopy**, The Russian Academy of Science, Nizhniy Novgorod, 2004.
3. **WU,S.,** **Polymer interface and adhesion**. Marcel Dekker, New York 1982. ISBN: 0-8247-1533-0.
4. **Hu, R. Y. Z., Wang, A. T. A., Hartnett, J.P.,** **Surface tension measurement of aqueous polymer solutions**. *Experimental Thermal and Fluid Science* 1991, 4: 723-729.
5. **Brundle, C.R., Evans, Ch. A. jr. Wilson, S.** **Encyklopedia of materials characterization, surfaces, interface, thin films**. Elsevier, 1992. ISBN 0-7506-9168-9.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Antonín Minařík, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

7. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

30. května 2014

Ve Zlíně dne 7. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Aleš Mráček, 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 ¹⁾;
- 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ 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 28.5.2014

.....

¹⁾ 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.

²⁾ 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).

³⁾ 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). Odpirá-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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Byla studována čistota komerčně dostupných desek PMMA z hlediska rezidui zbytkového lepidla z ochranné folie po jejím odstranění. Byly charakterizovány a čištěny tři komerčně dostupné vzorky PMMA lišící se technologií výroby a typem krycí folie. Porovnáváné vzorky byly studovány pomocí měření kontaktních úhlů smáčení, SEM, SPM(AFM) a ATR-FTIR. Z výsledků vyplynulo, že nejefektivnějšími charakterizačními technikami pro účely tohoto studia jsou metodiky měření kontaktních úhlů smáčení a SPM(AFM). Bylo zjištěno, že vhodnou kombinací a postupem čistících technik (otírání alkoholem, broušení, slinování) lze připravit vysoce čisté a hladké povrchy PMMA. Tyto povrchy se vyznačují téměř neměnnou hodnotou kontaktního úhlu smáčení bez ohledu na typ vzorku či původ a složení krycí folie.

Klíčová slova: PMMA, čistota, povrch, kontaktní úhly, SPM(AFM), SEM, ATR-FTIR

ABSTRACT

The purity of commercially available PMMA plates was studied in terms of residues of residual adhesives from the protective film after its removal. Three technologically differing, type of covering film differing, commercially available PMMA samples, were characterized and purified. Samples were compared and studied by measuring the contact angle of wetting, SEM, SPM(AFM) and ATR-FTIR. The results showed that the most effective characterization techniques for this study purpose are the methodology of measuring the wetting contact angle and SPM(AFM). It was found that by using a suitable combination of purification technique and procedure (rubbing alcohol, grinding, sintering) can be the high purity and smooth PMMA surfaces prepared. These surfaces have a nearly constant value of the contact angle of wetting, regardless of the type of sample or the origin and composition of the coating film.

Keywords:

PMMA, purity, surface, contact angle, SPM(AFM), SEM, ATR-FTIR

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D. za vedení, trpělivost, podporu a mnoho cenných rad a za čas, který věnoval pro úspěšné dokončení této práce.

Také bych ráda poděkovala slečnám doktorandkám, paní laborantce a kamarádovi Ondřejovi, Liborovi a Honzovi.

Neméně děkuji také paní sekretářce za velikou ochotu, také paní Romaně za naslouchání a útěchu a také děkuji kuchařskému týmu ve studentské menze za dobré a teplé jídlo.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala svým rodičům za morální i finanční podporu při studiu na vysoké škole, příteli, Jardovi, bratrovi a dědovi s babičkou.

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

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

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	13
1 POLYMETYLMETAKRYLÁT (PMMA)	14
1.1.1 Některé požadavky na vlastnosti polymerů pro speciální aplikace v medicíně.....	15
1.1.2 Chemická struktura PMMA.....	15
1.2 ODOLNOST PMMA	16
1.2.1 Chemická odolnost	16
1.2.2 Provedení	17
1.3 TECHNOLOGIE VÝROBY DESEK PMMA	17
1.3.1 Výroba extrudovaných desek.....	18
1.3.2 Vlastnosti a použití extrudovaného plexiskla	19
1.3.3 Výroba litého plexiskla	20
1.3.4 Výroba litých desek	20
1.3.5 Vlastnosti a použití litého plexiskla.....	21
1.3.6 Porovnání extrudovaného a litého plexiskla.....	22
1.4 POKYNY PRO SKLADOVÁNÍ.....	22
STANDARDNÍ SORTIMENT	22
1.4.1 Skladování	23
1.4.2 Výroba fólií vytlačováním	23
1.4.3 Výroba tenkých fólií	24
1.4.4 Výroba orientovaných (dloužených) fólií	24
1.4.5 Výroba fólií vyfukováním.....	25
1.5 PROBLEMATIKA LEPENÍ TECHNICKÝCH PLASTŮ	26
1.5.1 Teorie lepení	26
1.5.2 Lepitelnost polymerů	26
1.5.3 Faktory ovlivňující lepení a kvalitu lepeného spoje	27
1.5.4 Na vytvoření kvalitního spoje mají dále vliv tyto následující vlastnosti:	27
1.5.5 Rozpustnost lepidel pro lepení technických plastů.....	29
1.5.6 Zpracování - dělení desek	29
1.6 STERILIZACE PMMA.....	29
1.6.1 Čištění plexiskla.....	29
1.6.2 Sušení plexiskla	31
1.6.3 Broušení plexiskla	31
1.6.4 Leštění.....	32
1.6.5 Leštění plamenem	32
1.7 POVRCHOVÉ CHARAKTERISTIKY	33
1.8 POVRCHOVÉ VLASTNOSTI BIOMATERIÁLU	34
1.9 BIOMEDICÍNKÉ APLIKACE TECHNICKÝCH PLASTŮ	35
1.9.1 Deriváty kyseliny hyaluronové	35

1.10	POVRCHOVÁ ENERGIE A POVRCHOVÉ NAPĚTÍ	37
1.10.1	Příprava měření.....	40
1.10.2	Aplikace kapek měřicích kapalin a snímání jejich profilu.....	40
II	PRAKTICKÁ ČÁST	41
2	PŘÍPRAVA VZORKŮ, NÁDOB A MATERIÁLŮ.....	42
2.1	DĚLENÍ VZORKŮ	42
2.2	ČIŠTĚNÍ LABORATORNÍHO SKLA	43
2.3	POUŽITÉ CHEMICKÉ LÁTKY A MATERIÁLY PRO ČIŠTĚNÍ.....	43
3	POSTUPY ČIŠTĚNÍ VZORKŮ PMMA.....	44
3.1	OPLACHOVÁNÍ S NÁSLEDNÝM MECHANICKÝM OTÍRÁNÍM.....	44
3.2	OMÝVÁNÍ V LÁZNI NA TŘEPACÍM STROJI	44
3.3	ČIŠTĚNÍ V ULTRAZVUKOVÉ LÁZNI	45
3.4	MECHANICKÉ ODÍRÁNÍ A SLINOVÁNÍ POVRCHU PMMA	45
4	POUŽITÉ MĚŘICÍ A CHARAKTERIZAČNÍ TECHNIKY.....	47
4.1	CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH ZMĚN VZORKŮ PMMA METODOU MĚŘENÍ KONTAKTNÍCH ÚHLŮ SMÁČENÍ.....	47
4.2	CHARAKTERIZACE POVRCHŮ VZORKŮ PMMA METODOU SEM	48
4.3	CHARAKTERIZACE POVRCHŮ VZORKŮ PMMA METODOU AFM	49
4.4	CHARAKTERIZACE VZORKŮ PMMA METODOU FTIR	51
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	52
5.1	POROVNÁNÍ REPRODUKOVATELNOSTI MĚŘENÍ KONTAKTNÍCH ÚHLŮ SMÁČENÍ NEČIŠTĚNÝCH VZORKŮ	52
5.2	POROVNÁNÍ Vlivu složení čisticí lázně na změnu kontaktního úhlu smáčení.....	54
5.3	POROVNÁNÍ Vlivu času čištění na změnu kontaktního úhlu smáčení.....	55
5.4	POROVNÁNÍ Vlivu času čištění na změnu kontaktního úhlu smáčení.....	56
5.5	POROVNÁNÍ Vlivu mechanického narušování povrchu vzorku při čištění na změnu kontaktního úhlu smáčení	57
5.6	POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ ZMĚN KONTAKTNÍCH ÚHLŮ SMÁČENÍ VZORKŮ ČIŠTĚNÝCH V ULTRAZVUKOVÉ LÁZNI	59
5.7	CHARAKTERIZACE POROVNÁVANÝCH VZORKŮ PMMA A KRYCÍCH FOLÍ POMOCÍ FTIR - ATR	62
5.8	SEM CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH ZMĚN ČIŠTĚNÉHO VZORKU PMMA.....	66
5.9	AFM CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH ZMĚN ČIŠTĚNÝCH VZORKŮ PMMA	67
5.9.1	AFM charakterizace úpravy vzorku PMMA - Policam.....	68
5.9.1.1	Neupravovaný vzorek PMMA - Policam.....	68
5.9.1.2	Otíraný vzorek PMMA – Policam	69
5.9.1.3	Broušený vzorek PMMA - Policam.....	70

5.9.1.4	Slinovaný vzorek PMMA – Policam	71
5.9.1.5	Souhrnné porovnání vzorků PMMA – Policam	72
5.9.2	AFM charakterizace úpravy vzorku PMMA - Altuglas.....	73
5.9.2.1	Neupravovaný vzorek PMMA - Altuglas	73
5.9.2.2	Otíraný vzorek PMMA – Altuglas.....	74
5.9.2.3	Broušený vzorek PMMA - Altuglas	75
5.9.2.4	Slinovaný vzorek PMMA – Altuglas.....	76
5.9.2.5	Souhrnné porovnání vzorků PMMA - Altuglas.....	77
5.9.3	AFM charakterizace úpravy vzorku PMMA - litý.....	78
5.9.3.1	Neupravovaný vzorek PMMA - litý	78
5.9.3.2	Otíraný vzorek PMMA – litý	79
5.9.3.3	Broušený vzorek PMMA - litý.....	80
5.9.3.4	Slinovaný vzorek PMMA – litý.....	81
5.9.3.5	Souhrnné porovnání vzorků PMMA – Altuglas	82
5.9.4	Souhrn poznatků z AFM	83
ZÁVĚR		84
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		86
SEZNAM OBRÁZKŮ		91
SEZNAM TABULEK.....		95

ÚVOD

Technické plasty našly díky svým výhodným vlastnostem v medicíně širokou škálu využití. Používají se na výrobu tvrdých kontaktních čoček, zubních protéz, maxilofaciálních náhrad, krevních pump a k mnoha dalším aplikacím. Významným místem, kde došlo k uplatnění technických plastů v medicíně je používání PMMA jako materiálu pro kloubní endoprotézy. Směs práškovitého polymeru, kapalného monomeru a dalších složek se používá na pevné spojení protézy s kostí a nazývá se kostním cementem. Mimo jiné se PMMA využívá jako podkladový materiál pro vývoj léčivých kultur interakcí s kyselinou hyaluronovou. Jako technický plast se PMMA se svou širokou škálou výborných vlastností a čistotou osvědčil jako biokompatibilní.

Protože jsem se v průběhu bakalářského studia zdravotnické specializace v oblasti ortotiky-protetiky osobně setkávala s aplikací technických plastů přímo na biologické struktury pacientů, vím, jak důležité je používat materiál čistý, sterilní, zdravotně nezávadný a bez výjimek spolehlivý, chovající se tak, jak stojí v charakteristikách od výrobce. Při medicínských aplikacích není prostor pro chyby. Ty mohou být způsobené například řetězovou degradační reakcí mající počátek na molekulární úrovni a způsobenou mimo jiné i přítomností nečistoty na povrchu plastu. V praxi ortotika-protetika se s technickými plasty pracovalo s přísným důrazem na zachování sterility od okamžiku převzetí materiálu od výrobce, přes dodržování pokynů pro skladování, ponechávání ochranné krycí fólie do posledního kroku jeho modifikace, až po očištění slabým roztokem alkoholu a jemným textilem od prachu přilnutém na povrch plastu po jejím odstranění. Erudovaní technici mě učili, že tímto postupem získám naprosto čistý povrch plastu, se kterým můžu dále pracovat a je nezávadný pro živý organismus. Studium materiálového inženýrství mi otevřelo nové obzory a dalo mi možnost seznámit se díky nejnovějším zobrazovacím metodám se způsoby zjišťování čistoty povrchu na atomární úrovni jako je SPM(AFM) nebo měření kontaktních úhlů smáčení a další. Přesvědčila jsem se, že vzorky plastů po odtržení ochranné fólie a mechanickém odstranění prachu přichyceného na povrch vlivem působení statického náboje nejsou zcela čisté, a že výše uvedené metody odhalily na povrchu plastu přítomnost ještě dalšího materiálu. Jelikož tato prokázaná skutečnost nekorespondovala s mými dosavadními znalostmi o čistotě povrchu plastu, můj zájem blíže prozkoumat tuto otázku se stal důvodem k výběru tohoto tématu diplomové práce. Studium, do jaké míry se můžeme setkat

s přítomností reziduálního lepidla na povrchu plastu po odstranění ochranné fólie a jakým způsobem provádět jeho nejefektivnější očištění, bude cílem této práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMETYLMETAKRYLÁT (PMMA)

Polymetylmetakrylát je moderní, v současné době velice rozšířený materiál a jeho použití nalezneme téměř ve všech odvětvích. Jeho aplikace můžeme nalézt například ve zdravotnictví, v leteckém průmyslu, ve strojírenství, reklamě a dalších. Ve velké míře se pak využívá v architektuře, kde je využíváno především pro interiérové doplňky. Je to tuhý, transparentní termoplastický materiál na bázi uhlíku, kyslíku a vodíku. Je přirozeně bezbarvý a výjimečně čistý. Lze jej pigmentovat a získat tak široký rozsah tónů a barev s téměř neomezenou škálou změn v propustnosti světla a světelné difuzi. Je odolný vůči vysoce korozivním chemikáliím, má takové charakteristiky světelné propustnosti a odolnosti vůči stárnutí, které jsou bezkonkurenční při srovnání s mnoha dalšími plastickými materiály. [1]

Přesné pokyny pro zpracování polymetylmetakrylátu si určuje každá firma individuálně. Získanými zkušenostmi při hledání optimálního postupu zpracování si vytvoří vlastní manuál, který je veřejnosti nepřístupný a je výrobním know-how. Firmy na trhu musí čelit konkurenci a být schopny prezentovat originální a úspěšné projekty. Každý postup, který je ve výrobě aplikován, je tajen a je faktem, že existuje celá řada manuálů pro různé způsoby výroby. [1]

Polymetylmetakryláty jsou plastické hmoty vyráběné polymerací metylmetakrylátu: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, který se vyrábí z kyseliny metakrylové esterifikací metanolem. U nás je tato hmota známá jako „organické sklo“, umaplex, plexiglass. Jejich nevýhodou je poměrně malá tvrdost. [2]

Metakrylová kyselina $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (α – metakrylová) je kapalina, jejíž bod varu se pohybuje okolo 160°C a vyrábí se z acetonu, který se působením KCN převede v acetylanhydrid, jenž pomocí H_2SO_4 přechází v metakrylovou kyselinu. Technicky jsou nejdůležitější její estery, zejména metylmetakrylát (bezbarvá kapalina, bod varu $100,3^\circ\text{C}$, bod tání -48°C). [2]

Amorfní polymetylmetakrylát není krystalický materiál, protože se jeho řetězce nemohou dostatečně těsně a pravidelně uspořádat. Nemá pravidelně uspořádané řetězce vůbec, nebo jen v malé míře, přesto jsou však při běžné teplotě velmi pevné. Pevný amorfní

polymer při zahřívání měkne a stává se tvárným při teplotě označované jako teplota skelného přechodu. Některé termoplastické polymery jsou za normální teploty tuhé, ale při zahřívání po sobě řetězce mohou volně klouzat, protože nejsou vzájemně síťované. [3]

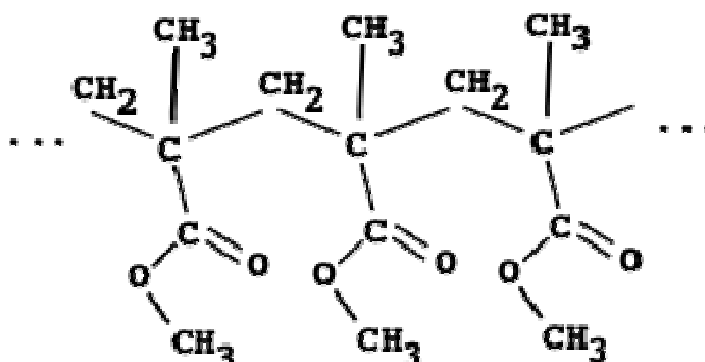
Desky jsou před koncem výrobního procesu oboustranně opatřovány ochrannou fólií. Ty jsou vyráběny metodou tváření termoplastů a elastomerů **válcováním** (kalandrováním). Těstovitá hmota se dopravuje k vyhřívaným válcům (kalandrům). V těch je válcována, následně dezénována, ořezána a nakonec navíjena na buben. [4]

1.1.1 Některé požadavky na vlastnosti polymerů pro speciální aplikace v medicíně

- čistota
- snadné zpracování
- dlouhodobá použitelnost
- výroba v čistých prostorách
- certifikace [5]

1.1.2 Chemická struktura PMMA

Molekula akrylátu (viz obrázek 1) je tvořena pouze atomy uhlíku, kyslíku a vodíku – neobsahuje tedy žádné potenciálně nebezpečné prvky, jako jsou halogeny nebo těžké kovy. Vyrábí se polymerací v monomerní fázi. [6]



Obr. 1 - Chemická struktura PMMA [6]

1.2 Odolnost PMMA

PMMA odolává slabým kyselinám a louhům, roztokům solí, alifatickým uhlovodíkům, nepolárním rozpouštědlům, tukům, olejům, vodě, detergentům. Je napadán silnými kyselinami a louhy, benzenem, polárními rozpouštědly, ketony, estery, étery, aromatickými a chlorovanými uhlovodíky. Je náchylný ke korozi za napětí. To snižuje jeho použitelnost při zvýšených teplotách nebo při dlouhodobém styku s rozpouštědly. [7]

1.2.1 Chemická odolnost

Tab. 0 - Chemická odolnost PMMA [8]

Chemická odolnost	Míra odolnosti
Minerální maziva	☒podmíněně odolný
Alifatické uhlovodíky	☑odolný
Aromatické uhlovodíky	☒neodolný
Benzíny	☒neodolný
Slabé minerální kyseliny	☑odolný
Slabé minerální kyseliny	☒neodolný
Slabé organické kyseliny	☑odolný
Silné organické kyseliny	☒neodolný
Slabé louhy	☑odolný
Silné louhy	☒neodolný
Trichloretylen	☒neodolný
Perchloretylen	☒neodolný
Aceton	☒neodolný
Alkoholy	☒neodolný
Horká voda (hydrolýz.)	☒neodolný
Vlivy atmosf. podmínek	☑odolný

Polymerační teplota se pohybuje v rozmezí 30 - 130 °C, polymerační doba se řídí teplotou a tloušťkou desek (např. při výrobě desek o tloušťce 5 mm je 9 h, teplota 40 °C a 4 h se zvyšuje ze 40 na 100 °C). Vytlačování probíhá při 170 až 220 °C. [9]

Rozpouští se v aromatických a chlorovaných uhlovodících, esterech, ketonech, etherech. Tepelná odolnost bez zatížení je kolem 80 °C. V kyslíkové atmosféře je zápalná teplota PMMA asi 460 °C; při hoření se rozkládá beze zbytku na oxid uhličitý a vodu. Je stabilní v přírodě, snadno se však rozpouští řadou rozpouštědel.[9]

1.2.2 Provedení

Polymetylmetakrylát se pro další termoplastické zpracování dodává jako granulát. V přírodním provedení je čirý, kopolymery a modifikované typy jsou zakalené. Lze jej barvit na krásné průhledné odstíny nebo krycí barvy. Polotovary se dodávají převážně jako desky, případně bloky, k dostání jsou také trubky, tyče nebo různé profily.[10]

1.3 Technologie výroby desek PMMA

Akrylátové desky jsou vyráběny dvěma naprosto rozdílnými způsoby. Extruzí a litím. Vznikají desky na první pohled totožné, mají však řadu odlišností, které ovlivňují jejich vlastnosti a tím i použití. [7]



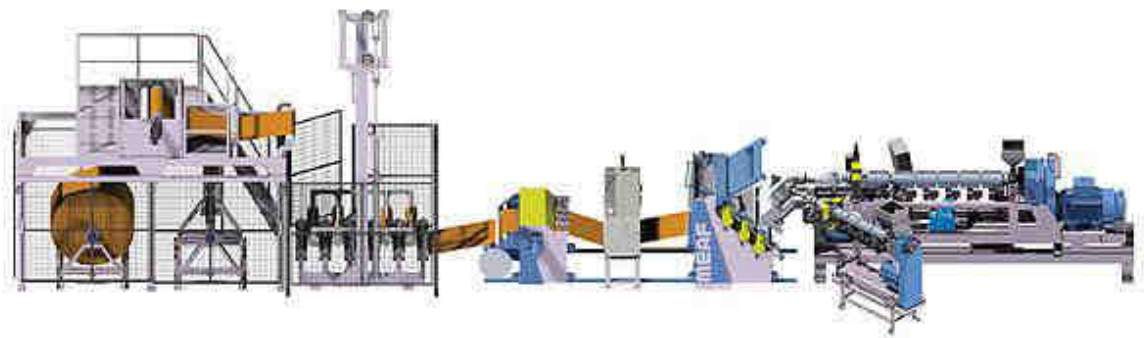
Obr. 2 - Příklady provedení plexiskla, trubky, desky a tyče [7]

1.3.1 Výroba extrudovaných desek

Extrudované desky se vyrábějí kontinuálním procesem, tzv. vytlačováním (extruzí). Roztavené granule polymeru (PMMA) jsou vytlačované mezi kalandrovací válce. Jejich vzdálenost určuje tloušťku výsledné desky, v některých případech povrchovou úpravu. Z principů výroby vyplývá, že extrudované desky mají mnohem lepší toleranci tloušťky než lité desky. Extruze je velkoobjemový proces, výroba desek je ekonomičtější a extrudované desky jsou tedy lacinější než lité. Na druhou stranu velké objemy výroby je neumožňují vyrábět v příliš širokém barevném spektru. Extrudované desky mají tendenci smršťovat se podél směru extruze a expandovat v příčném směru. To je nutné vzít v úvahu obzvláště při tepelném tvarování extrudovaných desek. Lité desky mají tepelnou roztažnost v obou směrech stejnou. [11]

Extrudované desky mají menší molekulovou hmotnost než lité (50–100krát), a proto snadněji měknou při opracovávání (pokud jsou obráběny příliš rychle). Na druhou stranu umožňují lepší prokreslení do formy při tepelném tvarování. Extrudované desky příliš rychle absorbují rozpouštědla lepidel, což může způsobit selhání lepeného spoje. Extrudování se provádí v extrudérech, které zpracovávají granulát PMMA. Tento je během procesu zahříván a pomocí šneku, který se otáčí vysokými otáčkami, je protlačen tryskami mezi válce, které válčují plexisklo do požadovaného formátu šířky. [12]

Tyto technologické způsoby využívají hlavně šnekové vytlačovací stroje (extrudéry), které však nepracují samostatně, ale jsou součástí výrobních linek, kde ostatní stroje a zařízení zajišťují kalibraci, odtah, dělení, popřípadě doplňkovou úpravu tvaru nebo povrchu. Linka na vytlačování se skládá ze šnekového vytlačovacího stroje, vytlačovací hlavy, kalibrace, chladicí a dochlazovací zóny, odtahovacího zařízení, dělení, navíjení popřípadě sklápěcího žlabu. Při průchodu jednotlivými skupinami procesu výroby se plexisklo postupně chladí a při vstupu do další skupiny se extrudovaný pás vyrovnává. Celý proces je vysoce ovlivněn teplotou okolí i čistotou prostředí. Jakýkoliv výkyv teploty nebo znečištění v podobě usednutí částic prachu na povrch plexiskla ovlivňuje konečné optické a mechanické vlastnosti desek. Tento nekonečný pás je pak v další části potažen ochrannou fólií, která zabraňuje mechanickému poškození desky. Po nalepení je deska nařezána na konečný formát. Celý tento proces je maximálně automatizován a kontrolován mnoha pracovníky tak, aby byla zaručena maximální produktivita celého zařízení. Jeden takovýto extrudér je schopen vyrobit až 3000 tun materiálu ročně. [13]

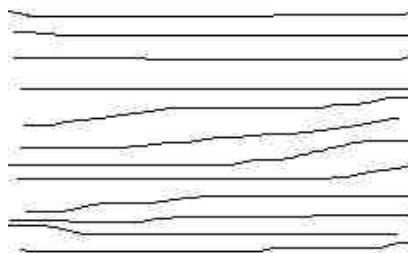


Obr. 3 - Schéma extrudovací linky [13]

1.3.2 Vlastnosti a použití extrudovaného plexiskla

Extrudované plexisklo vyniká jednoduchou strukturou, ve které jsou řetězce polymeru PMMA rovnoměrně uspořádány ve směru extruze. Toto uspořádání významně ovlivňuje chování materiálu při zpracování. Technologičnost výrobku, např. u ohýbání, musí předepisovat správný směr ohybu a to takový, aby osa ohybu byla kolmá na procházející vlákna. [11]

Také na lepení plexiskla má tato struktura veliký vliv, zvláště u lepení jednosložkovými lepidly. Ty v zásadě pracují na principu naleptání a prolnutí povrchových struktur lepených dílů. K tomu, aby došlo k dostatečnému prolnutí, musí být struktura dostatečně naleptána a zvláště pak povrchové řetězce polymerů. Tato jednoduchá struktura umožňuje dostatečné naleptání a otevření struktury. Proto se extrudovaný materiál lepí snadněji než materiál litý, který má strukturu složitou. [11]



Obr. 4 - Schéma struktury extrudovaného plexiskla [11]

Tyto desky jsou použitelné téměř ve všech odvětvích výroby a jsou zpracovávány všemi běžnými technologiemi jako řezání, vrtání, frézování a tvarování za tepla. Významné použití těchto desek je v reklamním průmyslu a při výrobě drobných výrobků a předmětů. Zvláště pro tepelné tváření jsou tyto desky velice vhodné, protože svými vlastnostmi, danými vlastní výrobou, lépe odpovídají požadavkům tváření. Obzvlášť výhodná vlastnost je

dobré vyplnění formy i za nižších teplot oproti plexisklu litému, které potřebuje vyšší teplotu pro dosažení stejných vlastností. [11]

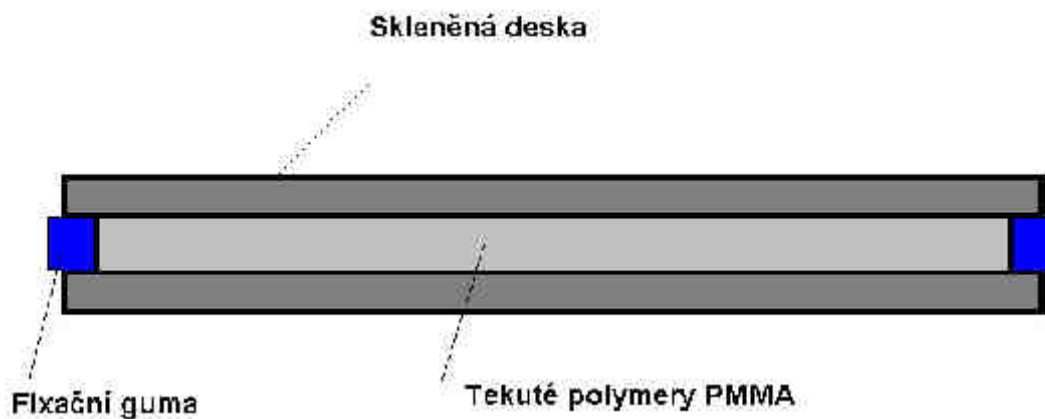
Extrudované plexisklo je méně vhodné pro obrábění a použití v externím prostředí avšak cena, která je o cca 30% nižší než u plexiskla litého, je rozhodujícím faktorem pro použití. Výrobky proto nemusí vždy dosahovat nejvyšší kvality a hlavně vysoké životnosti. [11]

1.3.3 Výroba litého plexiskla

Lité PMMA desky a bloky mají vlastnosti, které jsou vhodné pro široký sortiment použití sahající od přesných strojírenských součástí až po výrobky určené pro domácnost i obchod. Lze je snadno obrábět s použitím běžného strojního vybavení a pomocí nenákladného zařízení je lze tepelně tvarovat. Je dostupné v mnoha provedeních, jako jsou čiré nebo barevné desky a bloky v rozmanitých rozměrech a tloušťkách až do 100 mm, desky s lesklým, matným nebo vzorovaným povrchem nebo speciální desky použité pro letecký průmysl nebo desky pro výrobu mořských akvárií. Složení konečného produktu je 90–95% polymethylmetakrylátu a přísady (stabilizátory, zvláčňovadla, barviva, pigmenty a separační prostředky). Díky svým užitným vlastnostem, technickým parametrům a mimořádně bohaté paletě barev je lité plexisklo vynikajícím materiálem pro stavebnictví, průmyslové objekty, výrobu dekorací, výrobu osvětlení a reklamní nosiče. [11]

1.3.4 Výroba litých desek

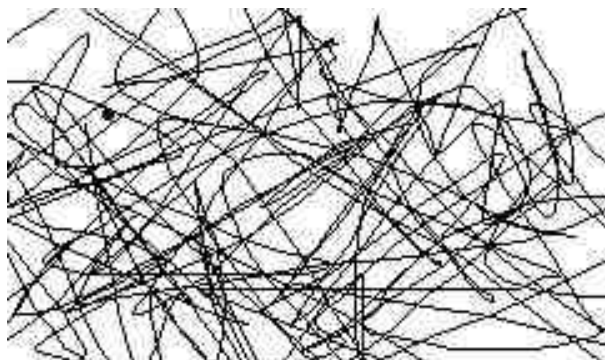
Monomer metylmetakrylátu se nejprve před polymerizuje na vysoce viskózní sirup, do kterého se přidávají pigmenty a jiná aditiva. Sirup se pak lije do formy – nejčastěji dvě desky speciálního skla, které jsou po obvodu utěsněny fixační gumou a jejichž vzájemná vzdálenost určuje tloušťku desky. Forma je pak umístěna do pece, kde tepelně kontrolovaným procesem dochází k dokončení polymerizace. Při tomto procesu dochází k velkému smrštění, které významně ovlivňuje toleranci rozměru tloušťky desky. Celý tento proces je automatizován, avšak může dojít k výrobě zmetku nedolitím plné dávky tekuté směsi PMMA mezi dvě skla nebo příliš velkým smrštěním, které neodpovídá předepsaným výrobním tolerancím cca $\pm 5\%$ tloušťky materiálu. Takto vzniklé plexisklo má vlivem této technologie velmi složitou strukturu, což ovlivňuje vlastnosti a použití tohoto plexiskla.



Obr. 5 - Schéma lití tekutého polymeru PMMA mezi dvě skleněné desky [11]

1.3.5 Vlastnosti a použití litého plexiskla

Při výrobě litého plexiskla vzniká složitá nelineární struktura (obr.), která ovlivňuje vlastnosti při zpracování a zejména způsob lepení a jeho náročnost. Protože je struktura nelineární, dochází k nedostatečnému naleptání a prolnutí povrchových struktur. Proto se většinou na lepení větších tloušťek používá dvousložkové lepidlo, které obsahuje polymery PMMA a vytvoří spoj, který má pevnost téměř stejnou jako plexisklo a má stejné vlastnosti. Velikou nevýhodou tohoto materiálu je však nestejná tloušťka desky. Tato tloušťka může kolísat v rozmezí $\pm 5\%$ tloušťky materiálu.



Obr. 6 - Struktura litého plexiskla [11]

1.3.6 Porovnání extrudovaného a litého plexiskla

Protože je výroba litého plexiskla složitější a méně produktivní než výroba extrudovaného plexiskla, je výsledná cena desky asi o 30% vyšší než cena desky extrudované. To samozřejmě ovlivňuje použití materiálu při volbě mezi těmito dvěma druhy. Nelze však podcenit lepší vlastnosti při obrábění a hlavně lepší odolnost proti změnám teplot. Proto je tento materiál převážně používán v exteriérech, kde se střídají nízké a vyšší teploty. [11]

1.4 POKYNY PRO SKLADOVÁNÍ

Desky jsou chráněny polyethylenovou fólií proti znečištění, mechanickému zatížení a poškrábání. Doporučuje se ponechat PE fólii na deskách až do konečného zpracování. Ochranná PE fólie není určena k dlouhodobé ochraně/expozici v otevřených prostorech – vykazuje pouze skromnou odolnost vůči UV a tepelnou odolnost. Jsou-li desky skladovány bez ochrany ve venkovním prostředí, je třeba přibližně po čtyřech týdnech odstranit ochrannou fólii, protože hrozí riziko deformace a obtížného odstranění degradované PE fólie. To by mohlo vést k poškození povrchu desky. Tyto fólie zabraňují mechanickému poškození ovšem jen do určité míry. Tloušťka ochranné fólie se mění s tloušťkou materiálu. [12]

Standardní sortiment

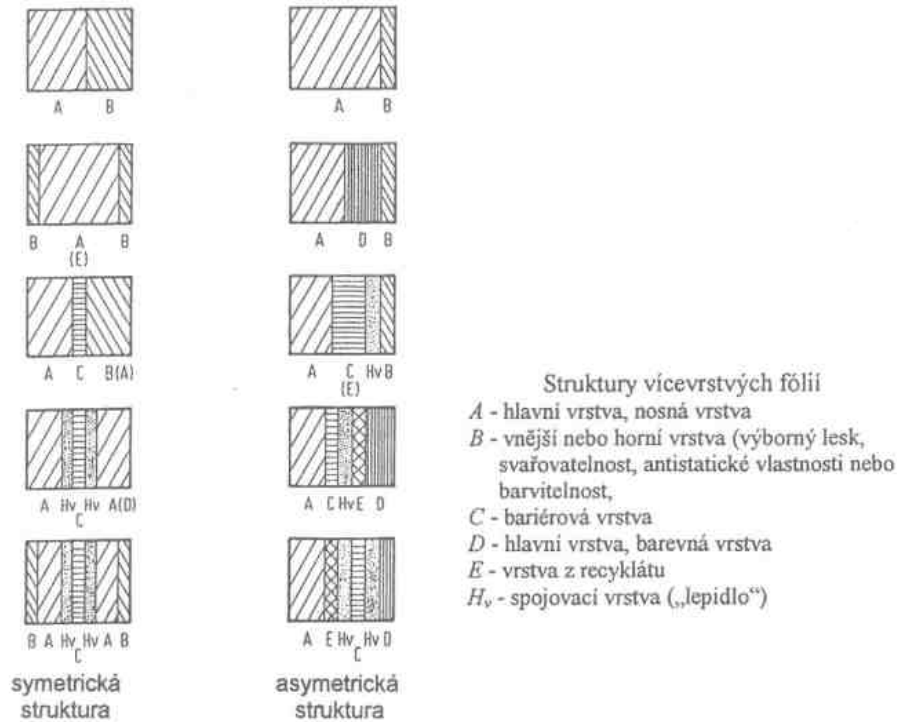
Většina ochranných folií ve standardním sortimentu má šířku 1250 mm a délku 350 m. Kromě toho jsou k dispozici různé další menší šířky, takže ochranná folie má pak spíše charakter pásky.

Z číselné řady ochranné folie můžete zjistit tloušťku nosné vrstvy folie, adhezi, jejího lepidla, rovněž jako typ a barvu folie. [12]



Obr. 7 - Plošná deska plexiskla s ochrannou fólií [12]

Můžeme se také setkat s fóliemi, které se od sebe liší počtem vrstev a složením jednotlivých vrstev. [12]



Obr. 8 - Schéma struktury vícevrstevných fólií [12]

1.4.1 Skladování

Ochranné folie a pásy by měly být skladovány při teplotách 10°C až 40°C, a relativní vlhkosti 50%. Veškerá doporučení, vztahující se k danému produktu, vychází ze spolehlivých výsledků obecných testů, nicméně nikdo nezaručuje jejich přesnost a úplnost ve vztahu k uvažovanému účelu. Odpovědnost týkající se každého zakoupeného produktu se řídí podmínkami prodeje a platnými právními předpisy. Dle výrobce nezanechává ochranné fólie na chráněném povrchu žádné zbytky lepidla. [12]

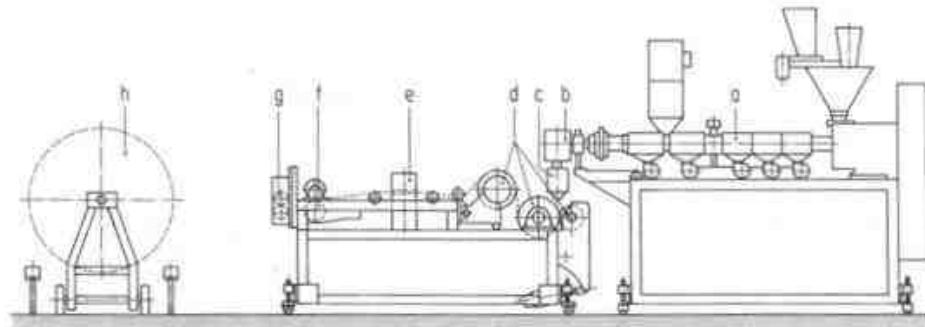
1.4.2 Výroba fólií vytlačováním

Desky jsou plošné útvary s tloušťkou větší než jeden milimetr. Tenčí jsou fólie. Pro desky a fólie se k vytlačování používají širokoštěrbinové hlavy, pro výrobu fólií vyfukováním se používají tzv. vyfukovací hlavy (příčné). Výrobky jsou buď konečné produkty, nebo

polotovary a mohou se vyrábět i jako vícevrstvé. Fólie se vyrábějí vytlačováním z PP, HDPE, PC, PA a PVC. Desky se vyrábějí z PE, PP, ABS, PVC, PMMA.

1.4.3 Výroba tenkých fólií

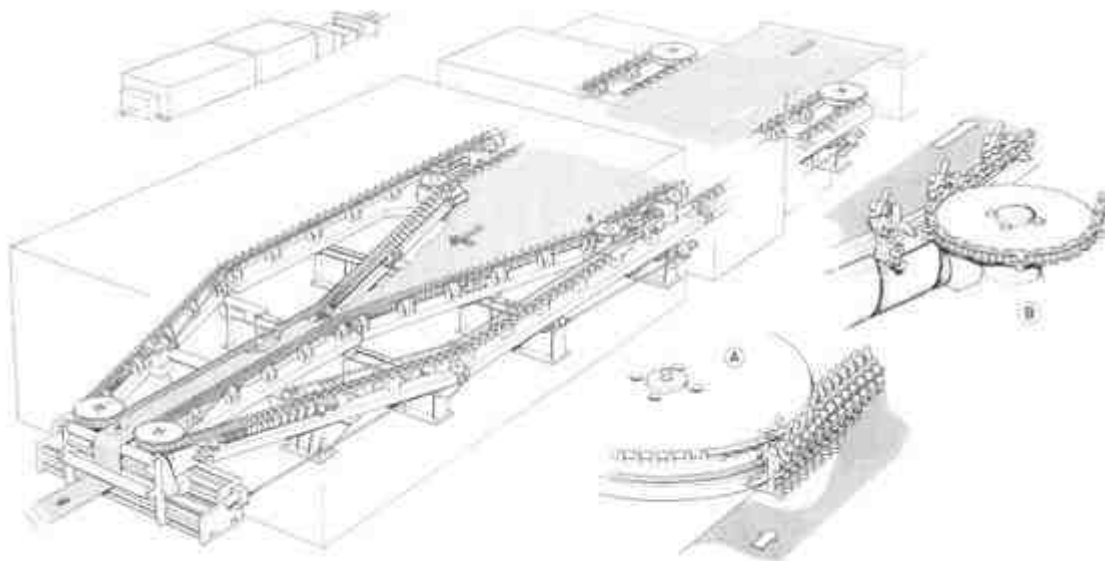
Linka na vytlačování fólií je schematicky znázorněna na obrázku viz níže. Skládá se z vytlačovacího stroje s širokoštěrbinovou vytlačovací hlavou a vytlačovaný pás je dále odtahován tříválnovým chladicím strojem. Fólie se vytlačuje na chladicí válec. Podle polohy vytlačovací hlavy k chladicímu válci lze měnit délku chladicí dráhy. Povrch válců je leštěn nebo chromován. Válce jsou temperovány na teplotu, která je závislá na druhu zpracovávaného materiálu. Vnitřní vestavba chladicích válců se řeší různými způsoby, které musí zajistit rovnoměrné rozložení teplot po délce válce.



*Obr. 9 - Linka pro výrobu tenkých fólií vytlačováním
a – vytlačovací stroj, b – adaptér, c – vytlačovací hlava, d – chladicí válce s odtahem, e – měření tloušťky, f – úprava povrchu, g – řezací zařízení, h – navíjení [12]*

1.4.4 Výroba orientovaných (dloužených) fólií

Pro výrobu monoaxiálně nebo biaxiálně orientovaných fólií se do linky zařazuje za chladicí válce zařízení na monoaxiální (podélný směr) nebo biaxiální (podélný i příčný směr) dloužení fólie. Fólie je předeřtává na vhodnou teplotu, naorientována a ochlazena. Orientace je buď součástí linky nebo je samostatnou operací. Při monoaxiálním dloužení se znovu nahřtává fólie dlouží různou obvodovou rychlostí válců, což způsobuje nárůst pevnosti ve směru dloužení. Výroba biaxiálně dloužených fólií se provádí buď jednostupňovým, nebo dvoustupňovým procesem.



Obr. 10 - Dvoustupňový proces dloužení biaxiálních fólií [12]

Při dvoustupňovém procesu se předehřátá monoaxiálně orientovaná fólie zachycuje do svěrek, které jsou symetricky uchyceny na dvou nekonečných řetězech a které dále fólii dopravují. Zvětšováním vzdálenosti mezi řetězy se fólie dluží v příčném směru a následně v podélném směru. Příklad teplotních profilů je ukázán na obrázku. Výhodou dvoustupňového procesu je možnost rozdílného dloužení v podélném a příčném směru, automatizace a jednoduchost linky.

Při jednostupňovém procesu se zvětšuje nejenom vzdálenost mezi řetězy, ale i vzdálenost mezi jednotlivými svěrkami a tím se dosahuje biaxiálního dloužení. Výhodou je izotropní struktura, bezkontaktní proces a nižší spotřeba energie.

1.4.5 Výroba fólií vyfukováním

Technologie výroby fólií vyfukováním je založena tom, že trubka s tloušťkou stěny 0,5 až 2 mm je ještě v plastickém stavu nafouknuta stlačeným vzduchem (zvětšení 2krát až 5krát) a zároveň protažena odtahovacím zařízením (až 5ti násobné podélné protažení). Vyfouknutá fólie, o běžné tloušťce stěny 0,015 až 0,3 mm, je ochlazena a navinuta. Vyfukováním se vyrábějí fólie z LDPE, HDPE a PP, PVC, PA a PET. Vyfukováním se vyrábějí i vícevrstvé fólie o různé materiálové skladbě. Dnes se vyrábějí až sedmivrstvé fólie. Konstrukčně jsou vytlačovací hlavy pro vícevrstvé fólie velmi složité a také výroba fólií na nich je velmi náročná na dodržování technologické disciplíny. V současnosti se na trhu

objevilo konstrukční řešení, umožňující s jedním vytlačovacím strojem vyrábět vícevrstvé fólie. Linka na výrobu fólií vyfukováním může mít v podstatě tři varianty, viz obrázek.

1.5 Problematika lepení technických plastů

1.5.1 Teorie lepení

Lepení je metoda spojování dvou materiálů (adherentů) pevným spojem za pomoci lepidel (adheziv). Působí zde adhezní a kohezní síly. [13]

Adhezní (přilnavostní) síly, jsou síly působící mezi adhezivem a adherentem, kdy dochází k vytváření vazeb mezi molekulami adheziva a povrchovými molekulami či atomy adherentu. Kohezní (soudržné) síly, jsou síly způsobující schopnost lepidla držet pohromadě. Projevují se díky existenci jednoduchých vazeb (iontových, kovalentních, kovových) mezi atomy nebo dvojných vazeb mezi molekulami.[5]

Součet adheze a koheze se nazývá lepidlost lepidla. Ta závisí na mnoha okolnostech, především na povrchu lepených materiálů, na jejich povaze, struktuře, pórovitosti, na době klížení, schnutí, na teplotě a vlhkosti, na použitém rozpouštědle apod.[5]

1.5.2 Lepitelnost polymerů

- Závisí především na druhu polymeru a na jeho polaritě.
- Nepochární polymery – PE, PP, PTFE – Nejsou lepitelné nebo jen velmi obtížně. Před lepením nutno jejich povrchy upravit oxidací - povrchovým zvýšením polarit.
- Jiná metoda zvýšení lepidlosti - Přídavek polárních plniv, polárních kopolymerů nebo změkčovadel - již při výrobě samotného plastu.
- Silně polární plasty - PA, některé deriváty celulózy a PUR - také jen obtížně lepidelné.
- Středně polární polymery - PVC, PS, PMMA, PES, celuloid, fenoplasty, aminoplasty a epoxidy – jsou pro lepení nejvhodnější.

1.5.3 Faktory ovlivňující lepení a kvalitu lepeného spoje

Krystalinita - Se zvyšujícím se krystalickým podílem lepitelnost polymeru klesá.

Plniva - Většina plniv v plastech, např. celulóza, dřevěná moučka, skleněná vlákna (kromě grafitu a sazí) jsou polární a adheze lepidel k povrchu materiálu je lepší.

Změkčovadla (ftaláty v PVC) - migrují k povrchu - prostupují i do vrstvy lepidla, rozleptávají a narušují materiál.

Při lepení měkčených materiálů se nesmí mísit lepidlo a změkčovadlo.

Charakter lepených povrchů má na lepení největší vliv. Především koheze povrchových vrstev lepených materiálů s ostatní hmotou.

1.5.4 Na vytvoření kvalitního spoje mají dále vliv tyto následující vlastnosti:

a) Čistota povrchu lepeného materiálu

Zaručuje dokonalý styk lepidla a lepeného materiálu. Nově vytvořené povrchy předmětu (ozařováním, čištěním, zlomením apod.) se mají tendenci znečišťovat kyslíkem, vodou, a jinými látkami v prostředí. Kohezní síly tvořící vazby mezi molekulami předmětu byly rozbity a molekuly nově vytvořeného povrchu jsou velmi rychle ochotny tvořit vazby s atomy a molekulami nečistot.

b) Poréznost a nasákavost povrchu lepeného materiálu

c) Hladkost povrchu lepeného materiálu

d) Povrchové napětí lepidla

Přilnavost lepidla je tím lepší, čím lépe lepidlo smáčí povrch adherentu. Se zmenšujícím se povrchovým napětím lepidla se zvyšuje jeho schopnost co nejlepšího pokrytí povrchu lepeného materiálu. Čím nižší je povrchové napětí lepidla, tím lépe lepidlo vyplní nerovnosti povrchu.

e) Viskozita lepidla

f) Tloušťka vrstvy naneseného lepidla

Po spojení adherendů dochází k tunutí čili vytvrzování lepidla, které vede k vytvoření pevných vazeb. Vytvrzení lepidla docílíme vytvořením vhodných fyzikálně-chemických podmínek a závisí také na čase a tloušťce nanesené vrstvy.[6]

Rozdělení lepidel (podle knihy Miloš Osten: Práce s lepidly a tmely)

Lepidla je možné dělit podle mnoha kritérií: podle účelu, k němuž jsou určena, podle fyzikálního stavu, podle původu, podle principu tuhnutí ve spoji, podle obsahu rozpouštědel aj. Podle původu se lepidla rozdělují na přírodní, tj. rostlinná a živočišná, a syntetická.[6]

Technické plasty jsou obvykle termoplasty, které při zahřátí nad určitou teplotu měknou a lze je vytvarovat ve formě, v níž po vychladnutí ztvrdnou, a tento proces lze opakovat. Patří k nim např. polyethylen, polypropylen, polyvinylchlorid, polystyren, polymethylmethakrylát. Hotové výrobky, a to konkrétně plošné desky, jsou náchylné k poškrábání a znečištění. Proto jsou opatřovány ochrannou fólií, která je upevněna na plošný povrch pomocí speciálních lepících technik. Mimo jiné je jednou z finálních úprav také lakování povrchu pro zintenzivnění lesku plastové desky, a tak působit luxusnějším dojmem. Hlavní funkcí tohoto laku je však ochrana proti UV záření a proti poškrábání.[11] Další alternativu ochrany povrchu nabízí společnost Evonik a KraussMaffei, technologii CoverForm. Jde o ekonomicky příznivou alternativu ke klasickému lakování. Díly PMMA, vyráběné metodou vstřikování, jsou opatřeny ochranným reaktivním systémem přímo ve vstřikovací formě. Povrchy materiálu jsou poté velmi odolné proti poškrábání a vyznačují se vynikající odolností proti opotřebení a chemikáliím. Nanesení povlaku ve formě sice prodlužuje dobu cyklu, ale v globále šetří celkový čas, protože lze vynechat některé další navazující procesní operace, jako například čištění povrchů dílů, nanášení a sušení základního laku. Jako nanášecí materiál se používá dvousložková reaktivní směs na bázi multifunkčních akrylátů bez obsahu rozpouštědel a silikonu. Reaktivní systém se vytvrzuje působením teploty a UV záření. Pro lepení technických plastů se používají nejčastěji lepidla roztoková. Takzvané lepící laky. Obsahují cca 10-15% množství rozpuštěného monomeru látky, podle typu lepeného materiálu. Obecně platí, že nejvhodnější je použít stejný druh látky, jako je samotný lepený materiál. To znamená, že pokud je adherentem například PMMA, bude lepidlo obsahovat 10-15% rozpuštěného monomeru methylmethakrylátu. Tato lepidla je nutné aktivovat iniciátorem (UV zářením), kdy následně dochází k polymeraci a vytvrzování.

Na rozdíl od reaktivních lepidel, založených na vytvrzení pryskyřice, jsou polymethakrylátová lepidla i po vytvrzení stále termoplastická.

Dále se používají lepidla Kyanoakrylátová (takzvaná vteřinová), reaktivní tavná (roztažením povrchů adherentů a jejich přitlačením k sobě, kdy dojde k propojení natavených

vrstev) nebo rozpouštědlová (využitím rozpouštědel - dichlormethan, trichlormethan, vytvoření tzv. neviditelných spojů)

1.5.5 Rozpustnost lepidel pro lepení technických plastů

Rozpustnost jedné látky v jiné je určena rovnováhou mezimolekulárních sil. Teplota a tlak jsou jedny z faktorů ovlivňujících tuto rovnováhu. Rozpustnost bude také záviset na přebytku či nedostatku společných iontů v roztoku a na celkové iontové síle rozpouštědla.

Pod rozpouštědly, která tvoří základ rozpouštědlových lepidel, si můžeme představit organické kapaliny, jako například aceton, toluen, alkoholy (líh) nebo benzíny. Po nanesení nátěrové hmoty se tyto látky odpařují (prchají) z nánosu a vzniká nátěrový film. [3]

Při výběru lepidla pro lepení plastů je důležité vědět, který druh plastu právě používáme. Nejjednodušší je naleptat jeho strukturu rozpouštědlem. Existuje však celá řada lepidel lepících plasty bez jejich naleptání. U termoplastů se hodně používá již zmíněné narušení hmoty rozpouštědlovým lepidlem. Patří sem rozpouštědlo složené z toluenu a ethylacetátu (1:1). Zdravné výsledky dosáhneme také u polyuretanových nebo kyanoakrylátových lepidel. Tato lepidla používáme převážně při lepení polyolefinů. [3]

1.5.6 Zpracování - dělení desek

1. Dokud není ukončeno zpracování (řezání, vrtání, montáž) a deska namontována, nesmí se strhnout ochranná folie. Hrozí poškrábání povrchu při manipulaci.

1.6 Sterilizace PMMA

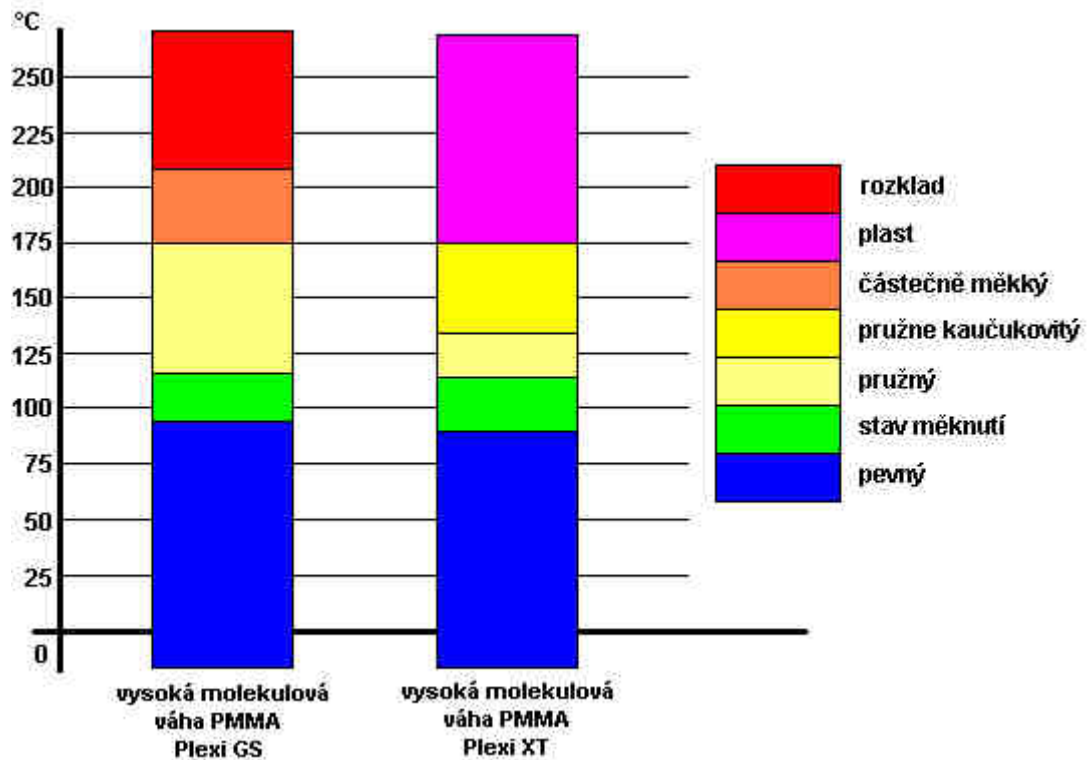
Technologie sterilizace, takzvaně pomocí suchého tepla se odehrává při teplotách mezi 160 a 190 °C, což je v okolí teplot tání a měknutí řady lineárních polymerů jako např. polyethylen, či PMMA. Metoda parní sterilizace (jinak zvaná autoklávování) probíhá za vysokého tlaku páry a relativně nízkých teplot (125-130 °C). Třetí možností sterilizace je využití plynného etylen oxidu či propylen oxidu, nebo roztoků fenolu, či chlornanu.

1.6.1 Čištění plexiskla

Existuje mnoho společných metod pro pečlivé čištění povrchu, ale volba je závislá na typu substrátu, stupni znečištění a požadované čistoty povrchu. Silně znečištěné anorganické substráty lze čistit omytím v ultrazvuku ve vhodných rozpouštědlech.

Odstranění ochranné vrstvy indukuje tvorbu elektrostatického náboje na povrchu desky. Tento elektrostatický náboj přitahuje částičky prachu ze vzduchu a jiné jemné částice. Před dalším zpracováním se proto doporučuje desky očistit antistatickým postupem (např. pomocí ionizovaného stlačeného vzduchu nebo ručně pomocí tkaniny napuštěné vhodným antistatickým přípravkem). To je zvláště důležité před procesem tváření za tepla, protože prach a částičky nečistot způsobují otisky na lisovaných površích. Pro čištění a péči o desky postačuje obyčejná voda. V případě nadměrného znečištění je dobré desky vyčistit teplou vodou a slabě alkalickým neabrazivním čistícím přípravkem. Desky je třeba vysušit pomocí měkkého hadříku nebo zámišové usně (jelenice). Drhnutí povrchu na sucho může vést k jeho poškrábání a případně i k mechanickému poškození. Silně zamaštěné a znečištěné povrchy je třeba vyčistit benzinem bez aromatických příměsí nebo petroletherem. Další chemikálie vhodné pro čištění desek jsou například ředěné kyseliny, jako je kyselina citrónová, kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, ředěný hydroxid sodný nebo hydroxid draselný, běžný ocet, lakový benzin, neutrální mýdlo a domácí čisticí prostředky.

Plexisklo podstupuje teplotami související se změnami stavu, které jsou typické u amorfních materiálů. Důvod leží v různé molekulové váze litých a extrudovaných tabulí. Tyto výsledné technické výkony musí být vzaty v úvahu zejména během tváření. Zvláště důležitá pro lisování je termoelastická oblast, ve které se termoplast stává pružně-kaučukovitý a může být tvářen bez řezání a ohýbání. Lité plexisklo vykazuje termoelastické chování v širokém rozmezí vysokých teplot. Okruh, ve kterém extrudované plexisklo vykazuje termoelastické chování, je poměrně malý. Za vyšších teplot se stává termoplastem a dosahuje plastové tuhosti. Odtud není jasná dělicí čára mezi termoplastickým a termoelastickým stavem. Ale v každém kuse zůstává určitá plastická deformace, která závisí na tvářecí teplotě. Proto se výrobky z extrudovaného plexiskla nikdy zcela nevrátí do svého původního stavu při opětovném ohřevu. Proces deformace je tak částečně vratný. Chování plexiskla za různých teplot naznačuje obrázek.



Obr. 11 - Změny stavu plexiskla v závislosti na teplotě [5]

1.6.2 Sušení plexiskla

Plexisklo, stejně jako většina plastů, pohlcuje vlhkost během skladování. V případě zpracování za vyšších teplot tak může dojít ke vzniku bublin. Proto se doporučuje předsušení za teplot pod bodem měknutí. U desek s vysokým obsahem vlhkosti za normálních okolností postačuje předsušení v sušičce s cirkulací vzduchu po dobu 24 hodin. Pro dosažení dobrých výsledků sušení je třeba zajistit cirkulaci vzduchu mezi deskami. Pro minimalizaci nákladů je vhodné využít teplo vzniklé při sušení k následnému tváření a to ihned po skončení procesu sušení. [14]

1.6.3 Broušení plexiskla

Dokončovací operace jsou u zpracování plexiskla jedny z nejnáročnějších operací. Na dokonalosti vybroušené plochy závisí úspěšnost leštících operací a tím i optické vlastnosti leštěných ploch. Protože má zákazník velmi vysoké nároky na optické vlastnosti výrobku, je broušení a leštění věnována velká pozornost. Základní předpoklad pro správné vybroušení všech ploch je dobře připravená frézovaná plocha z předchozí operace. Abychom dosáhli kvalitně vybroušené plochy, musíme se řídit pravidlem, které určuje postup

pro broušení plexiskla. Toto pravidlo se týká broušení smirkovým papírem, který je nejčastěji používaným brusným médiem. Doporučuje se broušení probíhající za mokra, aby se předešlo zahřívání třením, které je charakteristické pro smirkování za sucha. Při použití vody vydrží brusný materiál déle a zvyšuje se také jeho účinnost. Postupně je třeba používat jemnější a jemnější smirek, například hrubé obroušení karbidem křemíku o hrubosti 80, jemné vybroušení karbidem křemíku o hrubosti 280 – bez ohledu na to, zda se provádí za mokra nebo za sucha, konečná úprava smirkovým papírem o hrubosti 400 nebo 600.

Po skončení procesu a odstranění veškerého brusného materiálu je možné pokračovat dalšími úpravami. Stopy po předchozích pracovních krocích už nesmějí být vidět. Při strojním broušení nesmí být přitlačen obráběný díl příliš dlouho a příliš silně, protože příliš velké teplo vzniklé třením může způsobit pnutí a později drobné trhlinky. Pokud se nachází na povrchu drobné oděrky nebo škrábance, vzniklé při manipulaci nebo v předchozích operacích, je dobré je odstranit nejprve brusnou vatou a po té se brousí speciálními smirky o hrubosti 30, 15 a 8 mikronů. Následně se pak může leštit. [14]

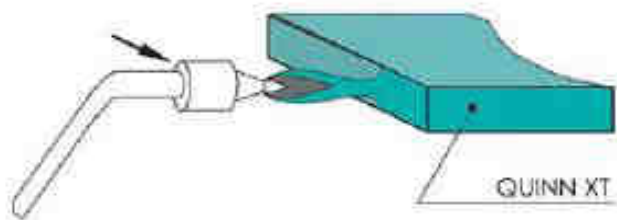
1.6.4 Leštění

Leštění rozpouštědly - pro materiály, které jsou v daném rozpouštědle rozpustné nebo částečně rozpustné a nemají vnitřní pnutí, např. pro odlévané PMMA.

- rozpouštědlo působí buď jako pára, nebo v kapalně fázi, závislé na teplotě a době působení
- také postřikování výrobků rozpouštědlovou mlhou nebo ponoření do rozpouštědla či jeho směsí.

1.6.5 Leštění plamenem

Tato technologie vyžaduje vysokou zručnost. Potřebujeme k ní malý hořák, např. používaný ve zlatnictví. Toto zařízení obsahuje malou pistolí, která je hadičkou spojena s přístrojem, který pomocí elektrolýzy vyrábí hořlavý plyn. Po zapálení hořáku a seřízení plamene, směřujeme směr plamene do místa leštění. Vlivem vyvinutého tepla se povrchová vrstva plexiskla ohřívá a jemně spaluje, obr.. To je provázeno „zatáhnutím povrchu,“ který zesklivatí. Tento povrch pak dosahuje optického lesku. Nezkušenost však může způsobit to, že při nadměrně dlouhém natavení povrchu může dojít ke vzplanutí a následné tepelné deformaci výrobku. Proto je tato technologie náročná.



Obr. 12 - Leštění plamenem [6]

Důležitým faktorem u leštění je znalost chování plexiskla při zahřátí. Pokud nastavíme špatně otáčky a zvýšíme-li tlak lešticího kotoučku na plochu plexiskla, dochází k „nápálení“ povrchu a vzniku matné skvrny. Tuto skvrnu již nelze rozleštit a musí se znovu vybrousit. Případná nepozornost pracovníka tak může ovlivnit výsledný čas potřebný pro vyleštění jednoho kusu.

Po leštění je možno aplikovat čistič, který odstraní všechny otisky prstů. Tím se také zdokonalí lesk, zmenšuje elektrostatika a minimalizuje se tak akumulace prachu, což má za následek nižší požadavky na čištění. Lešticí pasta, která je nutná pro správné vyleštění aniž by došlo ke spálení povrchové vrstvy, je pasta firmy Unipol. Tuto pastu pracovník nanese na plstěný nebo nitěný kotouček a provede leštění. Během leštění dochází k nabalování přebytečné pasty na hrany otvorů a po dokončení leštění se musí tyto hrany očistit.

1.7 Povrchové charakteristiky

Interakce mezi pevnou látkou a kapalinou hraje klíčovou roli v porozumění chemických a fyzikálních procesů. Lepení, barvení, čištění a podobné průmyslové technologické procesy jsou závislé na tom, jak kapalina smáčí povrch tuhé látky. Smáčivost je tedy vlastnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek. Kontaktní úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností třífázového rozhraní pevná látka / kapalina / plyn.

S využitím přímého měření kontaktního úhlu smáčení můžeme stanovit volnou povrchovou energii zvolených tuhých materiálů. Biokompatibilita je důležitou otázkou v medicínské, stomatologické, ortopedické, i jiné sféře. Povrchově upravené biomateriály jsou používány například pro čistící roztoky kontaktních čoček, kde pomáhají optimalizovat hodnoty volné povrchové energie. Nejnovější materiály pro výrobu kontaktních čoček vykazují kontaktní úhel kolem 30°, jedná se o speciálně upravené silikon-hydrogelové složení. U prvních silikon hydrogelů byl tento úhel přes 90°, tedy

vodní kapky se dostatečně nerozlévaly po povrchu čočky. Úhel u čoček vyrobených z klasického PMMA je až 60° . V jiných případech medicínských aplikací může mít užití specifické úpravy povrchu značný vliv na rozložení a rozpouštění farmaceutických přípravků [2].

Molekuly v látce jsou neustále podrobovány vzájemné silové interakci. Podle toho, jaké je aktuální umístění molekuly v prostoru, je možné pozorovat různé energetické působení na ni. Jinými slovy záleží na tom, jestli sledujeme molekulu nacházející se uvnitř objemu pozorované látky nebo molekulu, která se nachází v povrchové vrstvě. Jedná-li se o molekulu v objemu, která je obklopena ze všech stran dalšími molekulami, bude rozložení chemických vazeb v rovnováze, síly se vzájemně kompenzují. Výsledná síla působící na molekulu bude rovna nule. Pokud uvažujeme částici v povrchové vrstvě, kde není rozložení chemických vazeb ve všech směrech rovnoměrné, bude výsledná síla působit směrem dovnitř látky [2].

1.8 Povrchové vlastnosti biomateriálu

Vzhledem k zamýšlené aplikaci čištěných povrchů na bázi PMMA jako nosné vrstvy pro kyselinu hyaluronovou, bude v následujícím textu věnován biomateriálům a jejich fázovým rozhraním. [12]

Povrch biomateriálu má stěžejní roli v určování míry úspěchu při medicínských aplikacích. Fyzikálně-chemická léčba pomocí postupného uvolňování léčiva na povrch biomateriálu se odehrává pomocí fyzikálních principů a chemických reakcí. Samotné přichycení biologických molekul k materiálu je zajišťováno modifikací jeho povrchu pomocí modifikačních technik. Povrchové modifikace je dosahováno povrchovou úpravou kovalentní nebo nekovalentní. Kovalentní úprava povrchu se provádí plazmováním, chemickou depozicí z plynné fáze, fyzikální depozicí z plynné fáze nebo jednovrstevným samo uspořádáním. Nekovalentní modifikace může být prováděna například úpravou povrchu pomocí rozpouštědel nebo přidáním povrch-modifikujících aditiv. Vlastnosti povrchu, ať už mechanické, chemicko-fyzikální, biologické či tepelné, a zároveň také způsob technologie výroby, přesně určují charakter povrchu výrobku. Podle toho jsou pak jednotlivé typy řazeny do popisných skupin, které nám umožňují porozumět, které fyzikálně-chemické metody modifikace povrchu jsou pro jednotlivou skupinu biomateriálů vhodné. [12]

Vlastnosti povrchu biomateriálů ovlivňují adsorpci proteinu na povrch látky a adsorpce proteinu je velmi důležitá pro správnou funkci biologického systému. Kontrolování adsorpce proteinu je velmi důležitý aspekt vypovídající o jeho biokompatibilitě. Protože atomy nacházející se blíže povrchu netvoří s atomy sousedními vazby ze všech stran, je molekula vlivem tohoto nerovnoměrného vazebného zastoupení energeticky v nerovnováze. Blíže povrchu se vyskytuje určité množství extra energie, která se nazývá povrchové napětí. Je to stav termodynamicky nestabilní, a proto se materiál pod vlivem působení výsledné síly snaží minimalizovat své povrchové napětí právě zmiňovanou adsorpcí atomů nebo molekul na povrch pevné látky. Situace, kdy atomy nebo molekuly jiného materiálu pronikají, neboli penetrují, z vnějšího prostředí skrz povrch látky dovnitř do objemu, se nazývá absorpce.

Bylo dokázáno, že adsorpce proteinu z objemu látky na povrch obecně roste se zvyšující se hydrofobitou povrchu a nábojem povrchu. Povrchový náboj se objevuje během disociování ionizovatelných skupin povrchu. Náboj na povrchu má efekt na kladné i záporné nabití oblastí s proteiny. [16]

Povrchové charakteristiky se mohou s časem měnit. Jsou částečně citlivé na degrační změny, na druhu povrchové úpravy nebo na typu základního substrátu. [16,17,18,19]

1.9 Biomedicínké aplikace technických plastů

1.9.1 Deriváty kyseliny hyaluronové

Kyselina hyaluronová nebo také hyaluronát (HA) je jeden z nejdůležitějších biopolysacharidů. Má unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti, zejména reologické. Makromolekulární struktura HA je tvořena opakující se jednotkou disacharidu N-acetyl glukosaminu a kyselinou glukoronovou, vázanou dohromady $\beta(1-4)$ glykosidickými vazbami. Takto spojené disacharidy tvoří dlouhé lineární nerozvětvené řetězce. Průměrná molekulová hmotnost se pohybuje okolo 0,5-2 MDa . Vykazují typické polyelektrolytické chování ve vodních roztocích, z důvodu přítomnosti nabitých karboxylových a acetylamidových funkčních skupin ve své struktuře. Jsou situovány na obou stranách polymerního řetězce, což umožňuje maximální vazbu s vodou.[27]

HA byla poprvé izolována v roce 1934 Mayerem a Palmerem ze sklivce kravského oka. Od té doby prudce vzrostl zájem o tuto látku, zejména v kosmetickém průmyslu pro

její vynikající hydratační schopnosti. Hyaluronová kyselina je běžně součástí chrupavek a synoviální tekutiny. Synoviální tekutina má funkci lubrikační, přenáší zátěž, zajišťuje elasticitu kloubu a transport živin. [28]

Balazs objevil první průmyslový proces izolace a čištění HA.[29] Je možné provádět také modifikace HA chemickou reakcí, párováním s jinými molekulami, prostřednictvím karboxylových skupin kyseliny hyaluronové. Ke spárování HA je nutné ji nejprve aktivovat ve vodních roztocích.

První typ modifikace je síťovaný hyaluronový derivát. Druhý typ je nesíťovaný HA derivát, který nabízí vytvoření materiálu například pro realizace kontrolovaného dávkování léčiva postupným uvolňováním do těla a významný účinek má tato metoda například při urychlování hojení ran.[30]

Karboxylové skupiny polysacharidu HA je možné esterifikovat fotooxidativní směsí. Substituované kumariny reagují s hydroxylovou skupinou HA a 1,2-0-ethanotymín se skupinou karboxylovou. Po esterifikaci získáváme vytvrditelné polysacharidy, které při vystavení radiaci o vlnové délce v rozmezí 260-400nm dimerizují a síťují. Stupeň želatiny je kontrolován přizpůsobením koncentrace tvrditelných látek. [31]

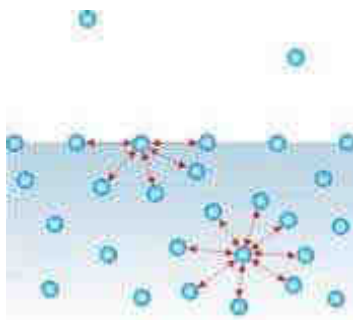
Oblasti výzkumu pro budoucí aplikace nanomodifikované HA:

- Ophthalmologie
- Nosní podávání léků
- Parenterální podávání léků
- Lymfatické podávání léků
- Dermatologie
- Chirurgie
- Implantáty [32,33,34]

1.10 Povrchová energie a povrchové napětí

Povrchová energie je práce potřebná k vytvoření jednotkové plochy nového povrchu. Povrchové napětí je síla v rovině povrchu, kterou působí jednotková délka mezifází proti snahám o zvětšení. Termín povrchová energie a povrchové napětí popisují stejný jev, jejich hodnoty a jednotky sobě odpovídají. Termín povrchové napětí vznikl v historii z úvahy, že kapalina „má kůži“, která vyvíjí určitou sílu na jednotku plochy. Proto se v případě kapalin mluví spíše o povrchovém napětí a u pevných látek o povrchové energii [41,5]

Molekuly na sebe vzájemně působí přitažlivými silami. Je-li molekula umístěná v objemu látky, je výsledná síla působící na molekulu rovna nule. Na molekuly v povrchové vrstvě pak působí síla směrem dovnitř. Pokud je povrchová energie kladná, kapaliny se snaží zaujmout tvar s co nejmenším povrchem – tvar koule. Kohezní síla je tak větší než adheze mezi kapalinou a pevnou látkou, s níž je v kontaktu. Blíží-li se hodnota povrchové energie k nule, nebo je záporná, neexistuje žádný odpor k neomezené expanzi povrchu. [42]



Obr. 13 - Molekula v povrchu a molekula v objemové fázi [42,5]

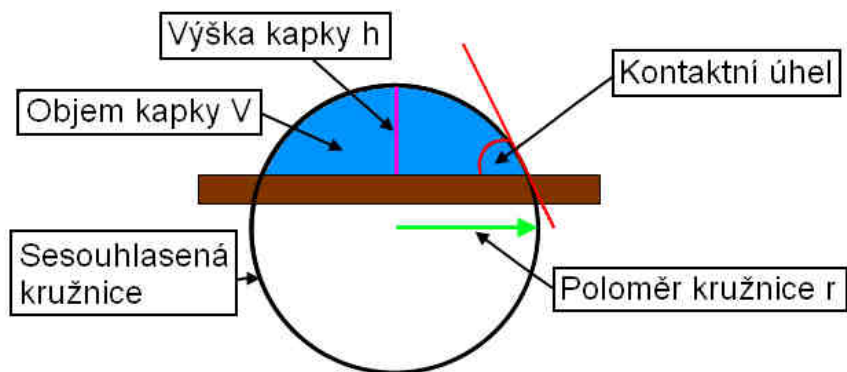
Energie molekuly v povrchové vrstvě je větší než energie molekuly v objemové fázi. Je zřejmé, že při přesunu molekuly z objemové fáze do povrchové vrstvy vzroste její energie, a že pro vytvoření nového povrchu je tedy zapotřebí dodat určitou práci. [42]



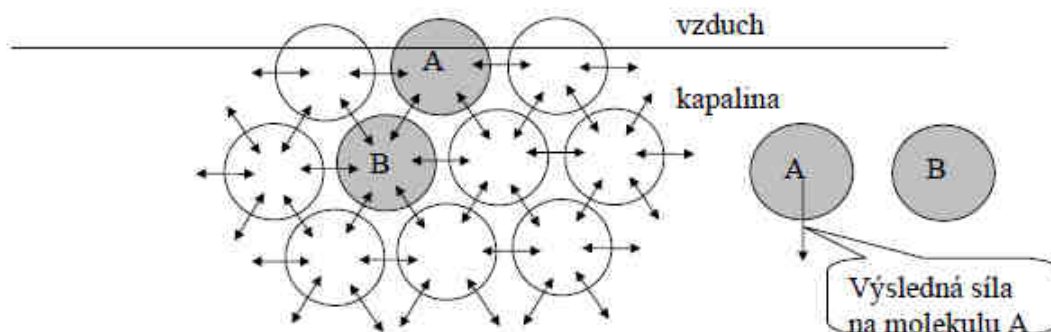
Obr. 14 - Demonstrace molekul v objemové fázi a ve fázovém rozhraní [11]

Povrchové molekuly, které podléhají intermolekulární přitažlivosti pouze z jedné strany, mají tendenci povrchovou oblast opouštět a vracet se zpět do objemové fáze. Povrch kapaliny se chová jako pružná blána. Fyzikální veličina, která popisuje vlastnosti povrchové blány, se nazývá povrchové napětí, protože povrchová vrstva se snaží stáhnout na nejmenší velikost - je v ní tedy napětí - povrchové.

Jakékoliv zvětšení plochy fázového rozhraní, vytvoření nového povrchu, je spojeno s převodem molekul z objemové fáze do fázového rozhraní, což je spojeno s nutností vykonat práci.



Obr. 15 - Parametry kapky pro zjištění velikosti kontaktního úhlu [11]



Obr. 16 - Síly působící na molekuly v závislosti na jejich umístění [11]

Velikost kontaktního úhlu je definována vlivem tří mezipovrchových napětí – kapalina/pára, kapalina/pevná fáze, pára/pevná fáze. Rovnováhu sil na fázovém rozhraní popisuje Youngova rovnice: „Jestliže je kapka tekutiny l v kontaktu s horizontálně plochým povrchem s v plynné atmosféře v , může se buď rozprostřít po povrchu, nebo zaujímá tvar kulovitých útvarů od zčásti téměř ploché čočky, po útvary podobné téměř kompletní kouli.“ Základní tvar Youngovy rovnice je následující [11]

kde γ_l je povrchová energie kapaliny, γ_s je povrchová energie tuhé látky a γ_{sl} je mezifázová energie rozhraní tuhá látka-kapalina [11].

Hodnota kontaktního úhlu může být ovlivněna mnoha faktory:

- absorpcí látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé látky, což vede ke snížení povrchové energie tuhé látky. Je-li povrchová energie tuhé látky γ_{s0} a je absorpcí snížena na hodnotu γ_{sg} , pak se rozdíl těchto energií nazývá povrchový tlak π . Youngova rovnice se pak změní [11]
-
-
- drsnost povrchu, či nehomogenita, může způsobit, že jindy špatně smáčivý povrch se bude dobře smáčet a naopak. Tento vliv lze částečně omezit tím, že se při měření provede dostatečný počet měření od každého druhu kapaliny na různých místech vzorku. [11]
-
-

Při kontaktu kapky s pevným povrchem může dojít k následujícím situacím:

- kapalina se zcela rozprostře po povrchu pevné fáze a kontaktní úhel $\theta=0^\circ$, povrch je pak zcela smáčivý. Tohoto stavu lze dosáhnout ale pouze v případě práce v inertní atmosféře s vysoce hladkými povrchy a čistými kapalinami.
- kontaktní úhel nabývá hodnoty v rozmezí 0° až 90° , pak se jedná o povrch smáčivý. Smáčivé povrchy mají vysokou povrchovou energii.
- kontaktní úhel je větší než 90° , pak se jedná o nesmáčivé povrchy, jejich povrchová energie je nízká (11).

1.10.1 Příprava měření

Povrch měřených vzorků nesmí být znečištěný, neboť může dojít ke změně smáčivosti a vyhodnocená povrchová energie by byla chybná. Důležitá je i drsnost měřeného povrchu. Mikroskopické trhliny o hloubce $0,5\mu\text{m}$ umožňují kapalině se více roztéci po povrchu a snížit tak hodnotu kontaktního úhlu. Ideální je, aby nerovnosti nepřesáhly hodnotu $0,1\mu\text{m}$ (12).

Pro odstranění nečistot jako je prach apod. je vhodné vzorek ofouknout stlačeným vzduchem. Ostatním nečistotám lze zabránit ve vzniku technologickou kázní ve výrobě, vhodnou přepravou a hlavně samotnou manipulací se vzorkem během měření. Protože se jedná o měření vlastností povrchu, nelze touto metodou měřit jeden vzorek vícekrát, protože smáčivost by byla ovlivněna zbytky kapalin po předešlém měření. Před měřením je také nutné zkontrolovat, zdali je stoleček pro vzorky ve vodorovné poloze, aby se neprojevila hystereze kontaktního úhlu a popřípadě upravit jeho polohu pomocí stavitelných nožiček.

1.10.2 Aplikace kapek měřících kapalin a snímání jejich profilu

Pro měření volné povrchové energie pomocí kontaktního úhlu se používají velmi čisté kapaliny. Čistota kapalin je pro měření stěžejní, neboť jakákoli kontaminace může výrazně změnit její smáčivost a tím znehodnotit celý soubor měření. Další požadavky na kapalinu jsou, aby byla netoxická, chemicky nereagovala s měřeným povrchem. Pro měření nízkenergetických povrchů jako jsou polymery a mnoho organických materiálů lze s výhodou použít vodu a většinu organických kapalin. Pro měření byly použity kapky o objemu $3\mu\text{l}$ proto, že menší kapky lépe sedí v kulovitěm tvaru a nepodléhají výraznější deformaci vlivem gravitace jako větší kapky. Před měřením je dobré provést předběžné zaostření kamery. Posuv v ose x, v ose y, z, stavitelné nožičky, CCD kamera, stoleček, jsou pojmy náležící optimalizaci správného nastavení optiky pro měření.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

2 PŘÍPRAVA VZORKŮ, NÁDOB A MATERIÁLŮ

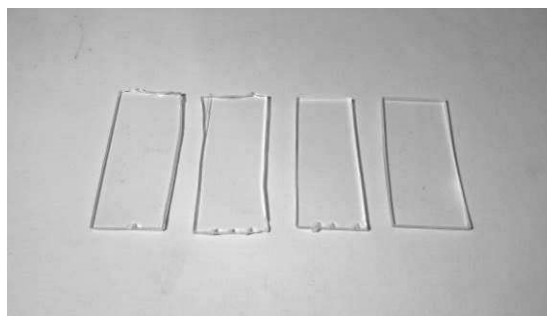
V experimentální části práce byly použity vzorky polymethylmetakrylátu - PMMA od třech výrobců, lišící se typem použité ochranné folie a v jednom případě způsobem výroby PMMA desky (extrudovaný vs. litý vzorek).

- **Vzorek 1** – extrudovaná deska z PMMA, obchodní název Altuglas od výrobce/dodavatele Arkema/MRB Sazovice
- **Vzorek 2** – extrudovaná deska z PMMA, obchodní název Policam od výrobce/dodavatele IsikPlastik/Plastpartner
- **Vzorek 3** – litá deska z PMMA, obchodní název PLEXIGLAS® GS od výrobce/dodavatele Rohm / Plastpartner.

Všechny použité vzorky byly připravovány z desek o tloušťce 2 mm, které byly zakoupeny v tabulích o rozměru 1 x 1m. Použité vzorky nebyly před vlastním čištěním podrobeny žádné povrchové nebo jiné úpravě. Jednotlivé vzorky byly mezi všemi experimentálními kroky procesu čištění skladovány v LDPE sáčcích v exsikátoru při laboratorní teplotě (23 ± 2) °C a minimální vlhkosti, kterou v exsikátoru udržoval vysušení silikagel. Jakékoliv časové expozice mimo výše zmíněné prostředí byly striktně minimalizovány, aby se předešlo případné kontaminaci vzorku anorganickým či organickým materiálem.

2.1 Dělení vzorků

Pro experimentální účely byly připravovány obdélníkové destičky o rozměrech 40x20x2 mm. Destičky byly po navrubování pomocí výsuvného nože lámány a označovány z jedné strany pomocí pilníku, tak aby v každém experimentálním kroku bylo jasné, která ze stran je rubová, viz. příklad na obrázku 17.



Obr. 1 – Příklady připravených vzorků pro experimentální část práce.

2.2 Čištění laboratorního skla

Před započítím experimentů bylo veškeré použité laboratorní sklo podrobena několika stupňovému čištění. Toto čištění se provádělo za účelem prevence znečištění připravených čistících roztoků nebo zanesení organických či anorganických nečistot na čištěný vzorek.

V prvním kroku bylo laboratorní sklo ponořeno do nádoby s kyselinou chrom-sírovou po dobu 20 minut. V dalším kroku bylo sklo opláchnuto de-ionizovanou vodou a ponořeno do 10% roztoku HCl v H₂O. Všechny tyto operace byly prováděny v digestoři. Po vyjmutí laboratorního skla z roztoku HCl následovalo opět opláchnutí de-ionizovanou vodou a také denaturovaným lihem. Víčka od laboratorního skla byla čištěna v acetonu, de-ionizované vodě a etanolu. Poslední fází čištění laboratorního skla a víček byla jejich sterilizace v sušárně přehřáté na 120°C po dobu minimálně 20 minut.



Obr. 2 – Příklady použitého skla, a způsobu skladování vzorků. Sterilní exsikator používaný ke kondicionaci a skladování vzorků PMMA (vlevo), sterilní skleněné lahve se zásobními roztoky a vzorky (vpravo)

2.3 Použité chemické látky a materiály pro čištění

Pro čištění vzorků PMMA byla použita celá řada organických rozpouštědel v různé čistotě od různých dodavatelů. Byl použit technický benzín od výrobce Severochema, denaturovaný a čistý (p.a.) líh dodaný od firmy IPL Uherský Brod, isopropyl alkohol a hydroxid sodný v čistotě p.a. od firmy Sigma Aldrich.

Ostatní čistící media jako skleněné kuličky, ionex, křemičitý písek, brusný papír byly zakoupeny u lokálních dodavatelů domácích a laboratorních potřeb.

3 POSTUPY ČISTĚNÍ VZORKŮ PMMA

V souladu s hlavním cílem celé práce byly vybrané typy vzorků podrobeny rozdílné metodice čištění, tak aby nebyla narušena jejich celistvost, povrchové složení a struktura vlastního PMMA.

3.1 Oplachování s následným mechanickým otíráním

Z kondiciovaného vzorku PMMA byla sejmuta ochranná fólie a byly změřeny kontaktní úhly smáčení neočištěného vzorku a také ochranné fólie. Potom byl vzorek čištěn otíráním papírovým ubrouskem vlhčeným v roztoku 40% denaturovaného lihu. Ochranná fólie čištěna nebyla, byla měřena pouze jako srovnávací vzorek.

Po čištění byla destička PMMA vložena do LDPE sáčku a přenesena k zařízení se stlačeným plynem, kde probíhalo ofukování proudem vysoce čistého dusíku. Před vlastním měřením byl vzorek umístěn do exikátoru, kde se nechal kondicionovat. Poté následovala vlastní charakterizace pomocí dostupných metodik, (měření kontaktních úhlů smáčení, AFM, FTIR a SEM. Tého postup byl opakován po každém níže popsaném kroku čištění.

3.2 Omývání v lázni na třepacím stroji

V tomto kroku čištění byl vzorek po sejmutí ochranné folie čištěn v uzavřené skleněné lahvičce naplněné do tří čtvrtin čistícím roztokem bez a s přidavkem dalších elementů (skleněné kuličky, křemičitý písek, atd.) zajišťujících mechanické odírání povrchu vzorku. Nutno dodat, že veškeré čistící procedury a kroky probíhaly při laboratorní teplotě 22 °C. Po upevnění lahvičky na třepačku, kontrole nastavení rychlosti třepání, bylo zařízení uvedeno do provozu, viz. obrázek 19. Třepání, omývání vzorku trvalo 30 minut v roztoku 40% denaturovaného lihu, pokud není uvedeno jinak.



Obr. 3 – Čištění vzorku PMMA ve skleněné lahvi s roztokem na třepačce

3.3 Čistění v ultrazvukové lázni

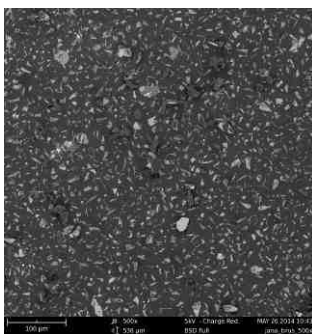
Po naplnění nádoby použitého ultrazvukového zařízení, viz.obrázek 20 de-ionizovanou vodou, byla do této lázně ponořena kádinka s čištěným vzorkem a daným typem čistícího roztoku. Objem kádinky byl 25 ml a náplň byla 20 ml Nutno dodat, že ultrazvuková lázeň se po několika minutách provozu rychle zahřívala, proto bylo důležité průběžně kontrolovat teplotu lázně a doplňovat studenou destilovanou vodu, aby maximální teplota nepřesáhla 28°C, Vzorky byly v ultrazvuku čištěny po dobu 5,10,15,30,60 a 90minut.



Obr. 4 – Použité ultrazvukové zařízení

3.4 Mechanické odírání a slinování povrchu PMMA

Na základě experimentálních poznatků byl v rámci procesu čištění PMMA použit postup mechanického odírání povrchu vzorku po jeho předešlém opláchnutí a otření pomocí denaturovaného lihu. Mechanické odírání povrchu probíhalo pomocí brusného papíru určeného pro broušení ve vodě. Tento brusný papír s označením 1500 a 2000, byl zakoupen v průmyslových potřebách a jeho povrch byl kontrolně nasnímán pomocí mikroskopie atomárních sil, viz. obrázek 21. Na tomto obrázku je vyobrazen typ 1500 měřený pomocí SEM.



Obr. 5 – Zobrazení povrchu použitého brusného papíru, typ 1500 pomocí SEM. Velikost obrázku 536x536 μm

Obrušování povrchu vzorku probíhalo ve vodní lázni po dobu 2 minut. Následně byl vzorek opláchnut vodou, denaturovaným lihem a osušen pomocí ubrousku, proudu ultračistého dusíku. Takto připravený povrch byl opět zobrazován pomocí AFM, SEM a byl měřen s ohledem na změnu kontaktního úhlu smáčení vody.

Po kontrolní charakteristice obrušovaného PMMA, byl vzorek slinován pomocí horkovzdušné pistole, nastavené na teplotu cca 500°C po dobu 20 s, viz. obrázek 22. Ústí pistole bylo vzdáleno od vzorku cca 3 až 5 cm a celkový čas expozice byl minimalizován, na dobu než byl vzorek opět čirý, průhledný. Co nejkratší doba expozice vzorku horkému vzduchu byla volena záměrně, tak aby nemohlo dojít k jeho povrchové degradaci.



Obr. 6 – *Použitá horkovzdušná pistol pro slinování povrchu zkoumaných vzorků PMMA*

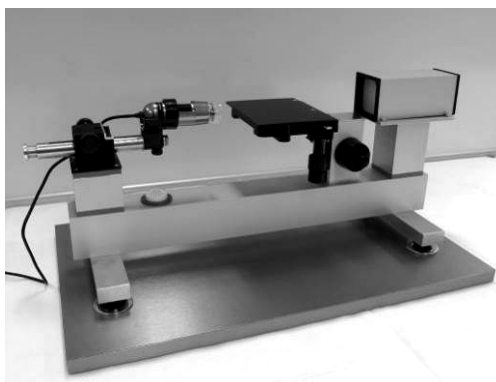
4 POUŽITÉ MĚŘÍCÍ A CHARAKTERIZAČNÍ TECHNIKY

Zkoumané, srovnávané vzorky PMMA byly charakterizovány pomocí metod:

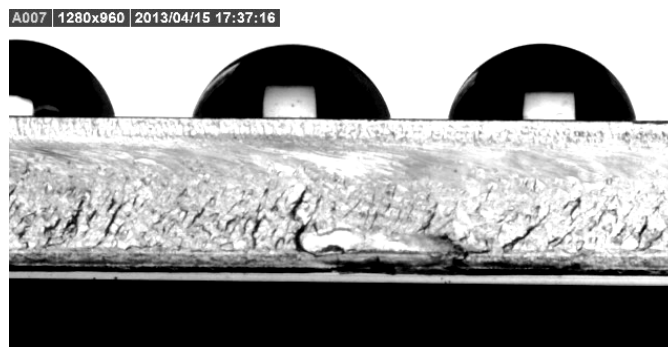
- Měření kontaktních úhlů smáčení (goniometrie).
- Mikroskopie atomárních sil (AFM).
- Skenovací elektronové mikroskopie (SEM).
- Infračervené spektroskopie (ATR-FTIR techniky).

4.1 Charakterizace povrchových změn vzorků PMMA metodou měření kontaktních úhlů smáčení

Měření kontaktních úhlů smáčení bylo prováděno na Přenosném laboratorním goniometru, sestaveném na UFMI, FT, UTB ve Zlíně, viz. obrázek 23 [51]. Přenosný laboratorní goniometr se skládá z difúzního zdroje světla, snímacího mikroskopu, manipulačního stolku s vodícími prvky, které umožňují pohyb a přizpůsobení polohy vzorku v ose x, y a z. Pro vyhodnocování kontaktních úhlů smáčení byl použit software využívající automatickou obrazovou analýzu. Tento software byl součástí použitého zařízení.



Obr. 7 – Použitý přenosný laboratorní goniometr [51]

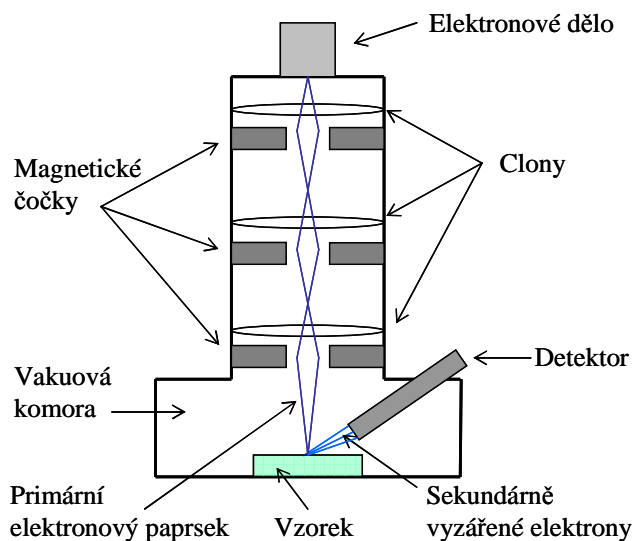


Obr. 8 – Příklad zaznamenávaných sedících kapek pomocí přenosného laboratorního goniometru

Pro měření kontaktních úhlů byla používána de-ionizovaná voda nanášena pomocí mikropipety na povrch vzorku vždy ve stejném objemu 3 μ l. Veškerá měření probíhala při laboratorní teplotě okolo 22 °C. Aby bylo možné snímat profil sedících kapek a to vždy o stejném objemu, bylo nutné zabránit vypařování měřené kapaliny. Každý charakterizovaný vzorek byl měřen pomocí 10 a 15 kapek, pro ověření maximální reprodukovatelnosti získaných dat. Příklad měřených zaznamenávaných kapek de-ionizované vody pomocí přenosného laboratorního goniometru je uveden na obrázku 24.

4.2 Charakterizace povrchů vzorků PMMA metodou SEM

Jednou z kontrolních metodik použitých pro orientační kontrolu povrchové topografie byla skenovací elektronová mikroskopie (SEM) [52]. Skenovací elektronová mikroskopie je metoda s jejíž pomocí lze pozorovat změny v povrchových strukturách zkoumaných vzorků. Tato technika využívá pro charakterizaci povrchů zpětně odražené nebo sekundárně vyzářené elektrony po dopadu svazku urychlených elektronů na povrch zkoumaného vzorku. Princip funkce tohoto zařízení je schématicky znázorněn na obrázku 25. Použité zařízení od firmy Phenom G2 PRO je na obrázku 26.



Obr. 9 – Princip skenovacího elektronového mikroskopu [53]

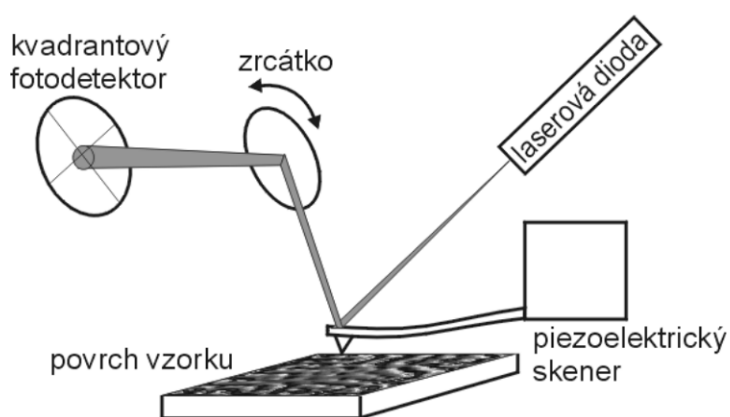


Obr. 10 – Použitý skenovací elektronový mikroskop značky Phenom G2 PRO [54]

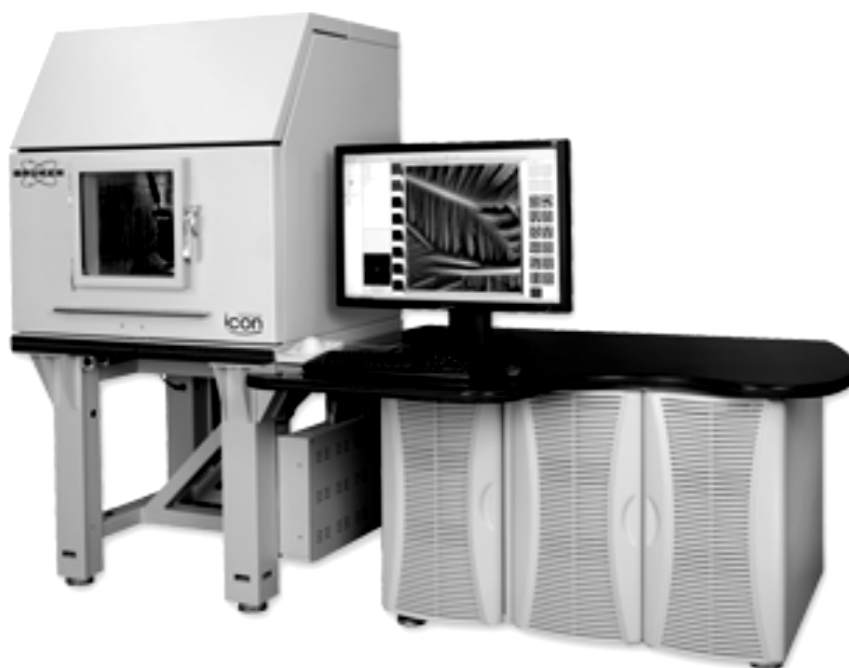
4.3 Charakterizace povrchů vzorků PMMA metodou AFM

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je metoda sloužící pro zobrazování povrchů vzorků až na atomární úrovni, tj. v řádech desetin nanometrů. Pomocí této metodiky nezískáváme pouze informace o profilu vzorku, jeho nerovnostech. Za použití speciálních módů a sond lze získat informace o změnách fyzikálních vlastností jednotlivých částí povrchů. Lze charakterizovat například změny mechanických vlastností (moduly, adheze, třecí síly), vodi-

vostní změny, magnetické, atd. Velkou výhodou této techniky je, že umožňuje skenování vzorků bez jejich předešlé úpravy a to v libovolném prostředí (vzduchu, plynu, vakuu, kapalině). Princip této metody je založen na zkoumání silových interakcí mezi sondou a povrchem vzorku. Informaci o změně interakce sondy s povrchem nám poskytuje odražený laserový paprsek [55]. Tento paprsek je odražen na detektor od ramínka, na němž je umístěna sonda, viz. obrázek 27. Pro účely této diplomové práce byly použité vzorky měřeny pomocí mikroskopie atomárních sil Dimension ICON od firmy Bruker, viz. obrázek 28.



Obr. 11 – Princip mikroskopie atomárních sil [55]



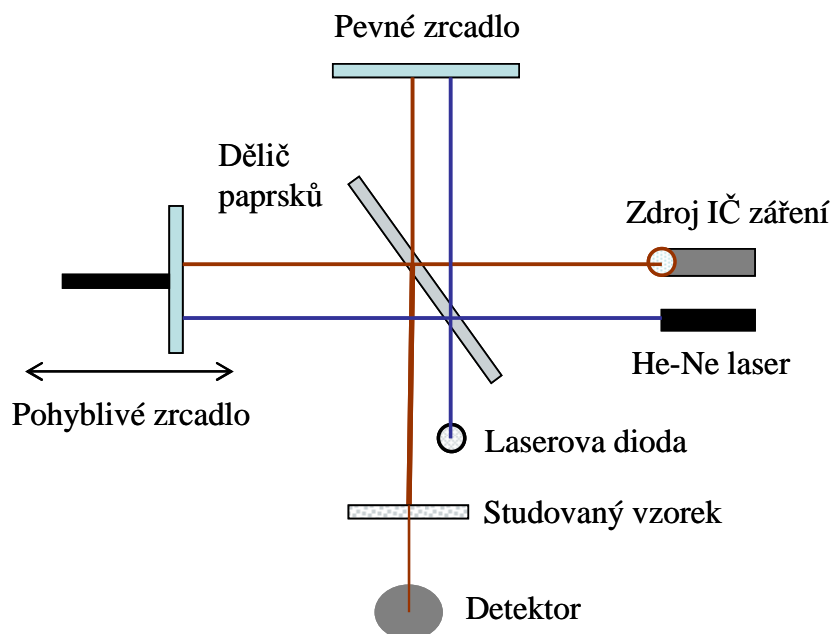
Obr. 12 – Použitý mikroskop atomárních sil Dimension ICON od firmy Bruker[56]

Nastavené parametry měření – skenování byly:

Měřicí prostředí:	vzduch
Použitý mód měření:	pokleповý (Tapping)
Použitá sonda:	model RTESP do firmy Bruker ($k = 40 \text{ N/m}$)
Zobrazovaná plocha:	$10 \times 10 \mu\text{m}$
Rychlost skenování:	0,3 Hz
Zobrazovaná plocha:	512 x 512 pixelů

4.4 Charakterizace vzorků PMMA metodou FTIR

Poslední používanou kontrolní metodikou byly infračervená spektroskopie a to metodika ATR. V principu tato metodika funguje na základě absorpce infračerveného záření, při jehož průchodu charakterizovaným vzorkem dochází ke změnám dipólových momentů molekul, změně rotačně vibračních energetických stavů [57]. Obrázek 29 naznačuje princip této metodiky. V rámci této práce bylo použito zařízení od firmy Nicolet a to typ iS5, metoda ATR.



Obr. 13 – Princip FTIR spektrometru [58].

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V souladu s hlavním cílem diplomové práce byla testována efektivnost různých přístupů a postupů čištění povrchů komerčně dostupných desek PMMA. Jak bylo uvedeno výše, byly testovány tři typy vzorků lišící se výrobcem, způsobem výroby a typem použité ochranné folie. V následujícím textu budou nejdříve popsána různé přístupy čištění povrchu PMMA a následně na základě experimentálních poznatků budou podrobněji diskutovány povrchové změny, ke kterým došlo v průběhu několika stupňového čištění daných typů vzorků.

5.1 Porovnání reprodukovatelnosti měření kontaktních úhlů smáčení nečištěných vzorků

V prvním experimentu v rámci této práce byla testována reprodukovatelnosti výsledků měření kontaktních úhlů smáčení pro opakovaně připravené vzorky studovaných typů PMMA. Z níže uvedených výsledků vyplynulo, že jednotlivé vzorky se liší jak velikostí kontaktního úhlu smáčení, tak nezanedbatelnou chybou měření, jak v rámci daného typu vzorku, tak v rámci opakovaně připravovaných vzorků.

Experiment 1: Měření kontaktního úhlu smáčení neočištěných vzorků polymeru
Data: viz. tabulka 1
Materiál: **PMMA – Altuglas**
Použitá kapalina: Voda
Popis vzorků: **Vzorek – 1:** První vzorek PMMA - Altuglas
Vzorek – 2: Druhý vzorek PMMA - Altuglas
Vzorek – 3: Třetí vzorek PMMA - Altuglas

Tabulka 1: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé nečištěné vzorky PMMA - Altuglas.

	Kontaktní úhel smáčení [°]		
	Vzorek -1	Vzorek - 2	Vzorek - 3
Průměr	88,3	86,4	88,0
Odchylka	2,0	1,5	2,8

Poznámka: Průměry a odchylky byly stanovovány z patnácti až dvaceti měření kontaktních úhlů smáčení na daném vzorku.

Experiment 2: Měření kontaktního úhlu smáčení neočištěných vzorků polymeru
 Data: viz. tabulka 2
 Materiál: **PMMA – Policam**
 Použitá kapalina: Voda
 Popis vzorků: **Vzorek – 1:** První vzorek PMMA - Policam
Vzorek – 2: Druhý vzorek PMMA - Policam
Vzorek – 3: Třetí vzorek PMMA - Policam

Tabulka 2: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé nečištěné vzorky PMMA - Policam.

	Kontaktní úhel smáčení [°]		
	Vzorek -1	Vzorek - 2	Vzorek - 3
Průměr	91,4	87,4	90,3
Odchylka	2,0	2,2	2,7

Experiment 3: Měření kontaktního úhlu smáčení neočištěných vzorků polymeru
 Data: viz. tabulka 3
 Materiál: **PMMA – litý**
 Použitá kapalina: Voda
 Popis vzorků: **Vzorek – 1:** První vzorek PMMA - litý
Vzorek – 2: Druhý vzorek PMMA - litý
Vzorek – 3: Třetí vzorek PMMA - litý

Tabulka 3: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé nečištěné vzorky PMMA - litý.

	Kontaktní úhel smáčení [°]		
	Vzorek -1	Vzorek - 2	Vzorek - 3
Průměr	73,1	66,8	67,0
Odchylka	1,2	3,2	2,7

Experiment 4: Měření kontaktního úhlu smáčení **krycích folií**
 Data: viz. tabulka 4

Materiál: **krycí folie pro PMMA – Altuglas, Policam, litý**
 Použitá kapalina: **Voda**
 Popis vzorků: **Vzorek – 1:** Krycí folie pro PMMA-Altuglas
Vzorek – 2: Krycí folie pro PMMA-Policam
Vzorek – 3: Krycí folie pro PMMA-litý

Tabulka 4: Výsledky měření kontaktních úhlů pro adhezivní strany jednotlivých krycích folií použitých vzorku PMMA.

	Kontaktní úhel smáčení [°]		
	Vzorek -1	Vzorek - 2	Vzorek - 3
Průměr	106,4	100,4	105,7
Odchylka	3,2	1,0	2,5

Z porovnání výsledků v tabulkách 1 až 3 s daty v tabulce 4 vzorky krycích folií plyne, jasně ukazuje jak moc se vzorky PMMA liší od použitých krycích folií. Srovnáme-li tento rozdíl se všemi níže uvedenými výsledky, můžeme konstatovat, že velký rozptyl v hodnotách měřených kontaktních úhlů smáčení je dán zbytky adheziv z krycích folií.

5.2 Porovnání vlivu složení čisticí lázně na změnu kontaktního úhlu smáčení

Z níže uvedených výsledků vyplynulo, že nejlépe co se týká složení čisticího prostředků dopal roztok denaturovaného lihu, alespoň co se týká průměrné hodnoty kontaktního úhlu, viz. tabulka 5. Z tohoto důvodu byl tento roztok používán ve většině závěrečných experimentů a pro úpravu charakterizovaných vzorků pomocí SEM, AFM a FTIR.

Experiment 5: Porovnání účinku rozdílných čisticích roztoků na změnu kontaktního úhlu smáčení.
 Data: viz. tabulka 5
 Materiál: **PMMA – Altuglas**
 Roztok pro čištění: viz. popis vzorků
 Proces čištění: v kádince v ultrazvukové lázni
 Doba čištění: **30 minut**

Popis vzorků: **Vzorek – 1:** 40 obj.% vodný roztok p.a ethanolu
Vzorek – 2: 40 obj.% vodný roztok p.a. isopropylalkoholu
Vzorek – 3: 40 obj.% vodný roztok denaturovaného ethanolu
Vzorek – 4: 10 obj.% vodný roztok p.a. hydroxidu sodného
Vzorek – 5: 10 obj.% vodný roztok p.a. peroxidu vodíku
Vzorek – 6: technický benzín

Tabulka 5: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Altuglas za použití rozdílných čistících roztoků.

	Kontaktní úhel smáčení [°]					
	Vzorek -1	Vzorek - 2	Vzorek - 3	Vzorek - 4	Vzorek - 5	Vzorek - 6
Průměr	77,0	76,9	69,4	88,4	84,2	78,7
Odchylka	1,3	1,4	1,2	0,9	1,7	1,2

5.3 Porovnání vlivu času čištění na změnu kontaktního úhlu smáčení

V předešlé podkapitole bylo deklarováno, že nejvýhodněji pro čištění PMMA od zbytků adheziv se její roztok denaturovaného lihu. Na níže uvedených výsledcích je uveden vliv doby čištění, oplachování na třepacím stroji. Z výsledků uvedených v tabulce 6 plyne, že v čase 30 minut klesla hodnota kontaktního úhlu na nejnižší úroveň, nicméně s další dobou čištění opět vzrostla. Tento výsledek ukazuje na nedokonalost, nereprodukovatelnost neoptimalněji se zdajícího procesu čištění.

Experiment 6: Porovnání vlivu času čištění na změnu kontaktního úhlu smáčení
Data: viz. tabulka 6
Materiál: **PMMA – Altuglas**
Roztok pro čištění: 40 obj.% vodný roztok denaturovaného ethanolu
Proces čištění: v uzavřené sklenici s roztokem, na třepacím stroji
Doba čištění: viz. popis vzorků
Popis vzorků: **Vzorek – 1:** oplachování – třepání 5 minut
Vzorek – 2: oplachování – třepání 15 minut
Vzorek – 3: oplachování – třepání 30 minut
Vzorek – 4: oplachování – třepání 60 minut

Tabulka 6: Výsledky měření kontaktních úhlů pro oplachované vzorky PMMA – Altuglas na třepacím stroji po rozdílný čas v rozmezí 5 až 60 minut.

	Kontaktní úhel smáčení [°]			
	Vzorek - 1	Vzorek - 2	Vzorek - 3	Vzorek - 3
Průměr	89,6	78,6	70,6	73,2
Odchylka	2,0	2,0	1,4	1,3

5.4 Porovnání vlivu času čištění na změnu kontaktního úhlu smáčení

Tato podkapitola experimentální části práce je věnována vlivu koncentrace čistícího roztoku obsahujícího denaturovaný ethanol. Z výsledků uvedených v tabulce 7 plyne, že nejoptimálněji co do velikosti střední hodnoty kontaktního úhlu smáčení se jeví vodný roztok 40 obj.% denaturovaného etanolu.

Experiment 7: Čištění povrchu PMMA od reziduí adheziva pomocí různých objemových podílů denaturovaného lihu

Data: viz. tabulka 7

Materiál: **PMMA – Policam**

Roztok pro čištění: Vodný, s proměnlivými obj. % denaturovaného ethanolu

Proces čištění: v uzavřené sklenici s roztokem na třepacím stroji,

Doba čištění: 30 minut

Popis vzorků: **Vzorek – 1:** čištění v lázni s 10 obj. % denaturovaného ethanolu

Vzorek- 2: čištění v lázni s 25 obj. % denaturovaného ethanolu

Vzorek – 3: čištění v lázni s 40 obj. % denaturovaného ethanolu

Vzorek – 4: čištění v lázni s 55 obj. % denaturovaného ethanolu

Tabulka 7: Výsledky měření kontaktních úhlů pro oplachované vzorky PMMA – Policam na třepacím stroji po rozdílný objemový podíl denaturovaného ethanolu.

	Kontaktní úhel smáčení [°]			
	Vzorek - 1	Vzorek - 2	Vzorek - 3	Vzorek - 3
Průměr	90,2	74,4	70,6	73,2
Odchylka	1,8	2,4	1,4	2,2

5.5 Porovnání vlivu mechanického narušování povrchu vzorku při čištění na změnu kontaktního úhlu smáčení

Z níže uvedených výsledků vyplývá, že přidavek aditiva v podobě skleněných kuliček, ionexu či křemičitého písku nikterak nepřispívá ke zkvalitnění povrchu, sjednocení hodnot měřených kontaktních úhlů smáčení, či jejich poklesu na konstantní úroveň. Daleko významnější úlohu hraje typ a složení použitého čistícího roztoku.

Experiment 8: Čištění povrchu PMMA od reziduí adheziva v roztoku denaturovaného lihu třepáním a mechanickým narušováním pomocí přidaného média nebo bez něj.

Data: viz. tabulka 8

Materiál: **PMMA – Altuglas**

Roztok pro čištění: vodný s 40 hm. % denaturovaného lihu; médium-skleněné kuličky, ionex, bez média

Proces čištění: v uzavřené sklenici s roztokem, nebo s roztokem a médiem, na třepacím stroji

Doba čištění: **15 minut**

Popis vzorků: **Vzorek – 1:** roztok se skleněnými kuličkami

Vzorek – 2: roztok s ionexem

Vzorek – 3: čistý roztok

Tabulka 8: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Altuglas čištěné s přidavkem odíracího média, po dobu 15 minut.

	Kontaktní úhel smáčení [°]		
	Vzorek -1	Vzorek - 2	Vzorek - 3
Průměr	78,5	80,7	78,9
Odchylka	4,4	2,6	3,1

Experiment 9: Čistění povrchu PMMA od reziduí adheziva v roztoku denaturovaného lihu třepáním a mechanickým narušováním pomocí přidaného média (kuliček, ionex, písek) nebo bez něj.

Data: viz. tabulka 9

Materiál: **PMMA – Altuglas**

Roztok pro čištění: vodný s 40 hm. % denaturovaného lihu; médium-skleněné kuličky, ionex, bez média

Proces čištění: v uzavřené sklenici s roztokem, nebo s roztokem a médiem, na třepacím stroji

Doba čištění: **30 minut**

Popis vzorků: **Vzorek – 1:** roztok se skleněnými kuličkami
Vzorek – 2: roztok s ionexem
Vzorek – 3: čistý roztok

Tabulka 9: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Altuglas čištěné s přídavkem odíracího média po dobu 30 minut.

	Kontaktní úhel smáčení [°]		
	Vzorek -1	Vzorek - 2	Vzorek - 3
Průměr	80,3	81,1	77,5
Odchylka	1,8	1,1	1,7

Experiment 10: Čistění povrchu PMMA od reziduí adheziva v roztoku isopropylalkoholu třepáním a mechanickým narušováním pomocí přidaného média nebo jen v roztoku.

Data: viz. tabulka 10

Materiál: **PMMA – Policam**

Roztok pro čištění: vodný s **20 hm. % isopropylalkoholu**; médium-skleněné kuličky, ionex, křemičitý písek, bez média

Proces čištění: v uzavřené sklenici s roztokem, nebo s roztokem a médiem, na třepacím stroji

Doba čištění: **30 minut**

Popis vzorků: **Vzorek – 1:** roztok se skleněnými kuličkami

Vzorek – 2: roztok s ionexem

Vzorek – 3: roztok s křemičitým pískem

Vzorek – 4: roztok bez média

Tabulka 10: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Policam čištěné s přidavkem odíracího média po dobu 30 minut v roztoku isopropylalkoholu.

	Kontaktní úhel smáčení [°]			
	Vzorek -1	Vzorek - 2	Vzorek - 3	Vzorek - 4
Průměr	83,6	80,3	79,0	71,1
Odchylka	1,6	1,7	1,0	3,4

5.6 Porovnání výsledků změn kontaktních úhlů smáčení vzorků čištěných v ultrazvukové lázni

Ve výše uvedených podkapitolách byly srovnávány vlivy různých procesních parametrů čištění na změnu kontaktních úhlu smáčení vzorků PMMA. Byly rozebírány dvě metodiky, oplachování na třepacím stroji a v ultrazvukové lázni. V této části se zaměříme na druhou metodiku a to ultrazvukovou lázeň z pohledu srovnání čistého a denaturovaného lihu, isopropyl alkoholu. Z výsledků uvedených v tabulce 11 opět plyne, že efektivněji se pro čištění povrchu PMMA je roztok denaturovaného lihu. Zajímavé výsledky z hlediska střední hodnoty kontaktního úhlu smáčení a chyby měření toto proměnné se jeví proces čištění pomocí vodného roztoku 40 obj. % isopropylalkoholu, viz tabulka 12.

Experiment 11: Čištění povrchu PMMA od reziduí adheziva pomocí čistého ethanolu a denaturovaného ethanolu v ultrazvukové lázni

Data: viz. tabulka 11

Materiál: **PMMA – Policam**

Roztok pro čištění: viz. popis vzorků

Proces čištění: v kádince v ultrazvukové lázni

Doba čištění: **30 minut**

Popis vzorků: **Vzorek – 1:** vodný s 40 obj. % čistého ethanolu
Vzorek – 2: vodný s 40 obj. % denaturovaného ethanolu

Tabulka 11: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Policam pomocí ultrazvuku a čistého nebo denaturovaného ethanolu

	Kontaktní úhel smáčení [°]		
	Vzorek -1	Vzorek - 2	
Průměr	78,2	74,3	
Odchylka	3,5	0,9	

Experiment 12: Čistění povrchu PMMA od reziduí adheziva pomocí isopropylalkoholu v ultrazvukové lázni

Data: viz. tabulka 12

Materiál: **PMMA – Policam**

Roztok pro čištění: vodný 40 obj.% isopropylalkoholu p.a.

Proces čištění: v kádince v ultrazvukové lázni

Doba čištění: **30 minut**

Popis vzorků: **Vzorek – 1:** první vzorek PMMA - Policam

Vzorek – 2: druhý vzorek PMMA - Policam

Tabulka 11: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Policam pomocí ultrazvuku a čistého nebo denaturovaného ethanolu

	Kontaktní úhel smáčení [°]		
	Vzorek -1	Vzorek - 2	
Průměr	69,6	71,5	
Odchylka	1,4	1,6	

Na základě výše uvedených experimentů věnovaných výběru nejvhodnější čistícího roztoku, způsobu čištění, času, koncentrace bylo zjištěno, že je velmi problematické dosáhnout ustálené hodnoty kontaktního úhlu smáčení s malou chybou stanovení, podobně jak je popisováno v literatuře, viz. obrázek 30 [59]. Z dalších bezpočetných experimentů vyplynulo, že nejlepším způsobem, jak připravit vysoce čistý povrchu PMMA je kombinovaný proces čištění, sestávající se z otírání pomocí roztoku denaturovaného lihu, mechanického odírání a slinování povrchu PMMA, jak je podrobněji rozebráno v následujících podkapitolách experimentální části práce.

Surface Energy Data for PMMA: Poly(methylmethacrylate), CAS # 9011-14-7			
Source ^(a)	Mst. Type ^(a)	Data ^(a)	Comments ^(a)
Jarvis, 1964 ⁽¹³⁾	Critical ST	$\gamma_c = 39 \text{ mJ/m}^2$; 25°C	Various test liquids.
Lee, 1968 ⁽¹²⁾	Critical ST	$\gamma_c = 38 \text{ mJ/m}^2$; no temp cited	Test liquids: water, glycerol, formamide, alcohols, and long-chain polyglycols.
Dann, 1970 ⁽⁴⁾	Critical ST	$\gamma_c = 30.5 \text{ mJ/m}^2$; 25°C	Ethylene glycol/2-ethoxyethanol mixes, based on advancing contact angles.
Dann, 1970 ⁽⁴⁾	Critical ST	$\gamma_c = 39 \text{ mJ/m}^2$; 25°C	Ethylene glycol/2-ethoxyethanol mixes, based on retreating contact angles.
Dann, 1970 ⁽⁴⁾	Critical ST	$\gamma_c = 31.5 \text{ mJ/m}^2$; 25°C	Polyglycol blends, based on advancing contact angles.
Dann, 1970 ⁽⁴⁾	Critical ST	$\gamma_c = 37 \text{ mJ/m}^2$; 25°C	Polyglycol blends, based on retreating contact angles.
Dann, 1970 ⁽⁴⁾	Critical ST	$\gamma_c = 30 \text{ mJ/m}^2$; 25°C	Formamide/2-ethoxyethanol mixes, based on advancing contact angles.
Dann, 1970 ⁽⁴⁾	Critical ST	$\gamma_c = 41 \text{ mJ/m}^2$; 25°C	Formamide/2-ethoxyethanol mixes, based on retreating contact angles.
Dann, 1970 ⁽⁴⁾	Critical ST	$\gamma_c = 45 \text{ mJ/m}^2$; 25°C	Per ASTM D-2578, using formamide/2-ethoxyethanol mixes.
Jarvis, 1964 ⁽¹³⁾	Contact angle	$\theta_W^A = 94^\circ$; 25°C, 15-30% RH	Polymer surface prepared by solvent evaporation.
Jarvis, 1964 ⁽¹³⁾	Contact angle	$\theta_W^A = 80^\circ$; 25°C, 15-30% RH	Smooth surface prepared by pressing polymer powder against stainless steel at 150°C.
Dann, 1970 ⁽⁴⁾	Contact angle	$\theta_W^A = 74^\circ$; 25°C	Sessile drop method; surface cleaned with detergent and rinsed with distilled water.
Wu, 1971 ⁽²⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 80^\circ$; 20°C	
Panzer, 1973 ⁽²⁵⁾	Contact angle	$\theta_W^A = 71^\circ$; no temp cited	
Omeryl, 1980 ⁽²⁶⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 73^\circ$; no temp cited	
Winters, 1985 ⁽¹⁴⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 73^\circ$; no temp cited	
Janczuk, 1989 ⁽¹⁰⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 73.8^\circ$; 20°C	Unspecified cleaning method (per Good); ultrasonically rinsed with distilled water.
van Oss, 1990 ⁽²⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 60^\circ$; 20°C	
van Oss, 1990 ⁽²⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 72^\circ$; 20°C	
Jonsson, 1992 ⁽¹¹⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 62^\circ$; no temp cited	Cleaned by sonification in a 70/30 ethanol/water solution and rinsed with distilled water.
Van Oss, 1992 ⁽²²⁾	Contact angle	$\theta_W^A = 59.3^\circ$; no temp cited	
McNally, 1993 ⁽³⁾	Contact angle	$\theta_W^A = 75^\circ$, $\theta_W^R = 58^\circ$, $d\theta_W = 17^\circ$; 25°C	
Fukuzawa, 1994 ⁽¹²⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 71.3^\circ$; no temp cited	Contact angle measured after stabilizing for 15 secs.
Etzler, 2000 ⁽²³⁾	Contact angle	$\theta_W^A = 77.9^\circ$; 20°C	Measured by Wilhelmy plate method.
McCafferty, 2000 ⁽¹⁷⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 64.3^\circ$; no temp cited	Surface cleaned with light methanol wipe.
Della Volpe, 2002 ⁽¹⁴⁾	Contact angle	$\theta_W^A = 70.1^\circ$, $\theta_W^R = 50.3^\circ$, $d\theta_W = 19.8^\circ$; no temp cited	
Cho, 2005 ⁽²⁵⁾	Contact angle	$\theta_W^Y = 61^\circ$; no temp cited	Measured by sessile drop method.

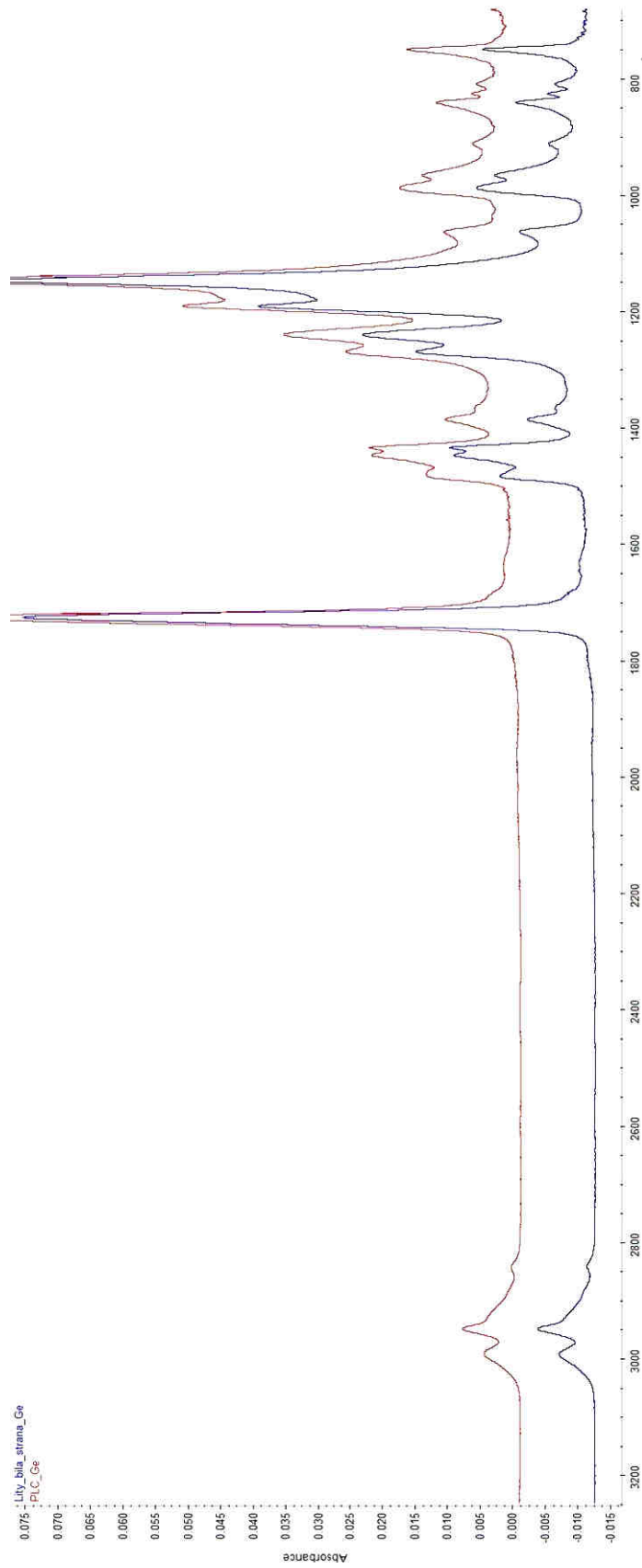
Obr. 14 – Srovnání v literatuře uváděných hodnot kontaktního úhlu smáčení pro PMMA [59]

5.7 Charakterizace porovnávaných vzorků PMMA a krycích folií pomocí FTIR - ATR

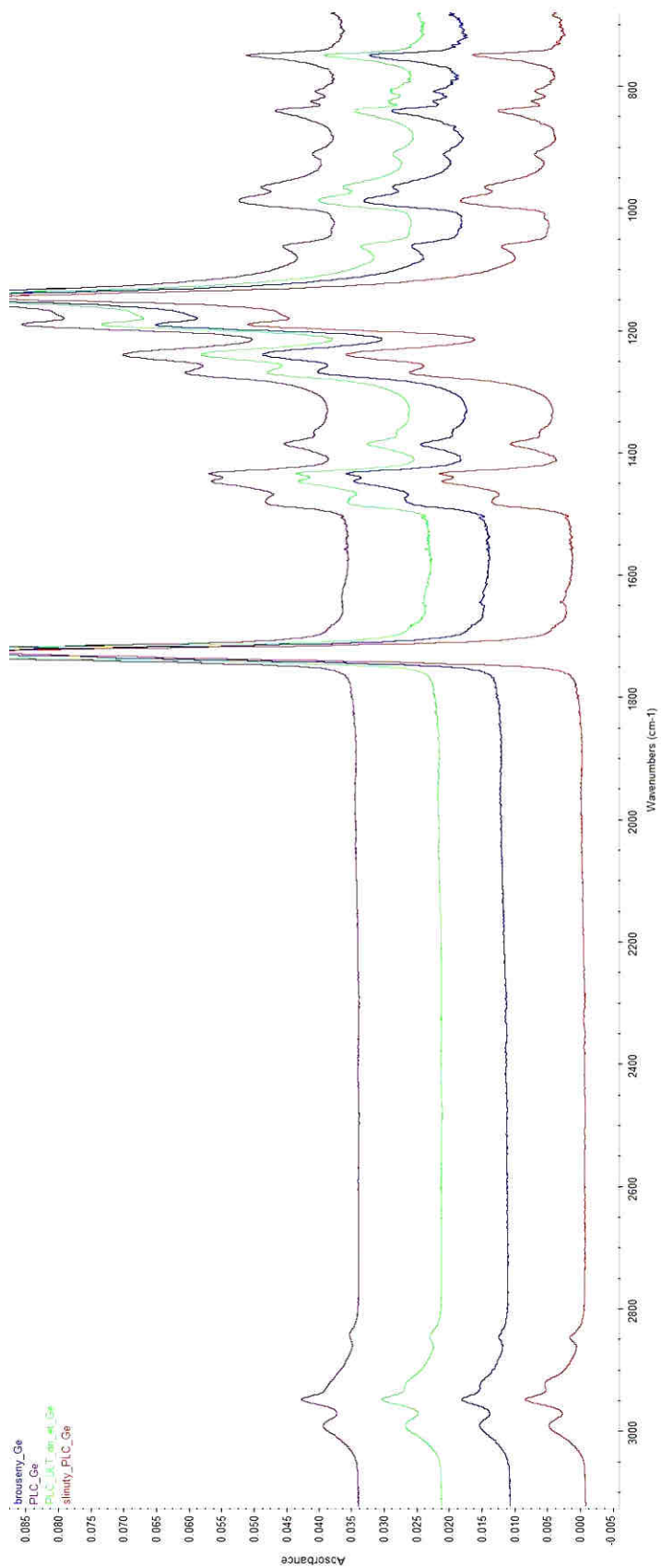
Metodika infračervené spektroskopie byla použita s cílem ověření deklarované podstaty zkoumaných vzorků. Výsledky z tohoto měření v podobě spekter jsou uvedeny na obrázcích 31 až 33. Tyto vyobrazené grafy spekter byly zpracovány v programu Omnic od firmy Nicolet.

Pomocí níže uvedených spekter bylo potvrzeno, že všechny porovnávané vzorky byly totožné, jednalo se o PMMA, viz. obrázek 31 a 32. Dále bylo zjištěno, že povrchové změny v čistotě porovnávaných vzorků nelze detekovat, viz. obrázek 32. Tato skutečnost není ničím překvapující, vzhledem hloubce materiálů v řádech mikrometrů, ze které je sbírána informace o změně uspořádání chemických vazeb a jejich stavů. Nicméně minimálně v jednom ohledu bylo toto srovnání užitečné. Bylo potvrzeno, že na površích porovnávaných vzorků PMMA neulpívají významné zbytky adheziv z krycích folií. Z toho plyne, že na povrchu vzorků ulpívá velmi tenká vrstva adheziva, jak plyne z výsledků AFM, uvedených níže.

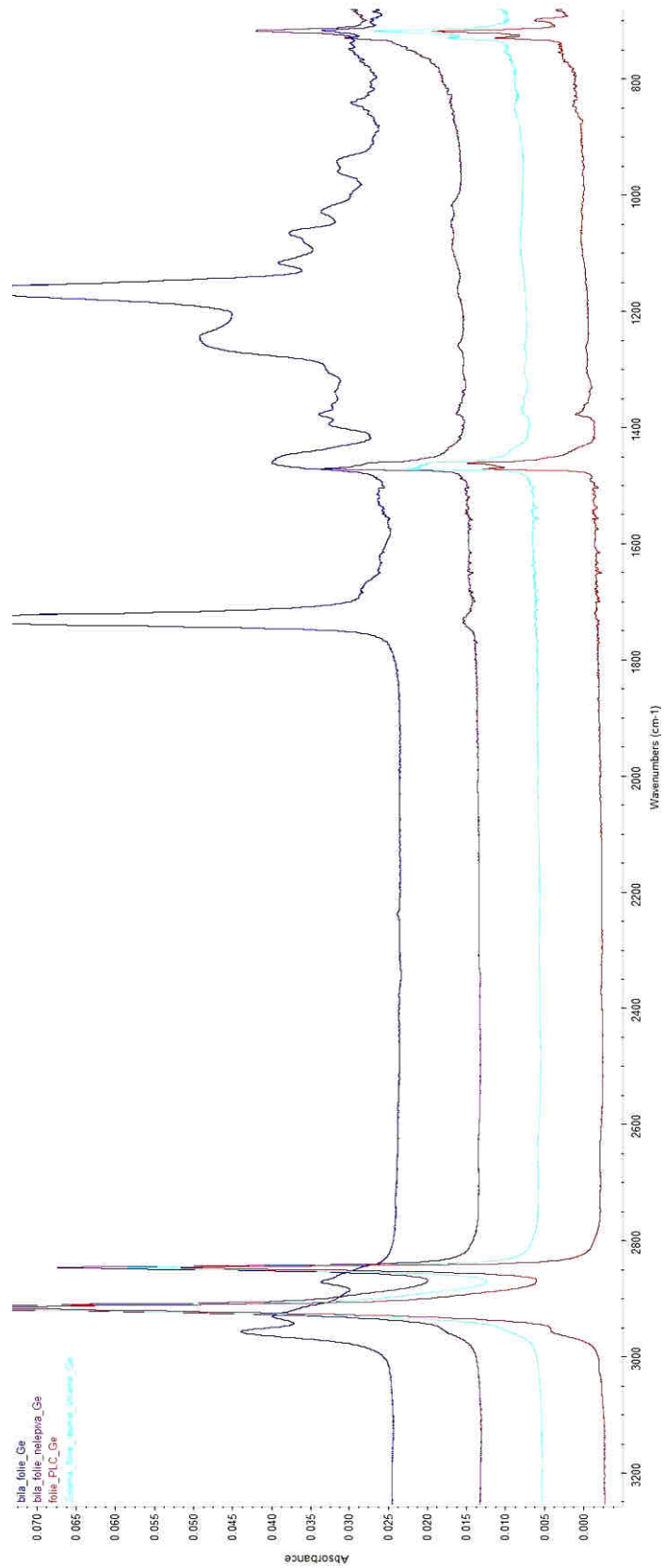
Dále byly pro srovnání porovnávány jednotlivé krycí folie, kterými byly zkoumané vzorky opatřeny, viz. obrázek 33. Z porovnání těchto spekter navzájem a s knihovnamy bylo zjištěno, že ve všech případech je nosná (vnější část) ochranné folie tvořena polyethylenem. Co se týká detekce typu adheziva na povrchu těchto folií, tak ta byla možná pouze v případě bílé krycí folie použité pro ochranu litého vzorku PMMA. Z porovnání spektra, pro lepidlo stranu ochranné folie litého vzorku PMMA, s databází spekter bylo zjištěno ze povrch této folie je opatřen silnou vrstvou lepidla na bázi butyl akrylátu.



Obr. 15 – Srovnání extrudovaného a litého vzorku pomocí FTI-ATR. Litý vzorek PMMA (modře), extrudovaný – Policam (červeně).

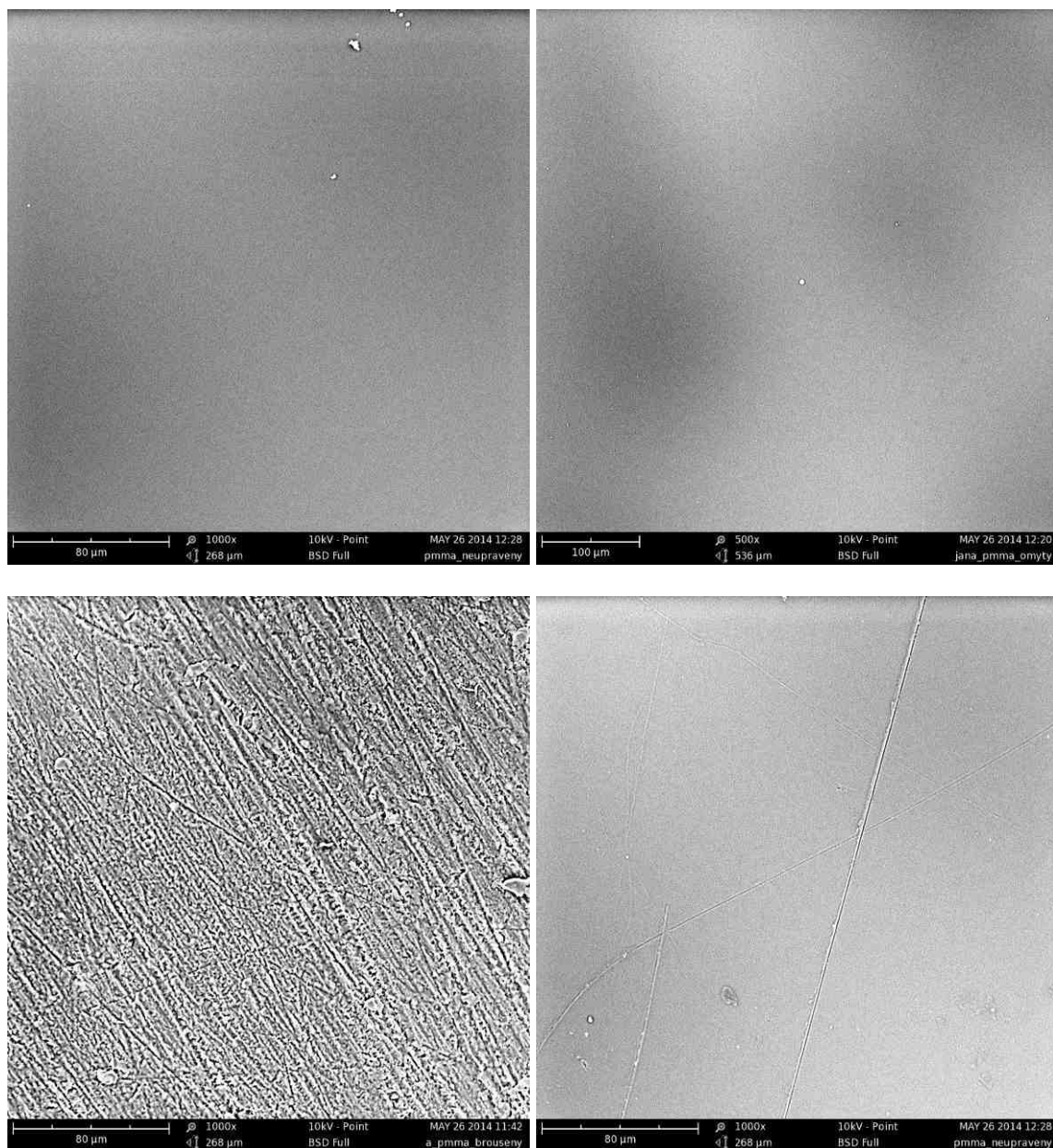


Obr. 16 – Porovnání kroků čištění PMMA - Policam na změnu FTIR-ATR spekter. Nečištěný (fialová), očištěný (zelená), broušený (modrá), slinutý (červená).



Obr. 17– Porovnání FTIR-ATR spekter jednotlivých krycích folií vzorků PMMA. Folie vzorku Policam (červená), Altuglas (světle modrá), litého – vnější strana (fi-
alová), litého - vnitřní strana (tmavě modrá).

5.8 SEM charakterizace povrchových změn čištěného vzorku PMMA



Obr. 18 – Srovnání povrchových změn na vzorku PMMA – Policam po jednotlivých krocích čištění, pomocí SEM. Nečištěný (vlevo nahoře), otíraný (vpravo nahoře), broušený (vlevo dole) a broušený- slinovaný (vpravo dole) povrch. Velikost obrázků 268 x268 μm.

Jedním ze zásadních faktorů, který determinuje hodnotu kontaktního úhlu smáčení je topografie povrchu [60]. Z tohoto důvodu, byly čištěné vzorky charakterizovány nejen pomocí kontaktních úhlů smáčení, ale pomocí skenovací elektronová mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Z porovnání, uvedeném na obr. 34 je možné vidět, že v rámci dostupného zařízení (Phenom G2 Pro), nelze na povrchu detekovat rezidua adheziv, nečištěný a čištěný vzorek PMMA – Policam vypadá totožně. Jediný rozdíl a smysl má srovnání broušeného povrchu s nečištěným, čištěným a slinovaným vzorkem. Nutno dodat, že všechny vzorky byly skenovány za srovnatelných podmínek bez předešlého povrchového pokovení, za sníženého vakua při urychlovacím napětí 10 keV.

5.9 AFM charakterizace povrchových změn čištěných vzorků PMMA

Podobně jak bylo naznačeno výše ve výsledcích z FTIR a SEM bude i v případě níže uváděných výsledků z AFM sledován následující postup úpravy a čištění povrchu PMMA.

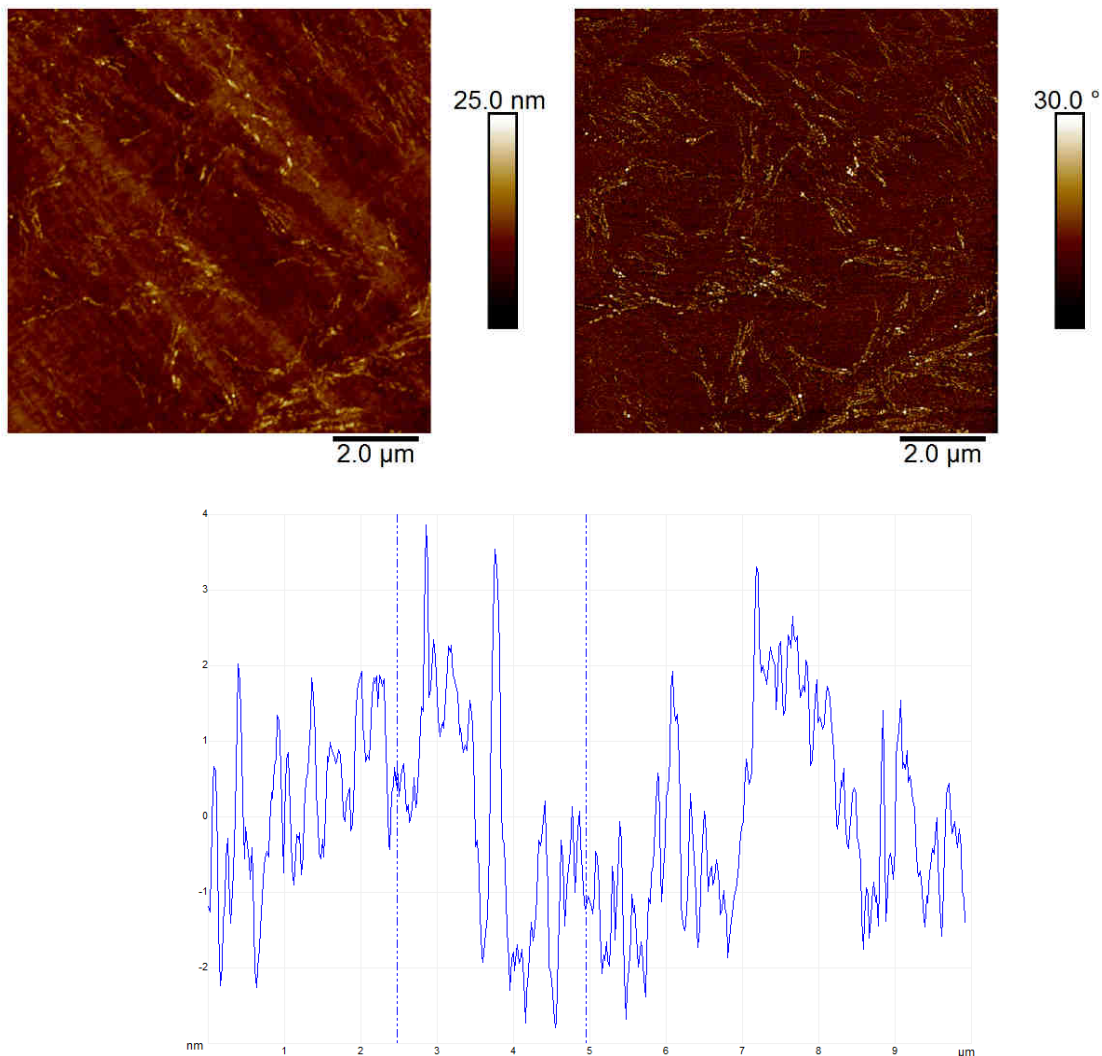
Vzorky od každého z typů srovnávaných materiálů - PMMA (Policam, Altuglas, litý):

- 1) **Nečištěný povrch** po odstranění krycí folie.
- 2) **Otíraný povrch** pomocí 40% roztoku denaturovaného lihu bezprašným ubrouskem pod dobu 20s.
- 3) **Broušený povrch** otíraného vzorku (viz. předešlý krok) pomocí brusného papíru pod vodou po dobu 20s.
- 4) **Slinovaný povrch** broušeného vzorku (viz. předešlý krok) po dobu 20s.

Výsledky z AFM jsou členěny podle typu vzorku. Pro každý krok úpravy jsou srovnávány následující informace: 2D výškové změny na vzorku, pohled na fázový kontrast, profilový řez ze středu vyobrazené oblasti daného vzorku, výsledky analýz povrchových drsností a zjištěné kontaktních úhlů smáčení pro vodu. V závěrečné části každé z níže uvedené podkapitoly jsou souhrnně znázorněny změny povrchové topografie pomocí 3D modelů povrchu.

5.9.1 AFM charakterizace úpravy vzorku PMMA - Policam

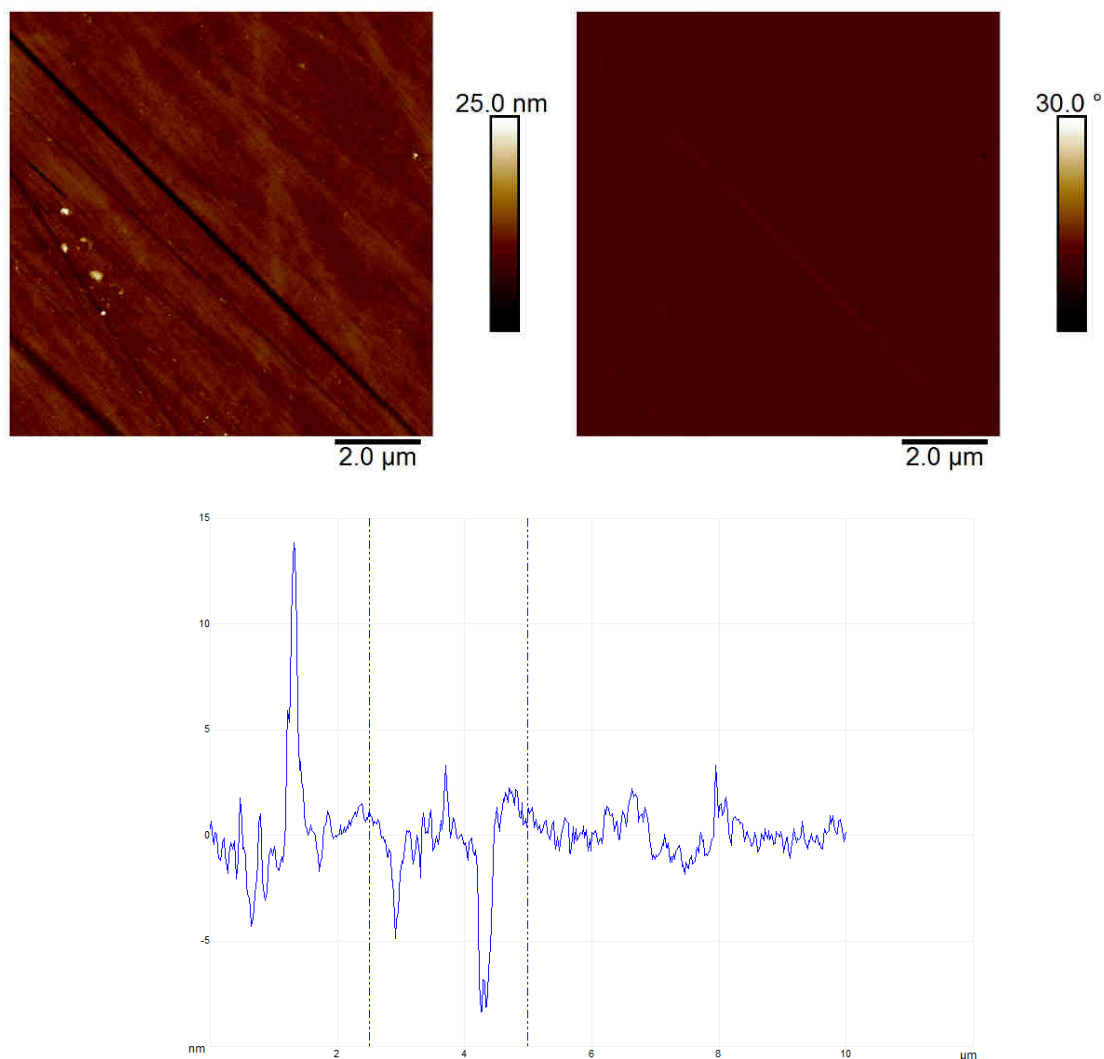
5.9.1.1 Neupravovaný vzorek PMMA - Policam



Kontaktní úhel smáčení vody	$(89,3 \pm 2,3)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	0,2	20943
Rq [nm]	1,7	3,3
Ra [nm]	1,3	2,3
Rmax [nm]	20,6	55,3

Obr. 19 – Srovnání povrchových změn na **nečištěném** vzorku **PMMA – Policam** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

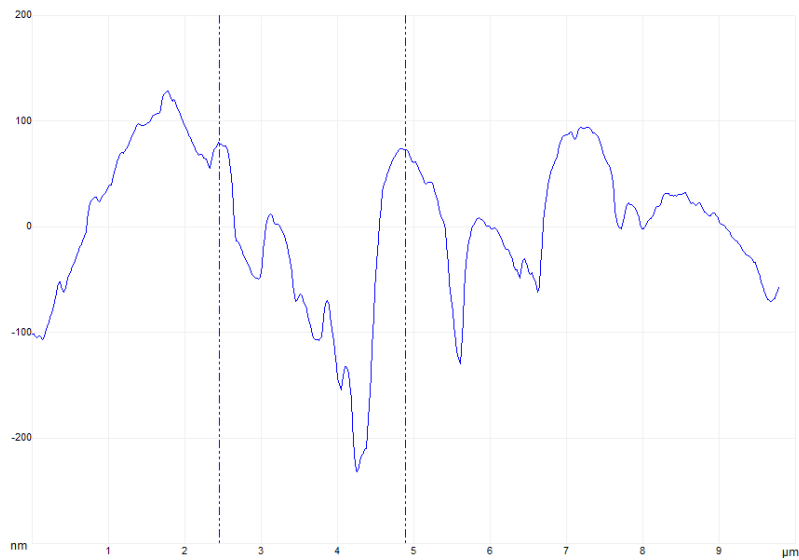
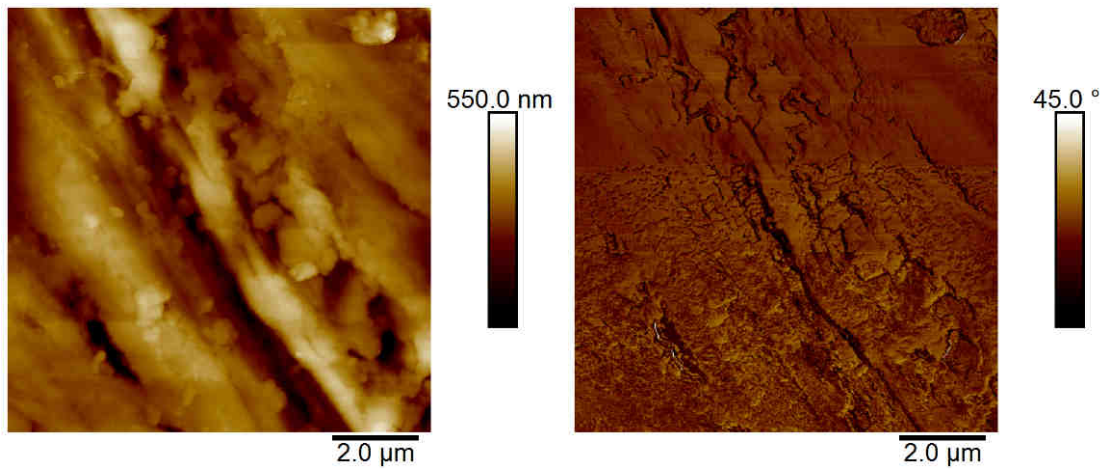
5.9.1.2 Otíraný vzorek PMMA – Policam



Kontaktní úhel smáčení vody	$(69,8 \pm 1,0)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	0,2	2926
Rq [nm]	1,5	0,5
Ra [nm]	1,0	0,3
Rmax [nm]	35,8	14,5

Obr. 20 – Srovnání povrchových změn na *otíraném* vzorku *PMMA – Policam* pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

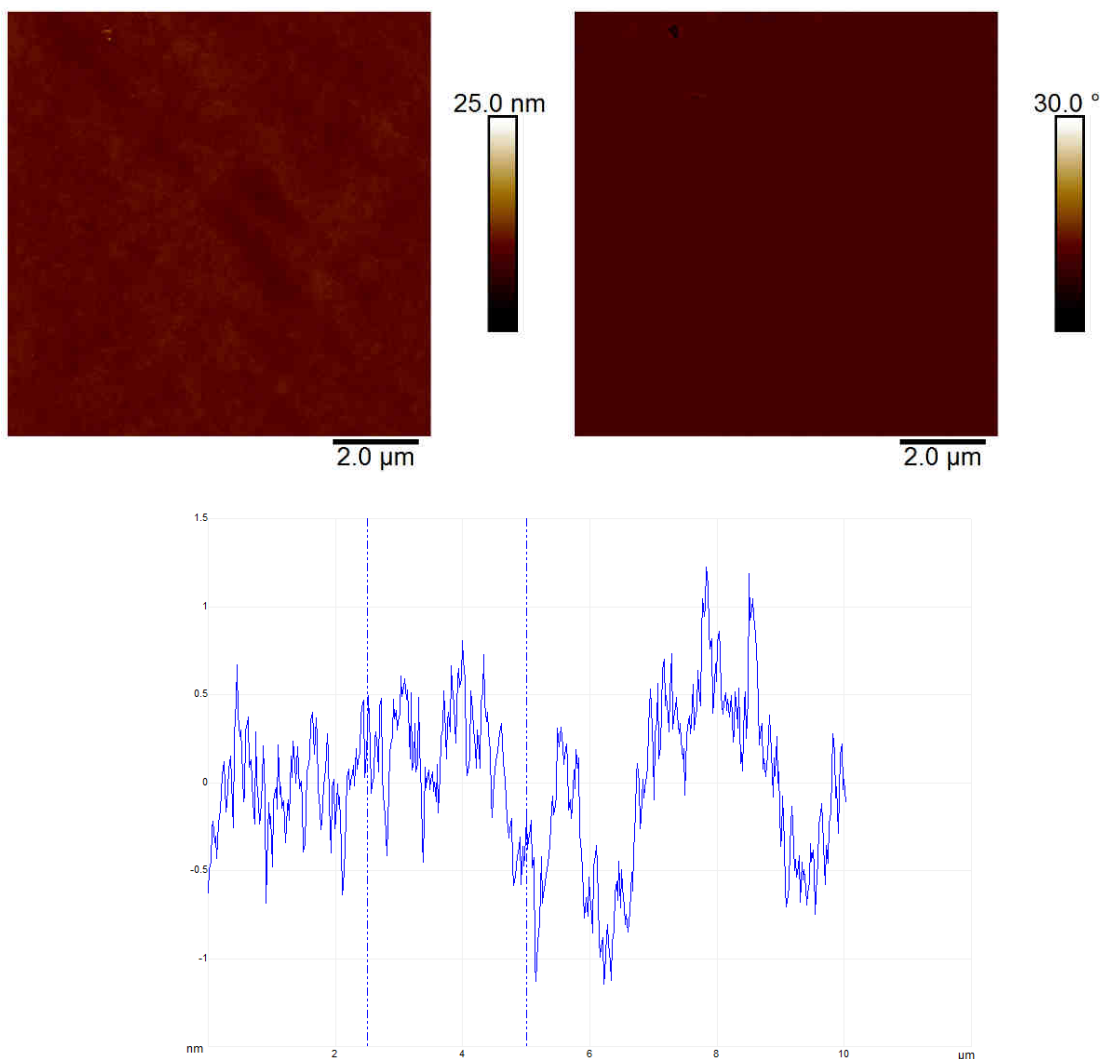
5.9.1.3 Broušený vzorek PMMA - Policam



Kontaktní úhel smáčení vody	$(76,7 \pm 2,5)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	8,0	17628
Rq [nm]	71,4	4,4
Ra [nm]	53,5	2,9
Rmax [nm]	680	76,8

Obr. 21– Srovnání povrchových změn na **broušeném** vzorku **PMMA – Policam** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

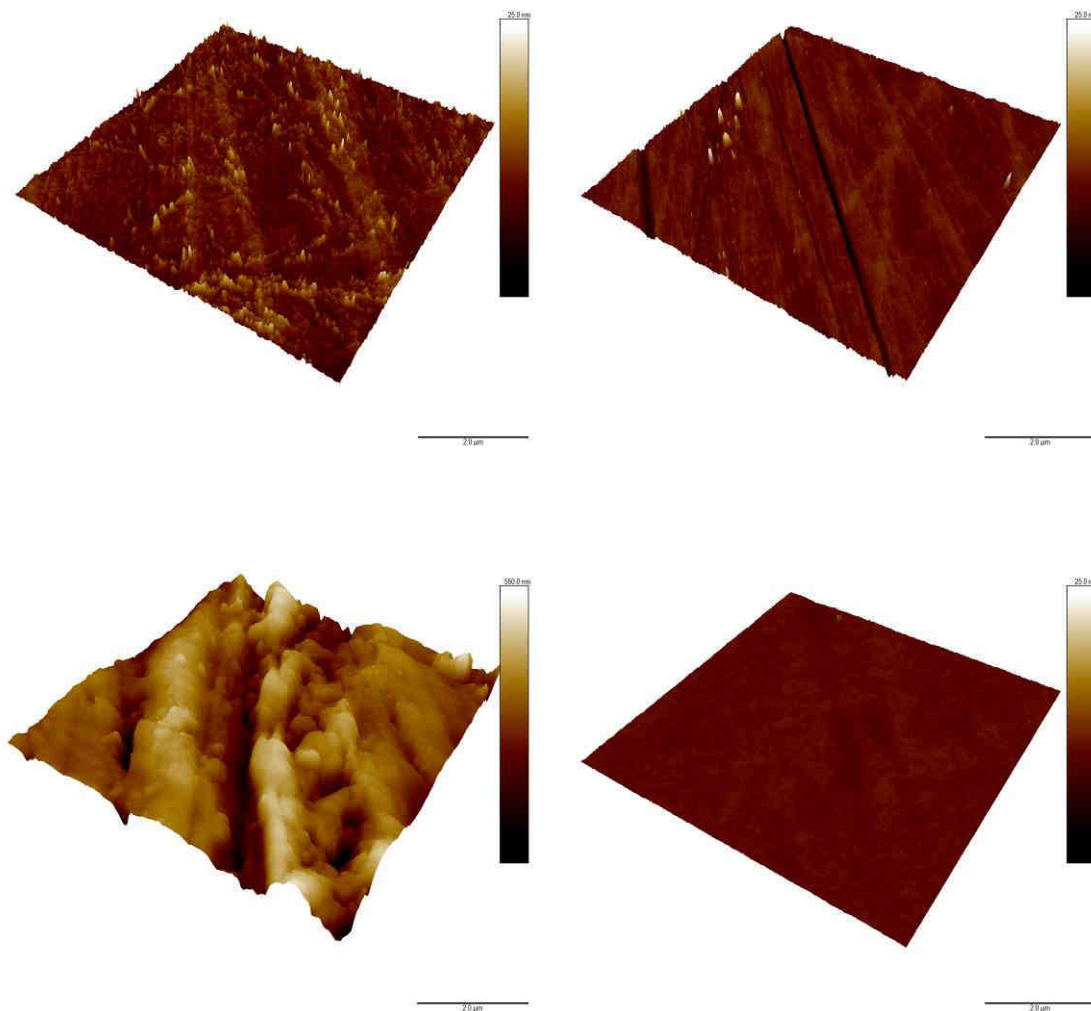
5.9.1.4 Slinovaný vzorek PMMA – Policam



Kontaktní úhel smáčení vody	$(70,6 \pm 0,2)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	0,1	1560
Rq [nm]	0,4	0,3
Ra [nm]	0,3	0,2
Rmax [nm]	9,7	20,4

Obr. 22– Srovnání povrchových změn na *slinovaném* vzorku **PMMA – Policam** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

5.9.1.5 Souhrnné porovnání vzorků PMMA – Policam

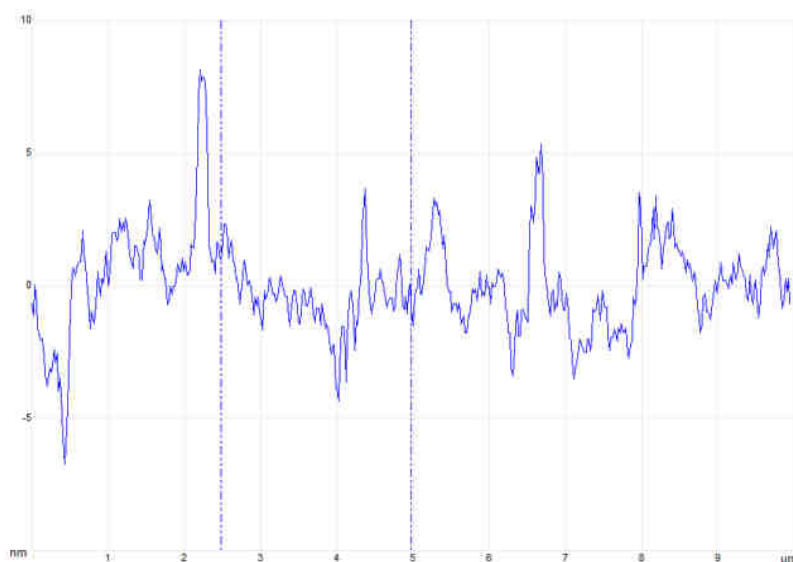
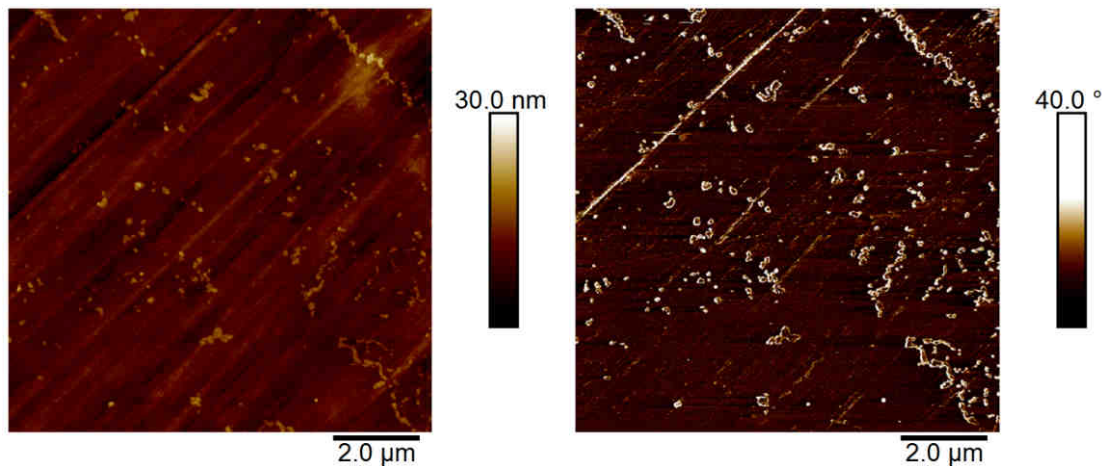


Obr. 23 – 3D srovnání změn povrchu na **nečištěném** (nahore vlevo), **otíraném** (nahore vpravo), **broušeném** (dole vlevo) a **slinovaném** (dole vpravo) vzorku **PMMA – Policam**, pomocí AFM. Velikost vyobrazených oblastí 10x10 μm, výškové měřítko 25 nm vyjma broušeného vzorku kde je 550 nm.

Ze souhrnného srovnání na Obr. 39, respektive porovnání výsledků na obrázcích 35 až 38 plyne, jak je se v jednotlivých krocích čištění mění povrchová topografie a fázový kontrast. Změny ve fázi jsou dány postupným odstraňováním zbytků lepidla z povrchu, což potvrzují výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení. Z výsledků vyplynulo, že nejčistšího, nejhomogennějšího povrchu lze docílit kumulací více čistících procedur a závěrečným slinutím povrchu vzorku.

5.9.2 AFM charakterizace úpravy vzorku PMMA - Altuglas

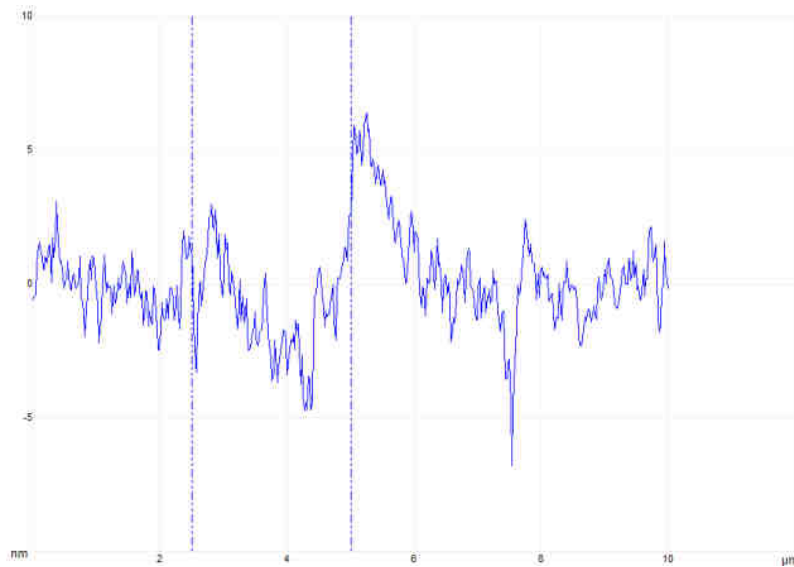
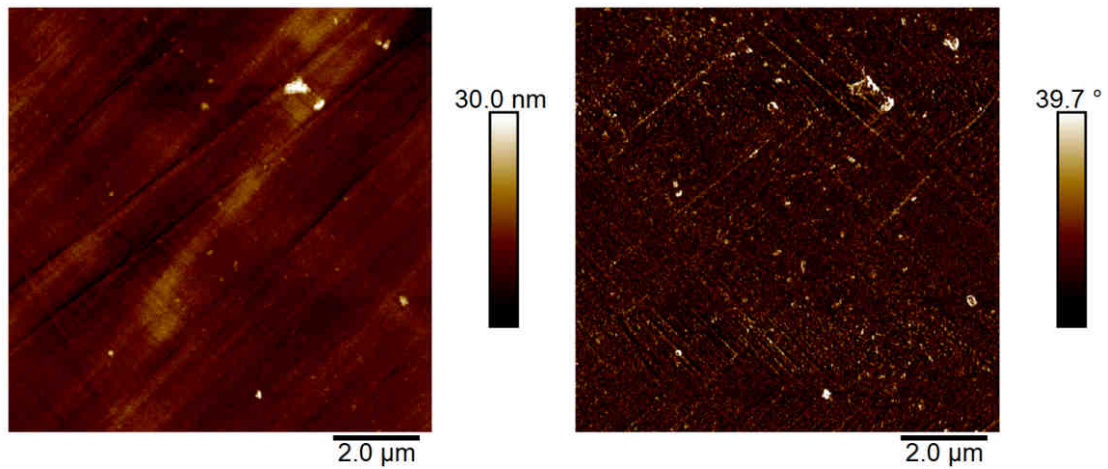
5.9.2.1 Neupravovaný vzorek PMMA - Altuglas



Kontaktní úhel smáčení vody	$(77,0 \pm 2,6)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	0,3	2,5
Rq [nm]	2,1	3,8
Ra [nm]	1,5	2,2
Rmax [nm]	26,9	81,5

Obr. 24 – Srovnání povrchových změn na *nečistěném* vzorku **PMMA – Altuglas** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

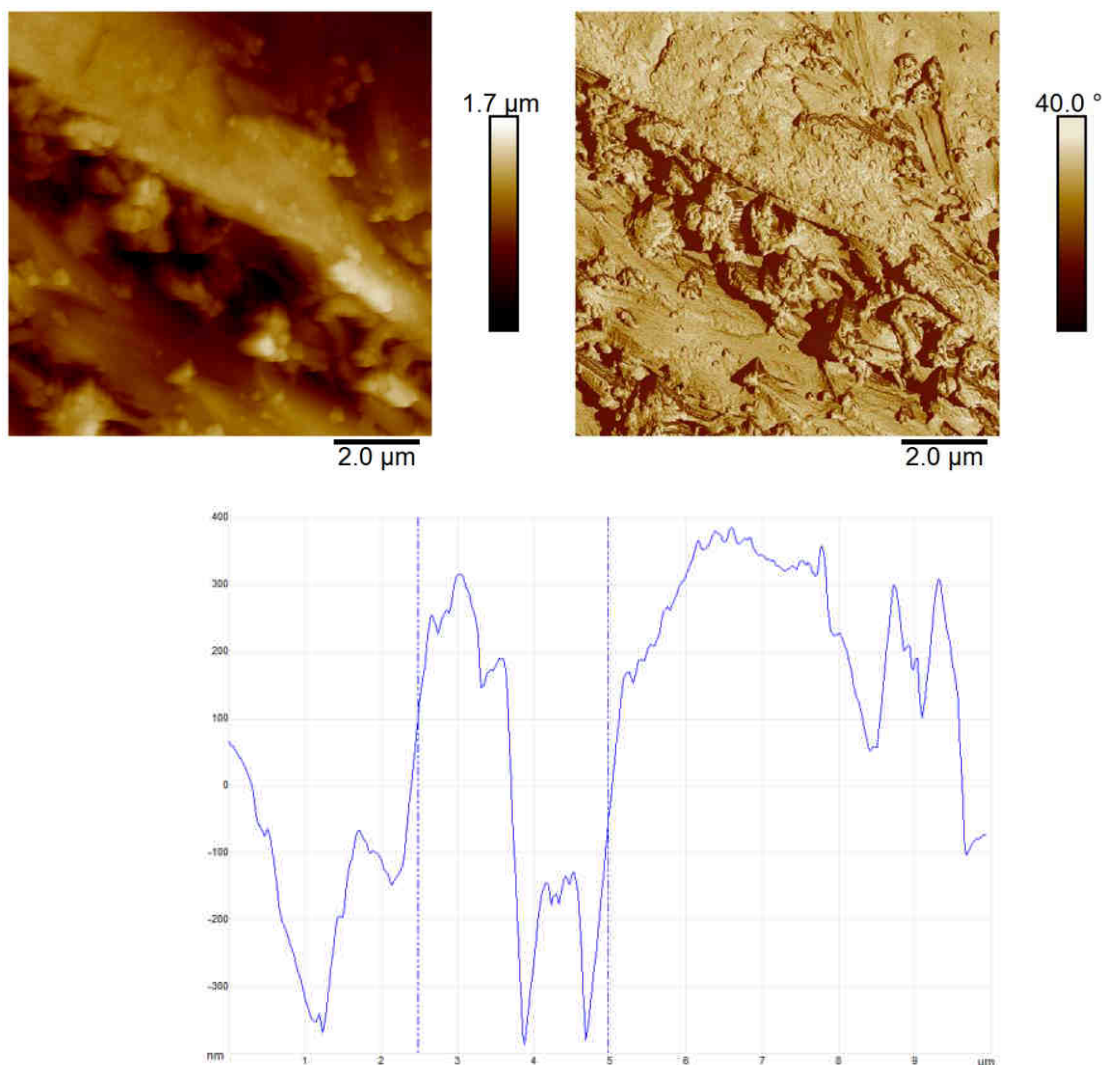
5.9.2.2 Otíraný vzorek PMMA – Altuglas



Kontaktní úhel smáčení vody	$(76,9 \pm 1,1)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	0,3	10,6
Rq [nm]	2,4	6,4
Ra [nm]	1,8	4,8
Rmax [nm]	35,4	91,3

Obr. 25 – Srovnání povrchových změn na **otíraném** vzorku **PMMA – Altuglas** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

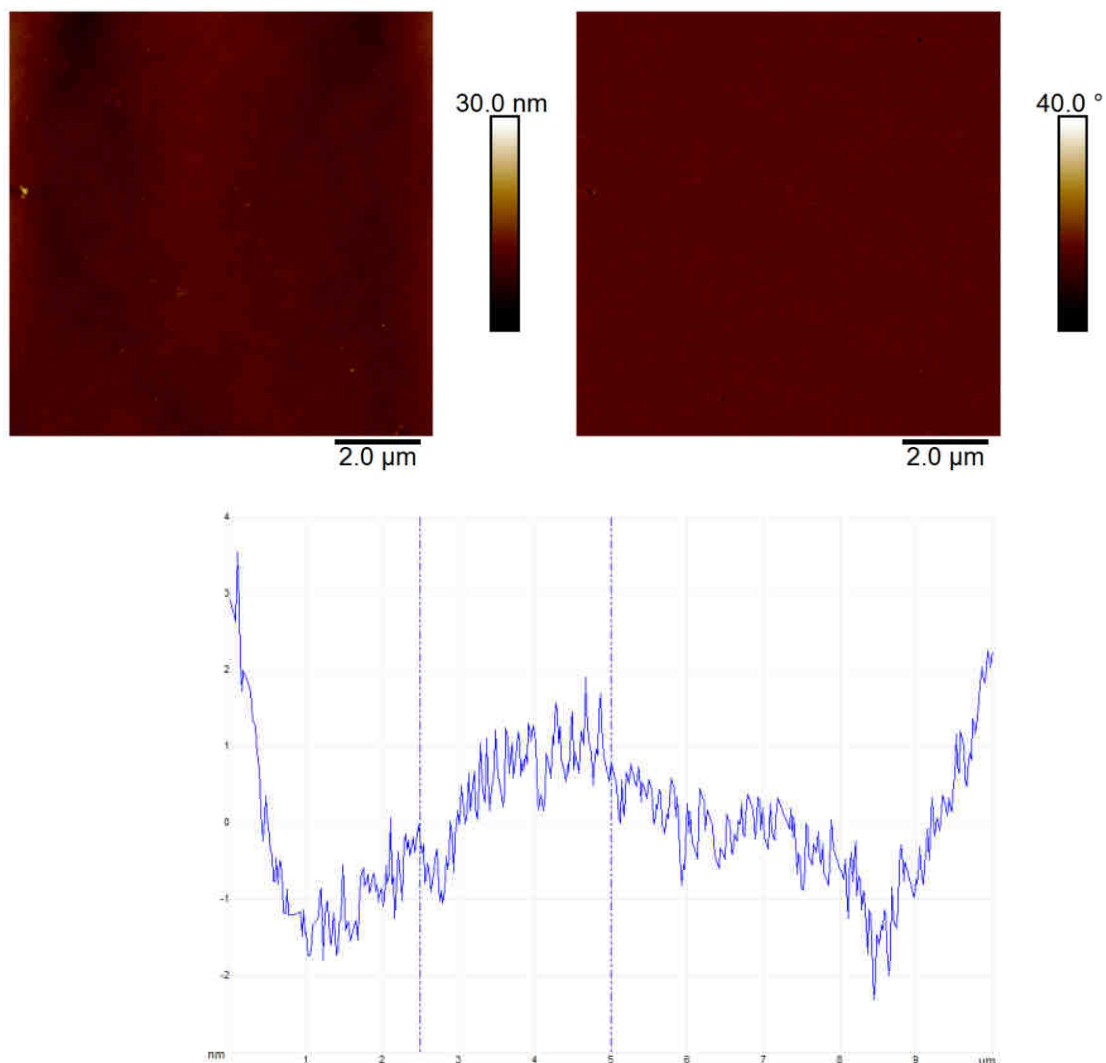
5.9.2.3 Broušený vzorek PMMA - Altuglas



Kontaktní úhel smáčení vody	$(76,2 \pm 1,4)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	35	3,9
Rq [nm]	257	6,2
Ra [nm]	215	5,1
Rmax [nm]	1503	93,5

Obr. 26 – Srovnání povrchových změn na **broušeném** vzorku **PMMA – Altuglas** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

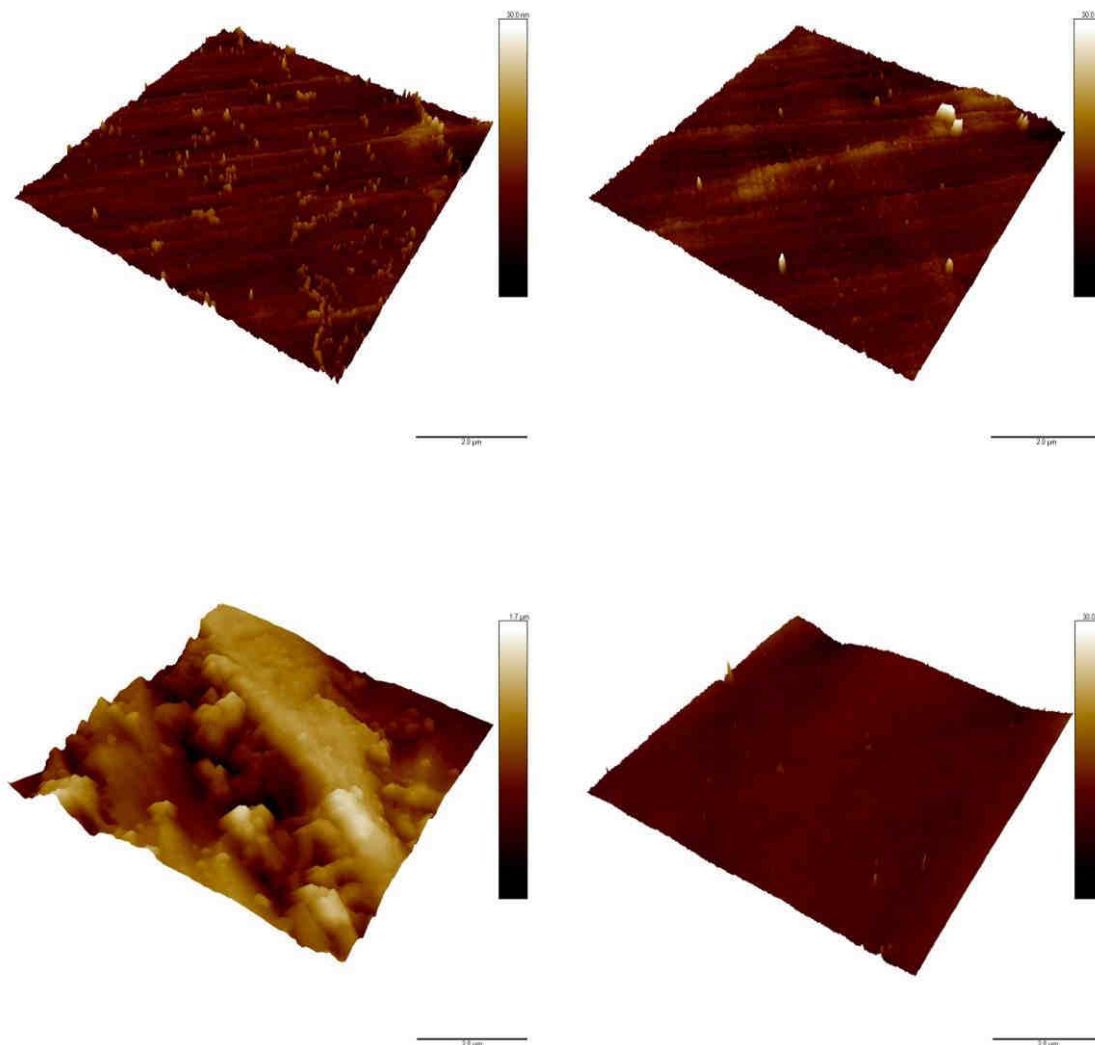
5.9.2.4 Slinovaný vzorek PMMA – Altuglas



Kontaktní úhel smáčení vody	$(71,5 \pm 1,1)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	0,1	0,2
Rq [nm]	1,1	0,6
Ra [nm]	0,8	0,5
Rmax [nm]	19,2	35

Obr. 27 Obr.– Srovnání povrchových změn na *slinovaném* vzorku **PMMA – Altuglas** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

5.9.2.5 Souhrnné porovnání vzorků PMMA - Altuglas

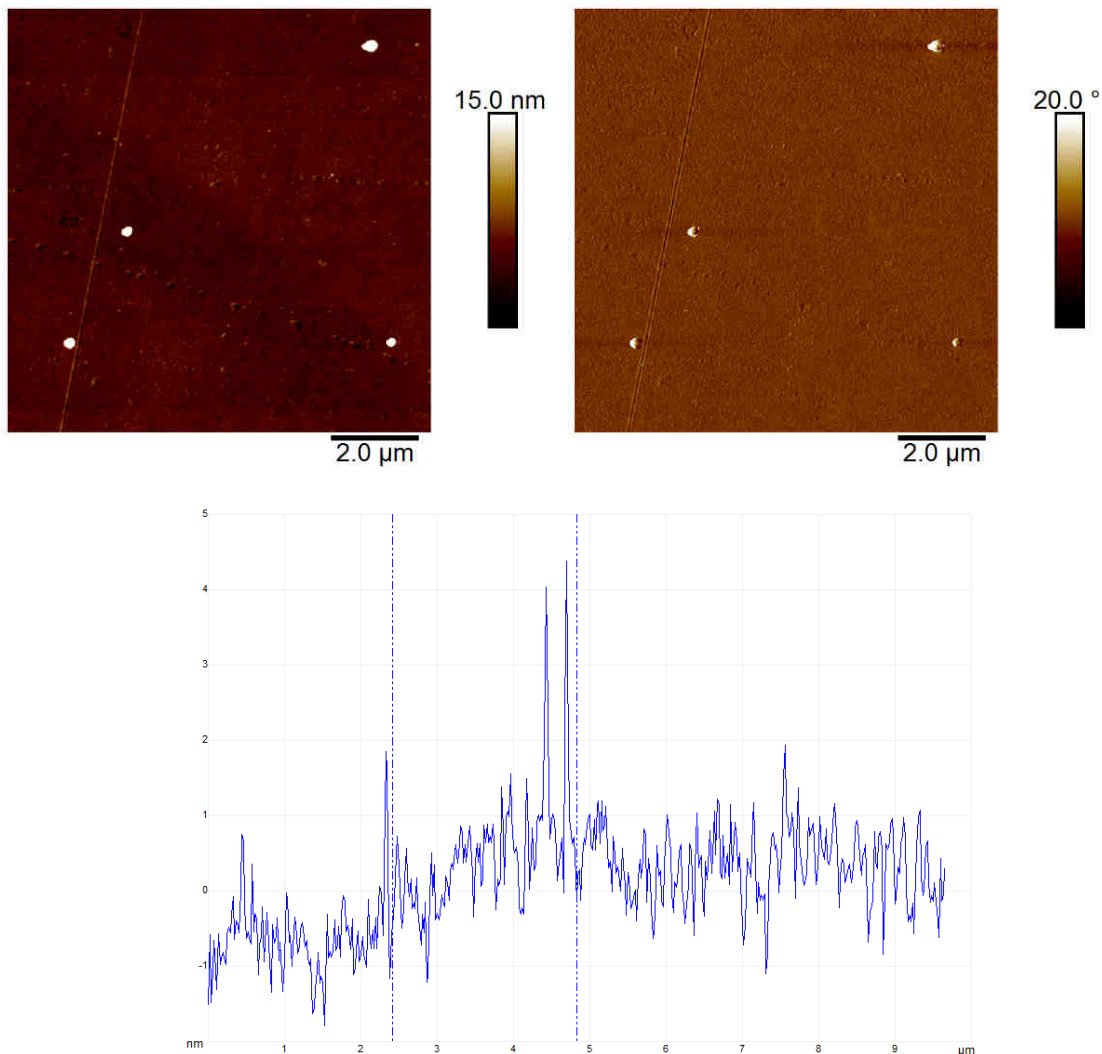


Obr. 28 – 3D srovnání změn povrchu na **nečištěném** (nahore vlevo), **otíraném** (nahore vpravo), **broušeném** (dole vlevo) a **slinovaném** (dole vpravo) vzorku **PMMA – Altuglas**, pomocí AFM. Velikost vyobrazených oblastí $10 \times 10 \mu\text{m}$, výškové měřítko 30 nm vyjma broušeného vzorku kde je $1,7 \mu\text{m}$.

Ze souhrnného srovnání na Obr. 44, respektive porovnání výsledků na obrázcích 40 až 43 plyne, jak je se v jednotlivých krocích čištění mění povrchová topografie a fázový kontrast. Změny ve fázi jsou dány postupným odstraňováním zbytků lepidla z povrchu, což potvrzují výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení. Z výsledků vyplynulo, že nejčistšího, nejhomogennějšího povrchu lze docílit kumulací více čistících procedur a závěrečným slinutím povrchu vzorku.

5.9.3 AFM charakterizace úpravy vzorku PMMA - litý

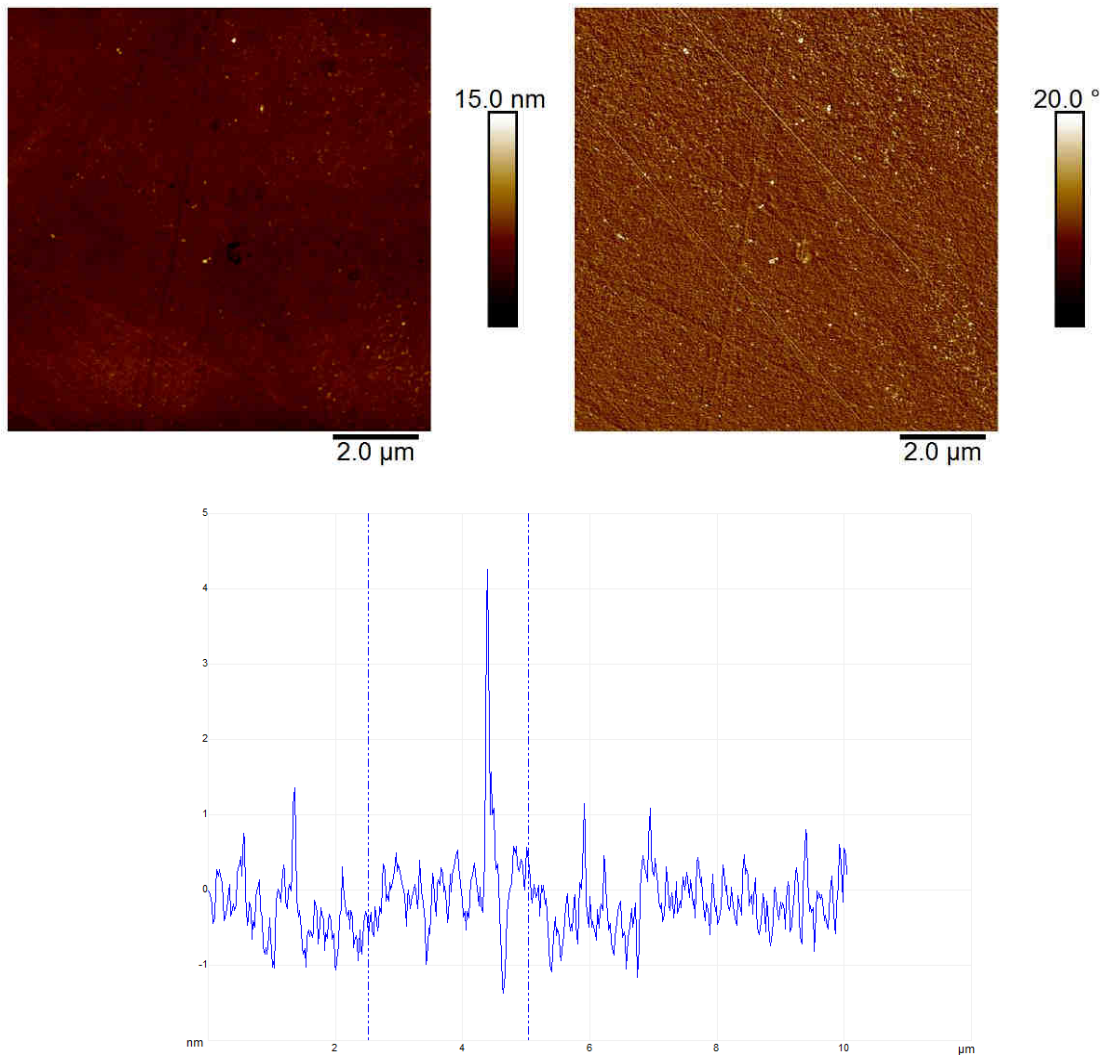
5.9.3.1 Neupravovaný vzorek PMMA - litý



Kontaktní úhel smáčení vody	$(67,7 \pm 3,3)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	0,1	0,4
Rq [nm]	1,3	0,9
Ra [nm]	0,6	0,7
Rmax [nm]	54,2	18,5

Obr. 29 – Srovnání povrchových změn na *nečištěném* vzorku **PMMA – litý** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

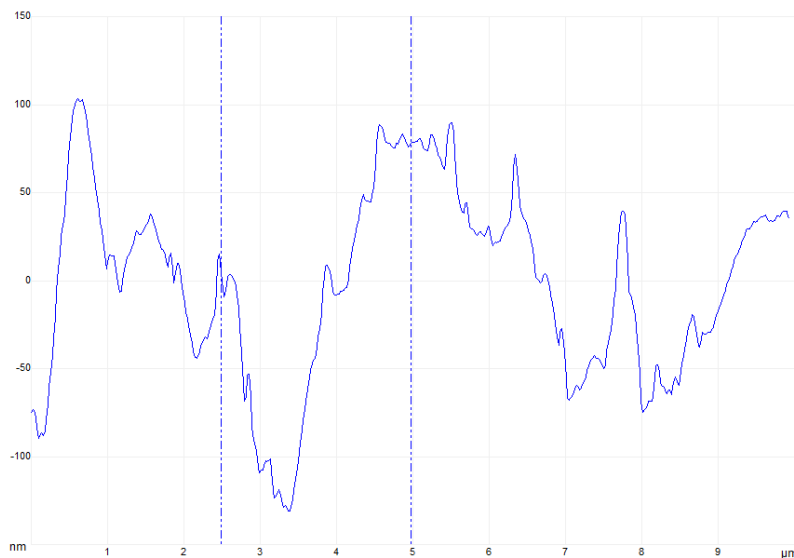
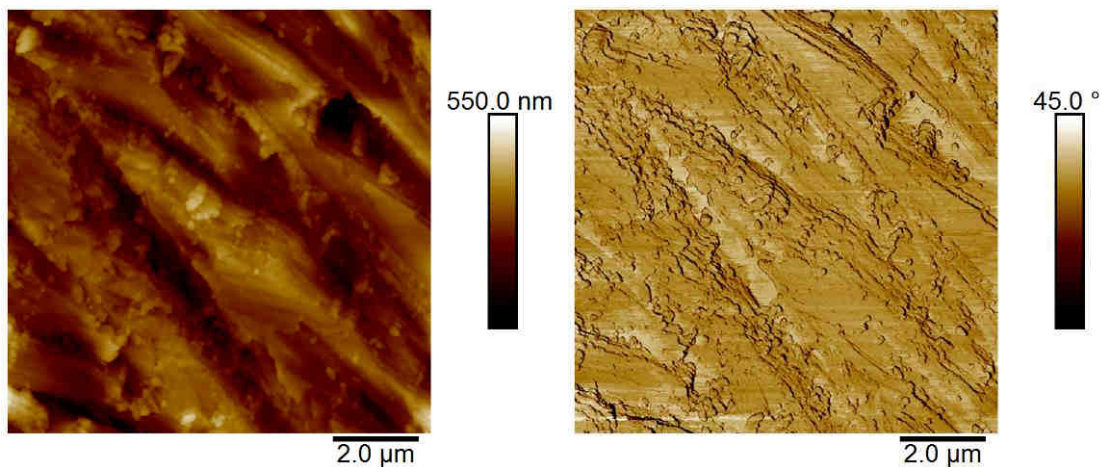
5.9.3.2 Otíraný vzorek PMMA – litý



Kontaktní úhel smáčení vody	$(79,5 \pm 3,8)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	0,1	1,1
Rq [nm]	0,6	1,9
Ra [nm]	0,5	1,5
Rmax [nm]	20,9	20,2

Obr. 30 – Srovnání povrchových změn na **otíraném** vzorku **PMMA – litý** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

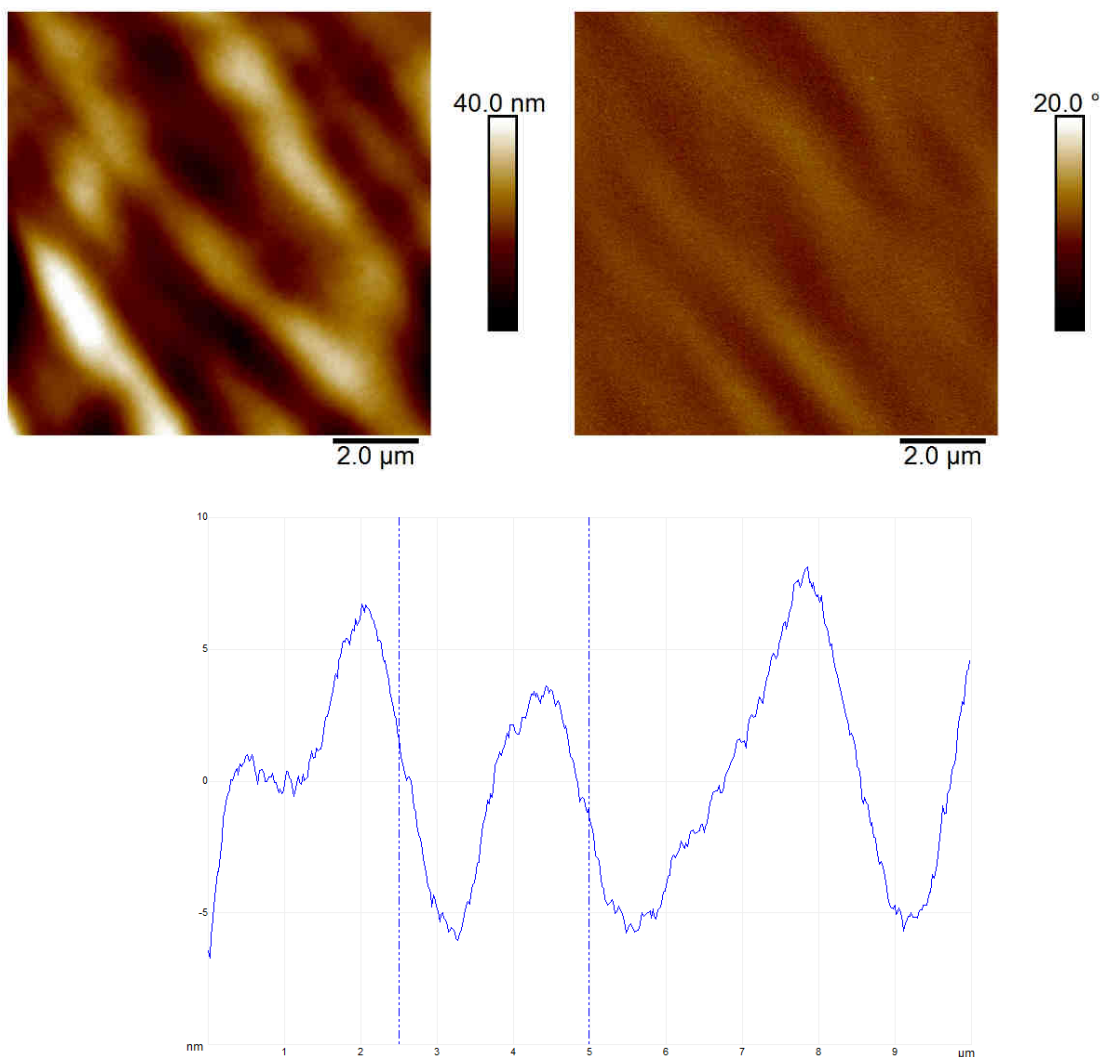
5.9.3.3 Broušený vzorek PMMA - litý



Kontaktní úhel smáčení vody	$(71,7 \pm 3,6)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	11,6	5,4
Rq [nm]	63,9	6,1
Ra [nm]	50,8	3,5
Rmax [nm]	531	70,1

Obr. 31 – Srovnání povrchových změn na **broušeném** vzorku **PMMA – litý** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

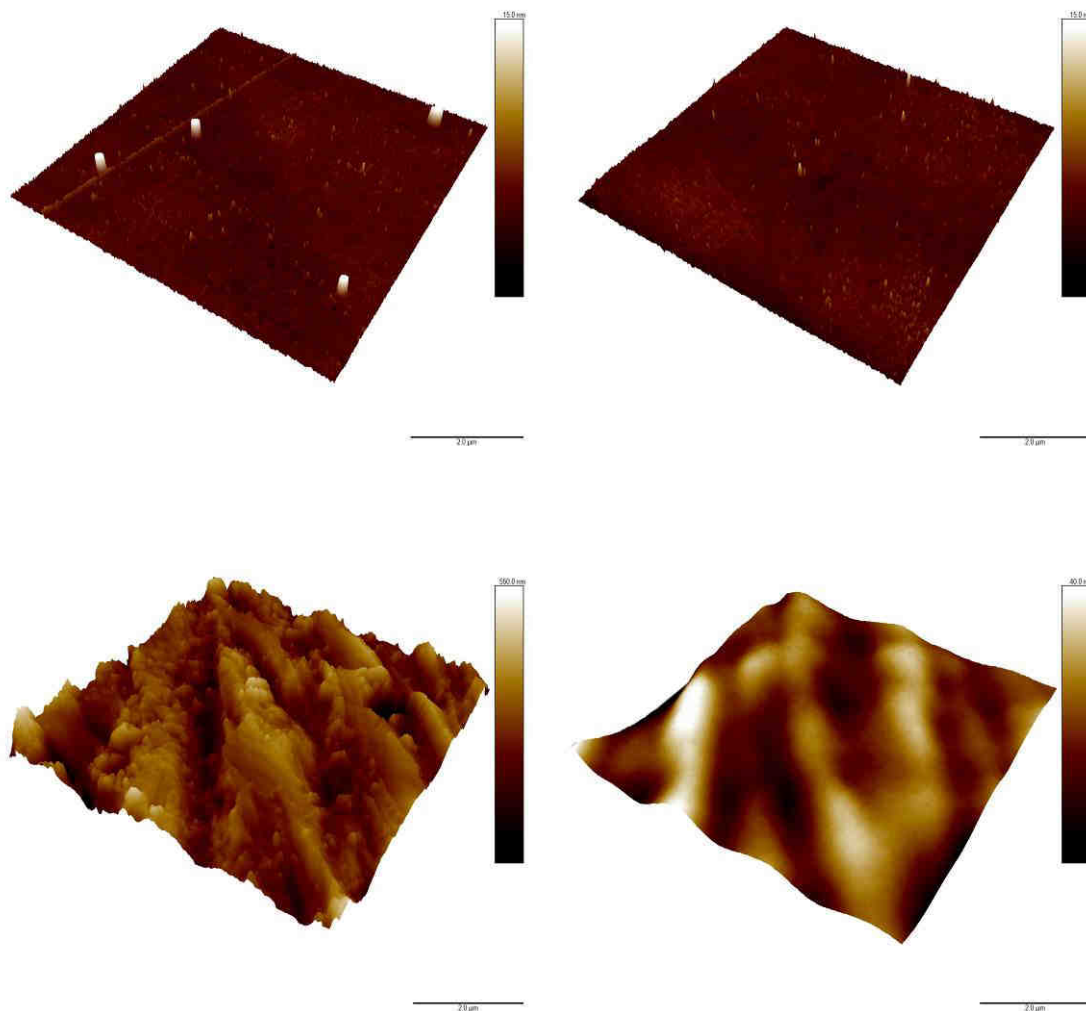
5.9.3.4 Slinovaný vzorek PMMA – litý



Kontaktní úhel smáčení vody	$(61,8 \pm 1,3)^\circ$	
Analýza povrchu	Profil (obrázek vlevo nahoře)	Fáze (obrázek vpravo nahoře)
Povrchová diference [%]	0,1	0,2
Rq [nm]	6,8	0,9
Ra [nm]	5,4	0,7
Rmax [nm]	54,9	9,5

Obr. 32 – Srovnání povrchových změn na **slinovaném** vzorku **PMMA – litý** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).

5.9.3.5 Souhrnné porovnání vzorků PMMA – Altuglas



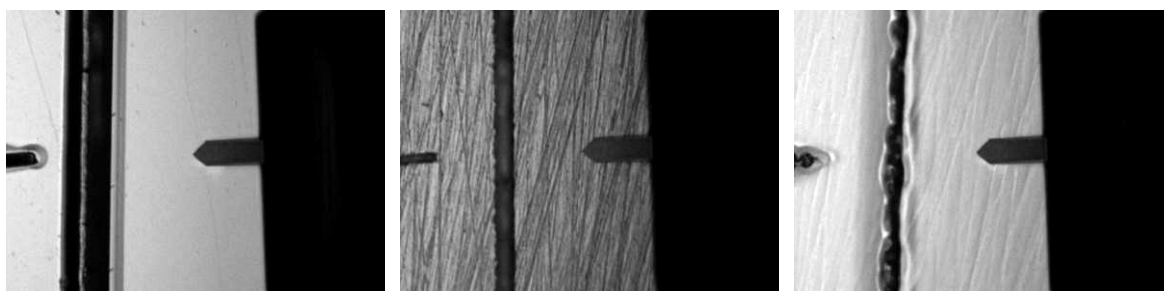
Obr. 33 – 3D srovnání změn povrchu na **nečištěném** (nahore vlevo), **otíraném** (nahore vpravo), **broušeném** (dole vlevo) a **slinovaném** (dole vpravo) vzorku **PMMA – litý**, pomocí AFM. Velikost vyobrazených oblastí 10x10 μm, výškové měřítko 15 nm vyjma broušeného vzorku kde je 550 nm a slinovaného kde je 40 nm.

Ze souhrnného srovnání na Obr. 49, respektive porovnání výsledků na obrázcích 45 až 48 plyne, jak je se v jednotlivých krocích čištění mění povrchová topografie a fázový kontrast. Změny ve fázi jsou dány postupným odstraňováním zbytků lepidla z povrchu, což potvrzují výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení. Z výsledků vyplynulo, že nejčistšího, ovšem ne nejhomogennějšího povrchu z hlediska vlnitosti, lze docílit kumulací více čistících procedur a závěrečným slinutím povrchu vzorku pomocí horkého vzduchu.

5.9.4 Souhrn poznatků z AFM

Z porovnání výsledků v předešlých podkapitolách věnovaných AFM charakterizaci povrchových a fázových změn plyne, že pomocí této techniky lze velmi efektivně sledovat odstraňování rezidui adheziva z povrchu zkoumaných vzorků. Nejlepších výsledků z hlediska čistoty, hladkosti a střední hodnoty kontaktního úhlu smáčení, respektive jeho chyby, bylo dosaženo kumulováním více kroků čištění (otírání, broušení a slinování). Výrazný rozdíl ve vlnitosti slinutého vzorku PMMA-litý oproti vzorkům PMMA-Altuglas a PMMA-Policam je dán rozdílnými vlastnostmi (mechanickými, tepelnými) litých a extrudovaných vzorků jak je popsáno v teoretické části práce. Abychom dosáhli ideálně hladkého slinovaného povrchu vzorků PMMA-litý, musela by se optimalizovat doba slinování a teplota vzduchu.

Poznámka: Pro minimalizaci míry nejistoty charakterizovaného povrchu pomocí AFM, byl daný typ vzorku (PMMA-Policam, PMMA-Altuglas, PMMA-litý) opatřen dvěma na sebe kolnými vrypy pomocí skalpelu. Takto označený vzorek byl postupně čištěn (otírán, broušen, slinován) a opětovně měřen na přibližně stejném místě, jak plyne z příkladů uvedených na obrázku 50. Poslední z obrázků 50, vyobrazuje nedokonale slinutý broušený povrch, který byl za daných podmínek slinování charakteristický pro PMMA-litý. V případě zbývajících vzorků měl povrch vzorku stejný vzhled jako na prvním obrázku 50.



Obr. 34 – Pohlede na pozici sondy AFM nad povrchem vzorku PMMA, který byl opatřen dvěma na sebe kolnými čarami. Čištěný vzorek (vlevo), broušený (uprostřed), nedokonale slinutý (vpravo).

ZÁVĚR

V rámci této práce byly studovány možnosti a postupy přípravy vysoce čistých povrchů na bázi PMMA pro následné aplikace související s přípravou farmaceutických a medicínských přípravků.

U vybraných komerčně dostupných vzorků, desek PMMA byly testovány rozdílné přístupy čištění, odstraňování rezidui lepidla z povrchu PMMA pocházející z krycích folií. Pro účely tohoto studia byly použity metodiky měření kontaktních úhlů smáčení, mikroskopie atomárních sil, skenovací elektronová mikroskopie a infračervená spektroskopie.

Prvotní experimenty zaměřené na opakovaná kontrolní měření kontaktních úhlů smáčení prokázaly, že nečištěné povrchy po odstranění krycí polyethylenové folie, se vyznačují velkým rozptylem hodnot kontaktních úhlů smáčení. Tato skutečnost je spojena s nerovnoměrným rozložením zbytků adheziv na površích zkoumaných vzorků PMMA, jak prokázaly měření pomocí AFM.

Na základě těchto zjištění byl vybrané typy vzorků PMMA čištěny v lázních o rozdílném složeních a koncentracích. Pro čištění byl použit třepací stroj, ultrazvuková lázeň, otírání, broušení, slinování.

Experimenty zaměřené na výběr čistícího prostředku ukázaly, že nejvhodněji se jeví roztok denaturovaného lihu. V dalších experimentech byla stanovena optimální doba oplachování pomocí zvoleného roztoku a jeho koncentrace. Experimenty zaměřené na vliv mechanického odírání povrchu v průběhu oplachování, neprokázaly žádný pozitivní výsledek.

Výsledky z infračervené spektroskopie prokázaly, že všechny zkoumané vzorky jsou PMMA. Dále se zde prokázalo, že povrchová vrstva zbytkových adheziv je tak malá, že ji nelze pomocí FTIR zaznamenat. Dále byly srovnány typy krycích folií a jejich povrchových úprav. Tyto měření prokázaly, že krycí folie jsou z PE a v jednom případě byla folie kryta silnou vrstvou adheziva.

Porovnání z měření pomocí SEM a AFM ukázala na fakt, že použitá metodika SEM je vhodná pouze pro charakterizaci mikro nerovností, nelze s ní detekovat zbytky adheziv v tloušťkách jednotek nanometrů, natož je odlišit od zbytkového materiálu. Pro tyto účely je jedinečnou technikou AFM. Výsledky z měření pomocí této metody ukazují s jakou efektivitou můžeme sledovat, jak se postupně mění čistota povrchu.

Přes veškeré počáteční snahy o dosažení co nejčistšího povrchu PMMA, vyznačujícího se co nejnižší hodnotou kontaktního úhlu smáčení s co nejmenší chybou měření bylo zjištěno, že nejlepšího výsledku nelze dosáhnout v jednom kroku. Je nezbytné použít několik následných kroků (otírání alkoholem, broušení, slinování), abychom připravili hladký homogenní povrch PMMA a to bez ohledu na typ a způsob výroby zkoumaného vzorku či použité krycí folie.

SEZNAM POUŽITÉ LIT.ERATURY

- [1] BEZDĚK, Filip.: Výroba plexisklového soklu pro gramofon : Diplomová práce, Brno: VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008
- [2] DOBROVOLNÝ. B., ANDRLÍK. K., HOCH. A.: Malý technický naučný slovník, SNTL, 1959, čís. 26 679/57 – A II/1
- [3] McMURRY. J.: Organic Chemistry, Sixth Edition, 2004, Brooks, Cole, Thomson Learning Company ISBN: 0534389996
- [4] MLEZIVA. J., ŠŇUPÁREK. J.: Polymery, 2000
- [5] Pokyny pro zpracování plexiskla URL, [cit. 2003-03-10]
http://www.zenit.cz/images/stories/pdf/2_02.pdf
- [6] HAAS.: Automation, Inc.

http://www.haascnc.com/lang/VMC/details_VMC_NEW.asp?ID=59781&intLanguageCode=1029#VMCTreeModel
- [7] BOLDT. A.: Chemical structure of PMMA in the public domain , 2001
- [8] Chemická odolnost PMMA,
<http://www.lpm.cz/cgi-bin/riweta.cgi?nr=2610&lng=1&popup=2>
- [9] Chemická odolnost PMMA,

http://www.eplastics.com/plastic/plastics_Library/chemical_Resistence_of_plexiglas_s_Acrylic&prev
- [10] PROCH, J.: Technická příručka Altuglas XT a GS., Brno: Vink-Plasty s.r.o., 2002
- [11] GROH. R., VOLK. J. A.: Meat stripping machine for fowl., U.S. Patent No. 4,216,565. 12 August 1980
- [12] Příručky firmy Lucite International

<http://imaterialy.dumabyt.cz/Materialy/Plasty-pro-stavebnictvi-aarchitekturu-2-Polymetylmetakrylat-PMMA.html>
- [13] Technická příručka Akrylon XT

<http://www.quinn-plastics.sk/dosky/akrylon/sk-akrylon-xttechnical-manual-26-10->
[cit. 2006-04-04]

- [14] C.R.Clarke & Co. Limited, [cit. 2007-01-01]
<http://www.crclarke.com>
- [15] TONER. M., FOLCH. A.: Cellular micropatterns on biocompatible materials, *Biotechnology progress*, vol.14, pp.388-392
- [17] PATEL. N. , PADERA. R.: Spatially controlled cell engineering on biodegradable polymer surfaces, *FASEB Journal*, vol.12, pp. 1447-1454, 1998
- [18] RATNER. B. D., HOFFMAN. A. S., F.j. Shoen, and J.E. Lemons, Eds., 2nd ed. San Diego., Elsevier Academic Press. Pp. [40-59,2004]
- [19] TSUII., K.: *Surface Activity: Principles, Phenomena and Applications.*, San Diego: Academic Press., 1998.
- [20] RATNER., B., D. and HOFFMAN., A., S.: „Physiochemical Surface Modification of Materials Used in Medicine,“ In *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine.*, 2nd ed. San Diego.,: Elsevier Academic Press., pp.[201-218,2004.]
- [21] KOSSOWSKY., R.: *Surface Modification Engineering:Volume 1 : Fundamental Aspects.* Boca Raton: CRC Press, 1989
- [22] YU-GUO., Leiam Zhuo-lin Cheungra., Kai-mo Ngb., *Polymer* 44 (2003)3883
- [23] GARBASSI, F., MORRA., M., OCCHIELLO.: *Polymer surface*, Wiley, Nex york, 1994
- [24] R.D.ASTUMIAN., Z., A., SCHELLY., *j.Am.CHEM., Soc.*106 (1984)304
- [25] CHEN., W., MCCARTHY.: *Macromolecules*31 (1998)3648
- [26] SUTHERLAND., I., BREWIS.: *Surface interface analysis*17(1991)507
- [27] SHAH CH. B., BARNETT., S., M.: *Hyalurinic Acid Gels.* In: *Polyelectrolyte Gels. Properties, Preparation and Application*, 1992, 116 – 129. ISBN 0-8412-2176
- [28] MEYER K PALMER J.: *J.W.J. Biol. Chem.* 1934,17,629

- [29] BALAYS E.A., *U.S. Patent* 4,141,973,1979
- [30] LAPČÍK., L. Jr., LAPČÍK L., *De smedt S.*, Demeester J., Chabrešek P.:Hy\aluronan:Preparation, Structure, Properties and Applications *Chem. Rec.* 10998, 98, 2663- 2684
- [31] MATSUDA T., MOGHADDAM M J .SAKURAI K., *US Patent*, 5462976,1995.
- [32] LAURENT, T.C. *Ark . Kemi* 1957, 11,497
- [33] CLELAND, R.L. *Biopolymers* 1968,6,1519
- [34] DARKE,A.H, Finer, E.G.,moorhouse , R.,Rees,D.A.J. *Mol. Biol.*1975,99,477
- [35] DROBNÍK, J. *Adv. Drug Delivery Rev.* 1991,7,295.
- [36] GURNI,R. Ibrahim , H., Aebi, A.,Buri,P., Wilson, C. G., Washington, N.,Edman,P., Camber,O .*J. Controlled Release* 1987,6,367.
- [37] MORIMOTO, K.,Yamaguchi,H.,Iwakura, Y., Morisaka, K.,Ohashi,Y.,Nakai, Y. *Pharm. Res.* 1991,8,471
- [38] ANTONAS,K.,Phraser, J.R.E., Muirden , K. *D. Ann.Rheum.Dis.*1973,32,103.
- [39] PHRASER,J.R.E . *Infourth International Workshop on Hyaluronan in Drug Denvery*, Wilough by, D.,ED. RSM Press:London, 1996 P 2.
- [40] MITCHELL , J.D., Lee, R., Hodakowski, G. T., Neia, K., Harringer ,W., Valer-ry,C.,R., Vlahakes, G.J. J. Thorac. *Cardiovasc. Surg.* 1994,107,1481.
- [41] LIN., K., BARTLETT., S.P. : Li Volsi , V.A., Parry . C., Hass, B ., Whitaker , L.A., *Reconster. Surg.* 1994, 94,306
- [42] CAHN, R. W., HAASEN, P. KRAMER, E. J. *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Characterization of Materials.* Wiley-VCH Verlag, 2005. ISBN 3-527-31395-8 obr.
- [43] BRUNDLE, C. R., EVANS, Ch. A. jr. WILSON, S. *Encyklopedia of materials cha- racterization, surfaces, interface, thin films.* Elsevier, 1992. ISBN 0-7506-9168-9 obr.
- [44] Obrázek SEM 2011
- http://140.120.134.6/fhlu/images/FE_SEM

- [45] ELLIS, D.I. and GOODACRE, R., Metabolic fingerprinting in disease diagnosis: biomedical applications of infrared and Raman spectroscopy, „Analyst“, 2006, (131),875-885
- [46] ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION
Surfaces, Interfaces, Thin Films, C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr., Sha-
un Wilson
- [47] Thermo scientific Catalog#:IQLAADGAAGFAJAMAYY,
https://www.thermoscientific.com/en/leads/requestquote.html?productTitle=iD5+ATR+Accessory+for+the+Nicolet%26trade%3b+iS5+Spectrometer&productLineId=CAD_104&countryAbbr=us&productCode=IQLAADGAAGFAJAMAYY&catalogNumber=IQLAADGAAGFAJAMAYY&quantity=1 obr.
- [48] TRCHOVÁ, M. Metodická příručka pro uživatele FTIR spektrometru. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2000. obr.
- [49] LANG, K.M; D.A.HITE; RW SIMMONDS, R. McDERMOTT, DP PAPPAS, JOHN M. MARTINI, Vedení mikroskopie atomárních sil, Rewiew of Scientific, 2004
- [50] <http://www.jpk.com/introduction-to-imaging-modes.433.en.html> obr.
- [51] SMOLKA., P., MINAŘÍK., A., RAFAJOVÁ., M., PONÍŽIL.: Přenosný laboratorní goniometr., ÚFMI, Fakulta technologická., UTB., FUNKČNÍ VZOREK. 2011.
- [52] BRUNDLE, C. R., EVANS, Ch. A. jr. WILSON, S. *Encyklopedia of materials characterization, surfaces, interface, thin films*. Elsevier, 1992. ISBN 0-7506-9168-9
- [53] CAHN, R. W., HAASEN, P. KRAMER, E. J. *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Characterization of Materials*. Wiley-VCH Verlag, 2005. ISBN 3-527-31395-8
- [54] MURPHY, D. B. *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging*. Wiley-Liss, 2001. ISBN 0-471-25391-X
- [55] MINAŘÍK, Antonín, Studium transportu hmoty v gelových fázích hmoty, Disertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008

- [56] KUBÍNEK, R., VŮJTEK, M. MAŠLÁŇ, M. *Mikroskopie skenující sondou*. Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci, 2003. ISBN 80-244-0602-0
- [57] TRCHOVÁ, M. *Metodická příručka pro uživatele FTIR spektrometru*. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2000.
- [58] MINAŘÍK., A.: Studium transportu hmoty v gelových fázích hmoty, Disertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008
- [59]
- http://www.accudynetest.com/polymer_surface_data/pmma_polymethylmethacrylate.pdf
- [60] TUTEJA, Anish, Wonjae CHOI, Gareth H. MCKINLEY, Robert E. COHEN a Michael F. RUBNER. Design Parameters for Superhydrophobicity and Superoleophobicity. *MRS Bulletin*. 2008, vol. 33, issue 08, s. 752-758

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 - Chemická struktura PMMA [6].....	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 2 - Příklady provedení plexiskla, trubky, desky a tyče [7].	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 3 - Schéma extrudovací linky [13].....	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 4 - Schéma struktury extrudovaného plexiskla [11].	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 5 - Schéma lití tekutého polymeru PMMA mezi dvě skleněné desky [11].	Chyba! Záložka není def
Obr. 6 - Struktura litého plexiskla [11].....	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 7 - Plošná deska plexiskla s ochrannou fólií [12] ..	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 8 - Schéma struktury vícevrstevných fólií [12]	Chyba! Záložka není definována.
Obr. 9 - Linka pro výrobu tenkých fólií vytlačováním a – vytlačovací stroj, b – adaptér, c – vytlačovací hlava, d – chladicí válce s odtahem, e – měření tloušťky, f – úprava povrchu, g – řezací zařízení, h – navíjení [12]	Chyba! Záložka není definov
Obr. 10 - Dvoustupňový proces dloužení biaxiálních fólií [12]	Chyba! Záložka není definována.5
Obr. 11 - Změny stavu plexiskla v závislosti na teplotě [5]	Chyba! Záložka není definována.1
Obr. 12 - Leštění plamenem [6]	Chyba! Záložka není definována.3
Obr. 13 - Molekula v povrchu a molekula v objemové fázi [11]	Chyba! Záložka není definována.8
Obr. 14 - Demonstrace molekul v objemové fázi a ve fázovém rozhraní [11]	Chyba! Záložka není defin
Obr. 15 - Parametry kapky pro zjištění velikosti kontaktního úhlu [42].....	39
Obr. 16 - Síly působící na molekuly v závislosti na jejich umístění [11]	39
Obr. 17 – Příklady připravených vzorků pro experimentální část práce.....	423
Obr. 18 – Příklady použitého skla, a způsobu skladování vzorků. Sterilní exsikátor používaný ke kondicionaci a skladování vzorků PMMA (vlevo), sterilní skleněné lahve se zásobními roztoky a vzorky (vpravo)	434
Obr. 19 – Čištění vzorku PMMA ve skleněné lahvi s roztokem na třepačce.....	445
Obr. 20 – Použité ultrazvukové zařízení	456
Obr. 21 – Zobrazení povrchu použitého brusného papíru, typ 1500 pomocí SEM. Velikost obrázku 536x536 μm	45
Obr. 22 – Použitá horkovzdušná pistol pro slinování povrchu zkoumaných vzorků PMMA	467
Obr. 23 – Použitý přenosný laboratorní goniometr [51]	47
Obr. 24 – Příklad zaznamenávaných sedících kapek pomocí přenosného laboratorního goniometru	49

Obr. 25 – Princip skenovacího elektronového mikroskopu [52].....	490
Obr. 26 – Použitý skenovací elektronový mikroskop značky Phenom G2 PRO [53].....	49
Obr. 27 – Princip mikroskopie atomárních sil [54]	50
Obr. 28 – Použitý mikroskop atomárních sil Dimension ICON od firmy Bruker.....	50
Obr. 29 – Princip FTIR spektrometru [56].	51
Obr. 30 – Srovnání v literatuře uváděných hodnot kontaktního úhlu smáčení pro PMMA [59].....	61
Obr. 31 – Srovnání extrudovaného a litého vzorku pomocí FTI-ATR. Litý vzorek PMMA (modře), extrudovaný – Policam (červeně).....	63
Obr. 32 – Porovnání kroků čištění PMMA - Policam na změnu FTIR-ATR spekter. Nečistěný (fialová), otíraný (zelená), broušený (modrá), slinutý (červená).	64
Obr. 33– Porovnání FTIR-ATR spekter jednotlivých krycích folií vzorků PMMA. Folie vzorku Policam (červená), Altuglas (světle modrá), litého – vnější strana (fialová), litého - vnitřní strana (tmavě modrá).	65
Obr. 34 – Srovnání povrchových změn na vzorku PMMA – Policam po jednotlivých krocích čištění, pomocí SEM. Nečistěný (vlevo nahoře), otíraný (vpravo nahoře), broušený (vlevo dole) a broušený- slinovaný (vpravo dole) povrch. Velikost obrázků 268 x268 μm	66
Obr. 35 – Srovnání povrchových změn na nečistěném vzorku PMMA – Policam pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).	68
Obr. 36 – Srovnání povrchových změn na otíraném vzorku PMMA – Policam pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).	690
Obr. 37– Srovnání povrchových změn na broušeném vzorku PMMA – Policam pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole).	70
Obr. 38– Srovnání povrchových změn na slinovaném vzorku PMMA – Policam pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast	

- (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole). 71
- Obr. 39 – 3D srovnání změn povrchu na **nečištěném** (nahore vlevo), **otíraném** (nahore vpravo), **broušeném** (dole vlevo) a **slinovaném** (dole vpravo) vzorku **PMMA – Policam**, pomocí AFM. Velikost vyobrazených oblastí 10x10 μm , výškové měřítko 25 nm vyjma broušeného vzorku kde je 550 nm. 72
- Obr. 40 – Srovnání povrchových změn na **nečištěném** vzorku **PMMA – Altuglas** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole). 73
- Obr. 41 – Srovnání povrchových změn na **otíraném** vzorku **PMMA – Altuglas** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole). 74
- Obr. 42 – Srovnání povrchových změn na **broušeném** vzorku **PMMA – Altuglas** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole). 75
- Obr. 43 – Srovnání povrchových změn na **slinovaném** vzorku **PMMA – Altuglas** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole). 76
- Obr. 44 – 3D srovnání změn povrchu na **nečištěném** (nahore vlevo), **otíraném** (nahore vpravo), **broušeném** (dole vlevo) a **slinovaném** (dole vpravo) vzorku **PMMA – Altuglas**, pomocí AFM. Velikost vyobrazených oblastí 10x10 μm , výškové měřítko 30 nm vyjma broušeného vzorku kde je 1,7 μm 77
- Obr. 45 – Srovnání povrchových změn na **nečištěném** vzorku **PMMA – litý** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole). 79
- Obr. 46 – Srovnání povrchových změn na **otíraném** vzorku **PMMA – litý** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo

- nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole). 790*
- Obr. 47 – Srovnání povrchových změn na **broušeném** vzorku **PMMA – litý** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole). 80
- Obr. 48 – Srovnání povrchových změn na **slinovaném** vzorku **PMMA – litý** pomocí AFM. Výškové změny na povrchu (vlevo nahoře), fázový kontrast (vpravo nahoře), řez profilem středem zobrazeného vzorku (uprostřed), výsledky analýz drsností a kontaktního úhlu smáčení (v tabulce dole). 81
- Obr. 49 – 3D srovnání změn povrchu na **nečištěném** (nahore vlevo), **otíraném** (nahore vpravo), **broušeném** (dole vlevo) a **slinovaném** (dole vpravo) vzorku **PMMA – litý**, pomocí AFM. Velikost vyobrazených oblastí 10x10 μm , výškové měřítko 15 nm vyjma broušeného vzorku kde je 550 nm a slinovaného kde je 40 nm. 82
- Obr. 50 – Pohled na pozici sondy AFM nad povrchem vzorku PMMA, který byl opatřen dvěma na sebe kolmými čarami. Čištěný vzorek (vlevo), broušený (uprostřed), nedokonale slinutý (vpravo). 834

SEZNAM TABULEK

Tabulka 0: Chemická odolnost PMMA.

Tabulka 1: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé nečištěné vzorky PMMA - Altuglas.

Tabulka 2: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé nečištěné vzorky PMMA - Policam.

Tabulka 3: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé nečištěné vzorky PMMA - lity.

Tabulka 4: Výsledky měření kontaktních úhlů pro adhezivní strany jednotlivých krycích folií použitých vzorku PMMA.

Tabulka 5: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Altuglas za použití rozdílných čistících roztoků.

Tabulka 6: Výsledky měření kontaktních úhlů pro oplachované vzorky PMMA – Altuglas na třepacím stroji po rozdílný čas v rozmezí 5 až 60 minut.

Tabulka 7: Výsledky měření kontaktních úhlů pro oplachované vzorky PMMA – Policam na třepacím stroji po rozdílný objemový podíl denaturovaného ethanolu.

Tabulka 8: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Altuglas čištěné s přídavkem odíracího média, po dobu 15 minut.

Tabulka 9: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Altuglas čištěné s přídavkem odíracího média po dobu 30 minut.

Tabulka 10: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Policam čištěné s přídavkem odíracího média po dobu 30 minut v roztoku isopropylalkoholu.

Tabulka 11: Výsledky měření kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky PMMA- Policam pomocí ultrazvuku a čistého nebo denaturovaného ethanolu.

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY