

Příprava a charakterizace polymerních vrstev ze zředěných roztoků

Bc. Erik Wrzecionko

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. Erik Wrzecionko**
Osobní číslo: **T12381**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava a charakterizace polymerních vrstev ze zředěných roztoků**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Na základě získaných informací z literatury a dosavadních experimentálních poznatků optimalizujte postup přípravy nových typů povrchových vrstev a folií z vybraných typů polymerních roztoků.
3. Připravené povrchy charakterizujte pomocí dostupných technik (AFM, SEM, profilometrie, optický mikroskop, atd.) z hlediska změn jejich topografie a mechanických vlastností.
4. Získané poznatky přehledně prezentujte v experimentální a závěrečné části práce a kriticky zhodnoťte z hlediska topografických a mechanických změn připravených povrchových vrstev.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. WU, S., Polymer interface and adhesion. Marcel Dekker, New York 1982. ISBN: 0-8247-1533-0
2. Garaj, J., Košina, S., Vlastnosti a struktura tenkých vrstev, Vydavatelství slovenské akademie věd, Bratislava 1984.
3. Brundle, C. R., Evans, Ch. A. jr. Wilson, S. Encyklopedia of materials characterization, surfaces, interface, thin films. Elsevier, 1992. ISBN 0-7506-9168-9
4. Mironov, V.L., Fundamentals of Scanning Probe Microscopy, The Russian Academy of Science, Nizhniy Novgorod, 2004.
5. Temenoff, J.S.: Biomaterials: The Intersection of Biology and Materials Science, Rice University, 2009, ISBN-13: 9780130097101

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

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové 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 práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou 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 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 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 práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové 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

.....

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). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

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

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

ABSTRAKT

V rámci této diplomové práce byly studovány různé přístupy přípravy mikro a nanostrukturovaných povrchů na bázi polystyrenu a směsi polystyrenu s polymethylmetakrylátem. Povrchy byly upravovány metodou odlévání a spin coating. Byly objasněny vlivy koncentrací, poměru jednotlivých složek, teplot, teplotních spádů, intervalů dávkování modifikačních činidel, následnosti modifikačních kroků a úprav na změnu povrchové topografie a smáčení povrchu vodou. Připravené povrchy byly charakterizovány pomocí mikroskopie atomárních sil, skenovací elektronové mikroskopie a kontaktních úhlů smáčení. Získané záznamy z AFM byly podrobeny analýze drsnosti pro vyjádření změn, ke kterým došlo na připravovaných površích. Z výsledků vyplynulo, že cílelou změnou procesním parametrů přípravy či úpravy povrchové polymerní vrstvy lze získat povrchy s rozdílným kontaktním úhlem smáčení, to znamená s jinou strukturou povrchu a uspořádáním polymerní matrice.

Klíčová slova: odlévání, spin-coating, polystyren, polymethylmethakrylát, AFM, SEM, kontaktní úhel smáčení, nanostrukturované a superhydrofóbní povrchy

ABSTRACT

This work's focus was the study of different approaches to the preparation of micro- and nanostructured surfaces based on polystyren and polystyren-polymethylmethacrylate mixtures. These surfaces were prepared using casting and spin coating methods. Influences of concentration, component ratios, temperatures, temperature gradients, time intervals of reagent dosage and succession of modification steps were clarified, especially in relation to Atomic Force Microscopy (AFM) and contact angle. Prepared surfaces were characterized using Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and contact angle. AFM scans were further used for roughness analysis in order to express changes which occurred on modified surfaces. Results show that by changing specific parameters of preparation or modification process of surface polymer layer one can obtain surfaces with different contact angle properties, which imply different surface structure and different arrangement of polymer matrix.

Keywords: Casting, spin-coating, polystyren, polymethylmethacrylate, AFM, SEM, contact angle, nanostructured and superhydrophobic surfaces.

Děkuji Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D., za vedení, čas a připomínky, které mi v rámci mé diplomové práce věnoval. Dále děkuji mým přátelům a rodině za pomoc a podporu v průběhu studia.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POVRCHOVÉ ÚPRAVY A JEJICH VÝZNAM	13
1.1 TECHNOLOGIE POVRCHOVÝCH ÚPRAV	13
1.1.1 Úprava povrchu před vytvořením ochranné vrstvy	13
1.2 SAMOČISTÍCÍ POVRCHY	14
2 TENKÉ POLYMERNÍ VRSTVY	16
2.1 APLIKACE TENKÝCH VRSTEV	16
2.1.1 Optické aplikace	16
2.1.2 Aplikace v elektronice	17
3 FAKTORY DETERMINUJÍCÍ VLASTNOSTI PŘIPRAVOVANÝCH VRSTEV	18
3.1 INTERAKCE S POVRCHEM	18
3.2 SAMOORGANIZACE	18
3.3 MARANGONIHO EFEKT	19
3.4 BÉNARDOVA-MARANGONIOVA NESTABILITA	20
3.5 VLIV ROZPOUŠTĚDLA NA MORFOLOGII TENKÉ VRSTVY	21
4 STADIA VYTVÁŘENÍ TENKÝCH VRSTEV	23
4.1 NUKLEACE	23
4.2 RŮST JADER A TVORBA SOUVISLÉ SÍTĚ	25
4.3 VLIV RŮZNÝCH FAKTORŮ NA KONEČNOU STRUKTURU VRSTVY	26
5 ZPŮSOBY NANÁŠENÍ POVRCHOVÝCH VRSTEV	27
6 METODY NANÁŠENÍ POLYMERŮ NA POVRCH S PŘEVAŽUJÍCÍMI NEKOVALENTNÍMI INTERAKCEMI	30
6.1 SPIN COATING	30
6.2 DIP COATING	31
6.3 SPRAY COATING	32
6.4 METODA LAGMUIRA-BLODGETOVÁ	33
6.5 ODLÉVÁNÍ	33
7 FÁZOVÉ SEPARACE	35

7.1	ORGANICKÁ ROZPOUŠTĚDLA	35
7.2	VLIV PH	35
7.3	VLIV TEPLoty	35
7.4	OBSAH SOLÍ.....	35
7.5	FÁZOVÝ PŘECHOD KAPALINA – KAPALINA.....	36
7.6	FÁZOVÁ SEPARACE V POLYMERNÍCH ROZTOCÍCH	37
7.7	KOSOLVENCE	38
7.8	APLIKACE FÁZOVÝCH SEPARACÍ PŘI PŘÍPRAVĚ STRUKTUROVANÝCH POVRCHOVÝCH ÚPRAV	38
8	METODY CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH ÚPRAV A VRSTEV	39
8.1	PROFILOMETRIE.....	39
8.2	OPTICKÁ MIKROSKOPIE.....	40
8.3	SEM – SKENOVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP	41
8.4	MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL (AFM)	42
8.5	KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ.....	43
8.6	METODA SIMS.....	44
8.7	POROVNÁNÍ VYBRANÝCH CHARAKTERIZAČNÍCH TECHNIK	44
II	PRAKTICKÁ ČÁST	46
9	POPIS EXPERIMENTU	47
9.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A POLYMERNÍ VZORKY	47
9.1.1	Čištění skleněných nádob.....	47
9.1.2	Příprava a mísení roztoků.....	48
9.1.3	Odlévání a solidifikace polymerních vrstev	48
9.1.4	Příprava sofidifikovaných vrstev pomocí metody Spin-coating	48
9.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ POMOCÍ METODY FÁZOVÉ SEPARACE	49
9.2.1	Čištění polystyrenových misek.....	49
9.2.2	Příprava modifikačního činidla	50
9.2.3	Modifikace povrchu polystyrenových misek	50
10	CHARAKTERIZAC PŘIPRAVENÝCH POVRCHŮ.....	51
10.1	CHARAKTERIZACE TOPOGRAFIE POVRCHOVÝCH RELIÉFŮ	51
10.2	ZOBRAZOVÁNÍ POVRCHŮ POMOCÍ SEM.....	52
10.3	MĚŘENÍ KONTAKTNÍCH ÚHLŮ SMÁČENÍ.....	52
11	VÝSLEDKY A DISKUZE	54

11.1	VLIV TEPLoty SUŠENÍ NA VÝSLEDNOU POVRCHOVOU VRSTVU PŘIPRAVOVANOU METODOU ODLÉVÁNÍ	55
11.2	VLIV HMOTNOSTNÍHO PODÍLU JEDNOTLIVÝCH POLYMERNÍCH FRAKČÍ NA ZMĚNU POVRCHOVÉ VRSTVY PŘIPRAVENÉ METODOU ODLÉVÁNÍ	61
11.3	VLIV PŘÍDAVKU ŠPATNÉHO ROZPOUŠTĚDLA NA VÝSLEDNOU POVRCHOVOU VRSTVU PŘIPRAVOVANOU METODOU ODLÉVÁNÍ	65
11.4	VLIV PŘÍDAVKU ŠPATNÉHO ROZPOUŠTĚDLA NA VÝSLEDNOU POVRCHOVOU VRSTVU PŘIPRAVOVANOU METODOU SPIN COATING	71
11.5	MODIFIKACE POVRCHU PS METODOU FÁZOVÉ SEPARACE.....	77
11.6	VLIV SLOŽENÍ MODIFIKAČNÍHO ČINIDLA NA ZMĚNU POVRCHOVÉ STRUKTURY POLYSTYRENU	79
11.7	VLIV DÁVKOVACÍHO INTERVALU MODIFIKAČNÍHO ČINIDLA NA ZMĚNU TOPOGRAFIE MODIFIKOVANÉHO POLYSTYRENU	84
11.8	VLIV OPAKOVANÉ MODIFIKACE NA ZMĚNU POVRCHOVÉHO RELIÉFU PS	86
11.9	VLIV TEPLoty POUŽÍVANÉHO MODIFIKAČNÍHO ČINIDLA NA ZMĚNU POVRCHOVÉHO RELIÉFU PS	87
11.10	KONTROLA HOMOGENITY MODIFIKOVANÝCH POVRCHŮ PS.....	92
11.11	APLIKACE UPRAVOVANÝCH PS POVRCHŮ PRO PŘÍPRAVU SUPERHYDROFOBNÍCH POVRCHŮ	94
ZÁVĚR		96
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		98
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		103
SEZNAM OBRÁZKŮ		104

ÚVOD

Tenkovrstvé úpravy povrchů a zkoumání fyzikálně-chemických vlastností povrchů pevných látek, na kterých se tyto vrstvy připravují, jsou předmětem intenzivního zájmu v mnoha technologických a výzkumných oborech.

Jedním z významných průmyslových odvětví, kde si intenzivní výzkum povrchů pevných látek vyžádal nový obor, je elektrotechnika. Vznikl nový pojem fyzikální elektronika, jenž se zabývá studiem elektrických vlastností pevných látek a elektronickými procesy v nich probíhajícími, jejichž rozvoj v několika předešlých dekadách nemá v historii přírodních a technických oborů obdoby.

Neustálé snahy o miniaturizaci a snížení spotřeby energie elektronických systémů vedou k přechodu z klasické polovodičové elektroniky k mikroelektronice. Tím vznikla řada nových problémů, které se dříve neobjevovaly nebo se objevovaly pouze v omezené míře u systémů makroskopických. Zmenšování rozměrů elektronických prvků do velikosti mikrometrů a menších, a to jak co se týče jejich laterálních rozměrů, tak i jejich tloušťky, vede ke zvýšení důležitosti zkoumání vlastností materiálů v tenké povrchové vrstvě, kterou zpravidla označujeme jako „povrch“.

Tenko-vrstevnaté systémy tedy tvoří základ mikroelektronických součástek, dále se uplatňují v optických a optoelektronických prvcích, ochraně povrchů proti vnějším vlivům, úpravě povrchových mechanických vlastností, v heterogenní katalýze a mnoha dalších oblastech.

Jednou z velmi progresivních aplikačních oblastí tenkovrstvých povrchových úprav je příprava „super“ povrchů. Tj. příprava povrchů vyznačujících se nesmáčivostí vodou a samočisticím efektem. V mnoha případech pochází inspirace na přípravu takovýchto hierarchicky strukturovaných povrchů přímo z přírody, uveďme nejznámější případ a to je lotosový list.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POVRCHOVÉ ÚPRAVY A JEJICH VÝZNAM

Povrchové úpravy jsou zásadní fází dokončování a zvyšování užité hodnoty materiálů a výrobků. Na jejich významu neubývá ani v současné době a to z hlediska technologického při ochraně proti působení vnějších vlivů a také pro zlepšení celkového vzhledu.

Před výše uvedenými vlivy je možné ochránit povrch několika základními způsoby a to fyzikální nebo chemickou cestou.

Cílem všech povrchových úprav je zlepšovat odolnost vlastních materiálů nebo již hotových výrobků a udržovat je tak v perfektním vzhledovém i funkčním stavu.

Povrchovou úpravou je materiál chráněn na základě některého z těchto principů:

- Vzniklá povrchová vrstva je souvislá, nepropustná a tedy dokonale chránící materiál od okolního prostředí.
- Na povrchu upravovaného materiálu je vytvořena slitina, která lépe odolává proti působení vnějších vlivů.
- Upravovaný materiál je chráněn povrchovou vrstvou a to elektrochemicky, cestou katodické ochrany.
- Součástí materiálů je složka separující se na povrchu, které zvyšuje odolnost vůči oxidačním vlivům z okolí [1].

1.1 Technologie povrchových úprav

Povrchové úpravy lze z technologického hlediska rozdělit do dvou základních fází. V první fázi se musí před vytvořením ochranné vrstvy nejprve připravit povrch. Ve druhé fázi se poté vytváří na již připraveném povrchu vlastní ochranná vrstva.

1.1.1 Úprava povrchu před vytvořením ochranné vrstvy

Povrch upravovaného materiálu nemusí být po výrobě vhodný k okamžitému vytváření ochranné vrstvy, nemusí vykazovat požadovanou kvalitu a zpravidla bývá znečištěn. Povrchové nečistoty bývají dvojího druhu:

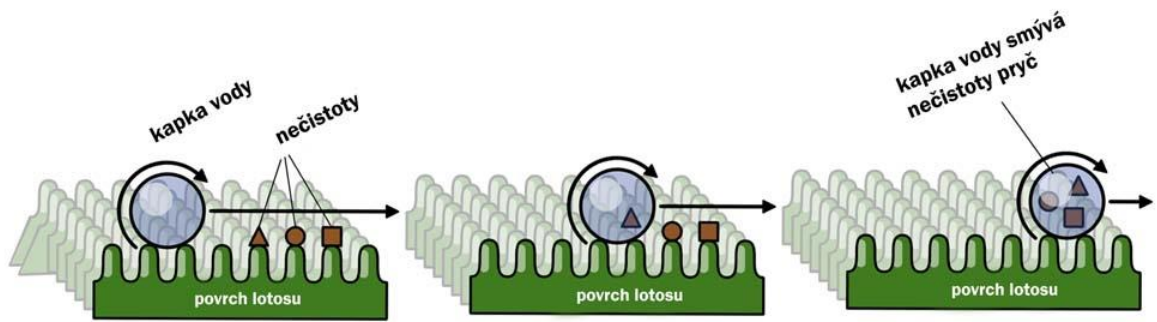
- Nečistoty z okolí, které bývají označovány jako cizí, a které na povrchu ulpívají adhezními silami. Především se tedy jedná o mechanické nečistoty jako je mastnota a prach.
- Dalšími jsou nečistoty, které s povrchem spojuje chemická vazba. Jedná se o nečistoty vlastní vzniklé korozi na povrchu.

Účelem přípravy povrchu pro povrchovou úpravu je tedy odstranění hrubých nečistot a produktů vzniklých korozi, dále odmaštění a dosažení požadované kvality povrchu. Způsoby úpravy povrchu se dělí podle mechanismu na mechanické (broušení, leštění, kartáčování, otryskávání atd.) a fyzikálně-chemické (odrezování, chemické leštění, moření, odmašťování atd.) [1].

1.2 Samočistící povrchy

Idealizovaným typem povrchu je takový, který se udržuje čistý sám o sobě, tzn. vykazuje samočistící efekt. Samočistící schopnost povrchu je vlastnost, která byla pozorována při interakci mezi lotosovými listy a vodou [2]. Toto pozorování, inspirace přírodou zapříčinila vznik nových technologií, které by byly schopné připravovat nové typy povrchů s podobným efektem. Zásadním faktorem pro vývoj a pochopení funkce takovýchto povrchů a vrstev bylo objevení Mikroskopie atomárních sil [3].

V současné době je připravováno velké množství povrchů a úprav s cílem připravit vysoce hierarchizovaný povrch vyznačující se samočistícím efektem, superhydrofobitou, viz. Obrázek 1 [4, 5]. Byla vyvinuta celá řada metod a postupů přípravy založené na mechanickém zdrsnění povrchu [6], plazmatické úpravě [7], nanášení ochranných vrstev [8], filmů nebo folií jak z roztoku nebo plynného stavu [9]. Dále lze například uvést metody založené na procesu postupného vytváření struktury skládáním (depozicí) jednotlivých atomů do požadované struktury na povrch upravovaného materiálu. K tomuto procesu se nejčastěji využívá plazmové technologie, která se díky tomu stala slibnou technikou povrchové úpravy pevných látek [7].



Obrázek 1 – Podstata samočistícího efektu [10].

2 TENKÉ POLYMERNÍ VRSTVY

Tenkou vrstvu lze definovat jako útvar, jehož jeden rozměr (zpravidla tloušťka) je zanedbatelný vůči ostatním dvěma rozměrům. Za tenké vrstvy můžeme považovat vrstvy o tloušťkách v rozsahu od jedné atomární vrstvy až do několika desítek μm . Vrstva připravená na povrchu nějakého substrátu je omezena dvěma rozhraními, přičemž rozhraní s vnějším prostředím můžeme nazývat povrchem.

Jak již bylo uvedeno, tenká vrstva je ohraničena dvěma co do vzdálenosti velmi blízkými rozhraními, což vysvětluje často specifické a od objemových vlastností (někdy značně) odlišné fyzikální vlastnosti tenkých vrstev.

Vlastnosti tenkých vrstev závisejí na mnoha parametrech, z nichž vedle chemických a strukturních parametrů je nutno zmínit i interakci se substrátem (vytváření vazeb a přenos náboje) a okolním prostředím (např. kontaminace nebo adsorpce plynů na povrchu může hrát významnou roli) [1].

2.1 Aplikace tenkých vrstev

V současné době je počet aplikací tenkých vrstev obrovský a to pro jejich význačné vlastnosti v optických, elektrických a mnoha dalších oblastech. Dále může tenká vrstva značně ovlivnit různé procesy probíhající na rozhraní, jako je koroze, tření a jiné. Například povrchová odolnost skla se může zlepšit nanesením vrstvy Al_2O_3 , díky které se podstatně ovlivní její optické vlastnosti. V jiných případech se sklo pokrývá vrstvou SiO_2 , která ovlivňuje povrchové napětí a tedy možnost proběhnutí chemických reakcí v rozhraní. V elektronové mikroskopii se využívá šikmého napaření tenké vrstvy nějakého těžkého kovu na zkoumaný vzorek, díky čemuž se vytvoří na jeho povrchu stínování a zviditelní se reliéf. Hlavní využití aplikací tenkých vrstev leží v oblasti optiky a elektroniky.

2.1.1 Optické aplikace

Optické aplikace tenkých vrstev našly široké průmyslové uplatnění již v roce 1912, kdy byla vyrobena první zrcadla napařením kovů. Od té doby se užívá absorbujících tenkých vrstev v mnoha optických přístrojích, jako jsou například astronomická zrcadla. Další optickou aplikací jsou například antireflexní vrstvy, což jsou speciální povlaky různých slou-

čenin, které jsou napařeny za velmi vysokých teplot na povrch např. čočky. Úkolem této vrstvy je zabránit světelným ztrátám snížením odrazivosti povrchu, na kterém je nanášena.

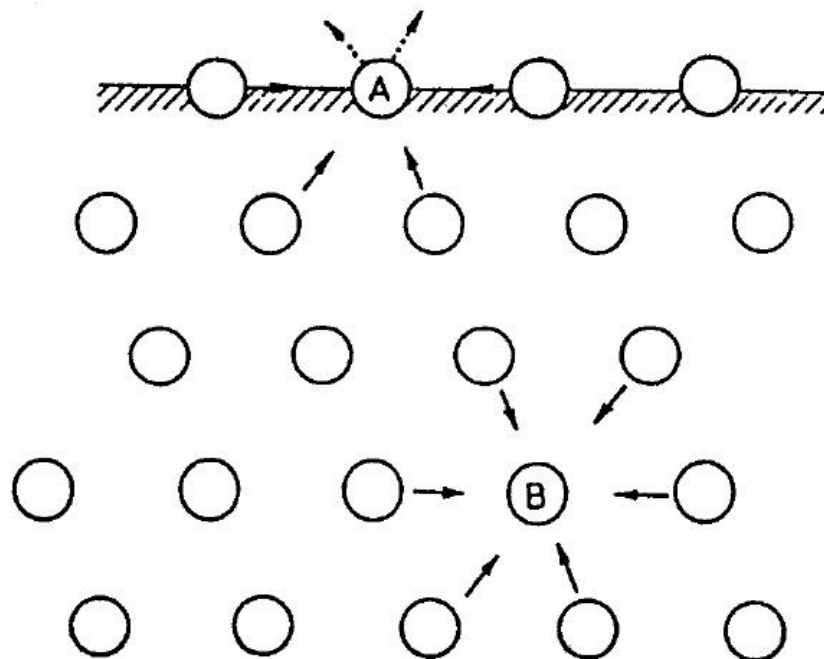
2.1.2 Aplikace v elektronice

Aplikace tenkých vrstev v elektronice nabývají na stále větším významu a to v důsledku zmenšování rozměrů elektronických systémů a zajištění jejich dlouhodobé životnosti a spolehlivosti při nízkých výrobních nákladech. Dále se používají v digitálních záznamových médiích, ve fotočláncích, jako detekční vrstvy chemických senzorů atd. [1]

3 FAKTORY DETERMINUJÍCÍ VLASTNOSTI PŘIPRAVOVANÝCH VRSTEV

3.1 Interakce s povrchem

Fyzikální vlastnosti povrchu a rozhraní jsou obecně odlišné od vlastností materiálů objemových. To je zapříčiněno jiným okolím povrchových atomů, jež mají menší počet nejbližších sousedních atomů (tzv. koordinační číslo) vzhledem k přerušení atomárních vazeb při vytváření povrchu, nebo prostě jinými sousedními atomy v případě rozhraní. Povrch lze tedy obecně chápat jako poruchu v periodicitě krystalové mříže (obr. 2). Povrchové vlastnosti závisejí na mnoha parametrech, jako například chemickém složení povrchu a krystalografickém uspořádání povrchových atomů, jak bylo naznačeno výše.



Obrázek 2 – Schéma rozložení sil působící na atom v povrchu (A) a uvnitř (B) krystalu [1].

3.2 Samoorganizace

Při procesu samoorganizace roste spontánně a tedy bez vnějšího zásahu organizace určitého systému. Jde o proces evoluce kdy vývoj nových a složitých struktur probíhá pouze díky systému samotnému. Tomuto procesu lze porozumět na základě totožných procesů, jenž řídí procesy evoluce ovlivněné prostředím. Samoorganizace je důsledkem vnitřní variace, kterou nazýváme „fluktuace“ nebo „náhodný šum.“ Princip, na kterém tyto fluktuace vy-

tvářejí uspořádané selektivně udržované konfigurace, objasnil Hein von Foester. Princip, kterým vzniká z fluktuací řád, definoval Ilya Prigogine. Tyto principy jsou specifickým případem principu výběrové mnohotvárnosti [11].

Růst organizace lze měřit poklesem statické entropie, tedy míry neuspořádanosti daného systému. Systém, u kterého dochází k samoorganizaci, tedy snižuje svoji termodynamickou entropii a v důsledku druhého zákona termodynamiky musí nutně tuto entropii uvolňovat do okolí vlivem disipace. Důležité je pro pochopení teorie samoorganizace hmoty rozlišovat mezi rovnovážnou a nerovnovážnou teorií termodynamiky. Rovnovážným stavem, tedy takovým, při kterém je vyčerpána možnost jakékoliv změny je např. stav smísení mléka s kávou, při kterém vznikne kapalina hnědé barvy. V průběhu procesu mísení, tedy v nerovnovážném stavu se objevují vířivé strukturní obrazce bílého mléka v černé kávě.

V dynamických systémech, které jsou daleko od rovnovážného stavu, se objevuje vysoký stupeň uspořádanosti, v podobě shluků molekul, jenž se chovají koordinovaně jak v prostoru, tak v čase. Tyto shluky molekul byly označeny Ilyou Prigoginem, jako „disipativní struktury“, jelikož vznikají díky výměně energie a hmoty s okolím, v důsledku čehož dochází k celkovému růstu entropie. Tyto složité a vzájemně provázané procesy, které vedou ke vzniku disipativních struktur, jsou nazývány samoorganizací. Proces samoorganizace je velmi často využíván pro přípravu velmi specifických povrchových úprav, jak dokládá celá řada odborných publikací [11].

3.3 Marangoniho efekt

Při Marangoniho efektu dochází k přesunu hmoty mezi kapalinami v důsledku gradientu rozdílných povrchových napětí, jelikož kapalina s vyšším povrchovým napětím působí na okolí více než kapalina s nižším povrchovým napětím a tedy dojde právě vlivem gradientu povrchových napětí k tomu, že kapalina začne proudit pryč od oblasti s nízkým povrchovým napětím. Tento gradient povrchového napětí může být rovněž vyvolán koncentračním nebo teplotním spádem.

Příkladem marangoniho efektu jsou slzy, které se tvoří na skleničce od vína, jelikož alkohol, který víno obsahuje má nižší povrchové napětí než voda, proto při smíchání alkoholu s vodou bude oblast s nižší koncentrací alkoholu působit na okolní tekutiny silněji než oblast s vyšší koncentrací alkoholu tedy nižším povrchovým napětím. Kapalina proto má tendenci proudit z oblasti vyšší koncentrace alkoholu a smáčí sklenici při pohybu vzhůru. Na

stěně dochází k odpařování alkoholu, čímž dojde ke snížení koncentrace, v důsledku čehož vzroste povrchové napětí. Díky rozdílnému povrchovému napětí na stěně a na hladině stoupá kapalina opět po stěně vzhůru. V momentě, kdy začnou dominovat gravitační síly nad povrchovým napětím, dojde ke stékání kapek dolů.

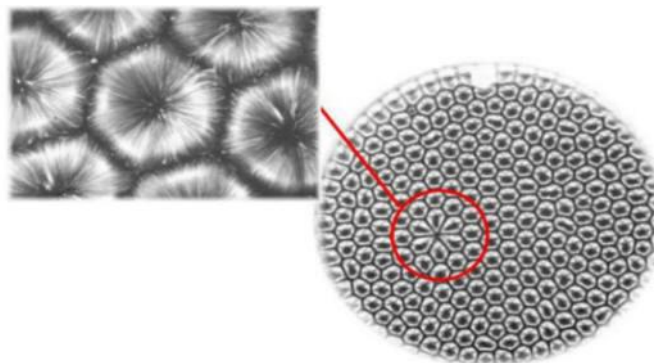
Poměr mezi povrchovým napětím a viskózními silami udává bezrozměrná veličina tzv. Marangoniho číslo [12].

$$Ma = \frac{\sigma' \Delta T d}{\eta a} \quad (1)$$

Kde σ' udává změnu povrchového napětí s teplotou, ΔT znamená rozdíl teplot mezi volným povrchem a spodní vrstvou, d je výška vrstvy kapaliny, η označuje dynamickou viskozitu, a je teplotní difuzivita. Hodnota kritická pro vyvolání tohoto typu nestability je $Ma=80$ [13].

3.4 Bénardova-Marangoniova nestabilita

Bénardova nestabilita je typickým příkladem samoorganizace, při kterém je nerovnováha udržována nepřetržitým tokem tepla systémem, přičemž dochází k vytváření složité prostorové struktury, ve které dochází k pohybu molekul a tvorbě hexagonálních buněk. K této nestabilitě dochází, pokud se tekutina zahřívá rovnoměrně od spodu, přičemž se ustavuje stálý tok ode dna směrem vzhůru. V prvotní fázi zůstává samotná tekutina v „klidu“ a k přenosu tepla dochází vedením. Při dosažení kritické hodnoty rozdílu teplot mezi horní vrstvou a povrchem se změní vedení tepla na proudění neboli konvekci, při kterém se teplo přenáší koherentním pohybem velkého počtu molekul. V této fázi se objevují hexagonální buňky, ve kterých horká tekutina stoupá středem a chladnější klesá podél stěn ke dnu, viz. příklad na Obrázku 3. Směr organizovaného proudění kapaliny je v tomto případě změnou povrchového napětí, tj. Marangoniho efektem, z tohoto důvodu tuto nestabilitu označujeme jako Bénard-Marangoniho [14].



Obrázek 3 – Bénard – Marangoniho buňky [15].

3.5 Vliv rozpouštědla na morfologii tenké vrstvy

Vhodným výběrem rozpouštědla a koncentrací roztoku můžeme zejména v polymerních systémech ovlivnit množství zapletenin jednotlivých klubek. Pokud použijeme termodynamicky dobré rozpouštědlo, pak molekuly rozpouštědla pronikají mezi polymerní řetězec, které v důsledku toho expandují. V opačném případě, tedy pokud použijeme špatné rozpouštědlo, dochází ke kontrakci klubka. Definice dobrého a špatného rozpouštědla je dána množstvím interakcí mezi rozpouštědlem a polymerem s čímž souvisí parametry rozpustnosti rozpouštědla a polymeru. Výsledná morfologie povrchu tenké vrstvy i pevnost v tahu je pak tedy ovlivněna vhodným výběrem rozpouštědla [16].

Klíčem k pochopení chování polymerních směsí a jejich vlastností je termodynamika. Díky nízkému difúznímu koeficientu je složité dosáhnout podmínek, za kterých dochází k termodynamické rovnováze. Mísitelnost polymerů je dána křehkým rovnovážným vztahem mezi entropickými a entalpickými silami. Mísitelnost a fázovou rovnováhu můžeme v dnešní době popsat několika známými teoriemi jako například: Teorii Flory-Huggise nebo stavové rovnice, Simhovu teorii děr či plynový mřížkový model.

Nejpoužívanější je v dnešní době Flory-Hugginsova teorie, ve které platí pro mísitelnost polymerů vztah, který se nazývá Flory-Hugginsova rovnice [50].

$$\Delta G_{směm} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi n \varphi_1 \varphi_2) \quad (2)$$

Kde R je molární plynová konstanta, T termodynamická teplota, n vyjadřuje počet molů, φ objemový zlomek složky a χ je interakční parametr.

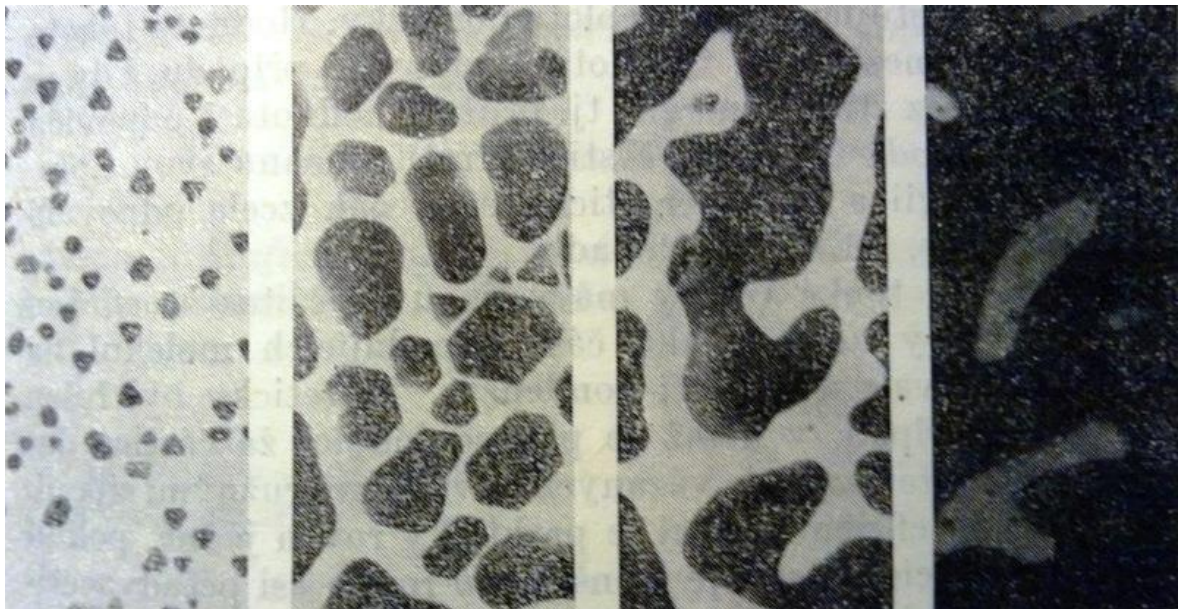
Parametr χ je významnou veličinou sloužící k charakterizaci a kvalitativnímu přiblížení interakcí mezi polymerem a rozpouštědlem. Ve vztahu k polymeru můžeme rozpouštědla

rozdělit na dobrá, špatná a ideální neboli θ rozpouštědla. Za předpokladu, že při dané teplotě je pro dvojici polymer – rozpouštědlo hodnota $\chi < 0,5$ dochází pro tuto dvojici v tomto systému k neomezené mísitelnosti a rozpouštědlo je označováno jako dobré. Za předpokladu, že je parametr $\chi > 0,5$ dochází k omezené mísitelnosti a toto rozpouštědlo se označuje jako špatné. K ideálnímu chování reálného systému polymer - rozpouštědlo dochází právě tehdy, kdy je parametr $\chi = 0,5$, v tomto případě hovoříme o ideálním neboli θ rozpouštědle [16].

4 STADIA VYTVÁŘENÍ TENKÝCH VRSTEV

Jako příklad průběhu tvorby tenkých vrstev bude uveden případ napařování částic, tj. fyzikální sorpce částic k povrchu. Při pozorování vrstev vytvářených napařováním v zorném poli elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že vznik vrstev je možno rozdělit na určitá stádia, která jsou ve všech případech podobná. Tyto stádia lze označit jako (viz. Obr. 4):

- a. Nukleace (vytváření jader).
- b. Růst jader.
- c. Tvorba souvislé sítě.
- d. Zaplňování kanálků.



a. b. c. d.

Obrázek 4 – Stádia vytváření tenkých vrstev na povrchu [1].

4.1 Nukleace

Částice dopadající na podložku, na které se má vytvořit tenká vrstva ztrácí část své energie a jsou k povrchu přitaženy silami, které mají většinou dipólový nebo kvadrupólový charakter. Z toho důvodu se na určitou dobu stanou částicemi adsorbovanými na povrchu. Ztrátu energie částice, která dopadla na povrch a pak se opět vzdálila, charakterizujeme koeficientem akomodace α :

$$\alpha = \frac{T_d - T_v}{T_d - T_p} \quad (3)$$

kde T_d je teplota, která odpovídá energii dopadající částice, T_v je teplota, která odpovídá částici vyletující a T_p je teplota podložky. Hodnoty tohoto koeficientu leží v rozmezí 0 až 1, přičemž hodnota 0 odpovídá situaci, kdy se částice dopadající odrazí pružně, tedy bez ztráty energie a její energetický stav pak odpovídá teplotě podložky, na kterou dopadla.

Pro vznik tenké vrstvy má velkou důležitost koeficient kondenzace, který říká, jak velká část dopadajících molekul na podložce ulpí trvale a vytvoří kondenzát. Teoreticky byl řešen zjednodušený případ, v němž se předpokládalo, že částice dopadá na lineární řetěz částic vázaných navzájem pružnými silami. Bylo zjištěno, že pokud energie dopadající částice je menší nebo rovna asi pětadvacetinásobku energie desorpce na příslušné podložce, pak je koeficient ulpění prakticky roven jedné. Pro většinu částic je tedy velmi pravděpodobné, že zůstanou na povrchu fyzikálně adsorbovány, jelikož energie desorpce bývá asi 1 až 4 eV, a to by odpovídalo teplotě dopadajících částic řádově 10^5 K, což je teplota vysoce převyšující teploty používané při normálním vypařování. Fyzikálně adsorbované částice setrvávají na povrchu po určitou dobu τ_s :

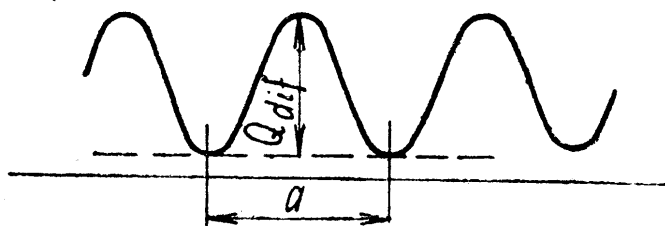
$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp \frac{Q_{des}}{kT} \quad (4)$$

kde ν je vibrační frekvence atomů na povrchu, k je Boltzmannova konstanta, Q_{des} je desorpční teplo příslušné částice na dané podložce a T je teplota částice, která leží v intervalu mezi teplotou vypařovačla a teplotou podložky. Částice, která nebyla plně adsorbována, si zachová určitou přebytečnou část energie, díky které se může pohybovat po povrchu. Tomuto pohybu poté říkáme migrace nebo také povrchová difúze. Během doby, po kterou částice setrvává na povrchu, může být převedena do stavu chemické adsorpce, jenž je charakterizován mnohem větší desorpční energií, což znesnadňuje znovu vypaření částice. Doba setrvání částice τ_s je vysoká, což znamená, že se vlivem difúzního pohybu po povrchu setká s jinou částicí, se kterou vytvoří dvojici. Tato dvojice má poté mnohem menší pravděpodobnost opětovného vypaření než částice jednotlivá, jelikož energie desorpce je navýšena o energii disociace vzniklé dvojice a tím dojde k vytvoření podmínek pro kondenzaci.

Částice se na povrchu vlivem povrchové difúze dostane obecně do určité střední vzdálenosti \bar{X} od svého místa dopadu, která je dána vztahem:

$$\bar{X} = (2D_d \tau_s)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

kde D_d je koeficient povrchové difúze, přičemž povrch může být znázorněn určitým potenciálovým reliéfem (viz. Obrázek 5).

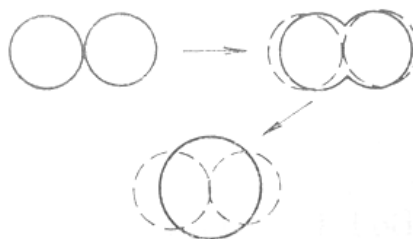


Obrázek 5 – Potenciálový reliéf [1].

Vazebná energie na povrchu není všude stejná a adsorbovaná částice se snaží zaujmout co nejvýhodnější energetický stav s minimální energií (viz. Obrázek 5). Je tedy vždy lokalizována v některém „údolí“ potenciálového reliéfu a při přechodu do některé sousední pozice musí vždy překonat vzdálenost a , na které se nachází potenciálová bariéra, která je rovna aktivační energii povrchové difúze Q_{dif} . Pakliže budou dvě sousední jádra tvořená shlukem několika částic tak blízko, že se oblasti s poloměrem přibližně \bar{X} překryjí, bude vytváření dalších jader prakticky zastaveno, neboť všechny další částice se budou připojovat k již existujícím ostrůvkům. K tvorbě kondenzačních jader dojde pouze, pokud bude rychlost napařování dostatečně velká, jelikož by se částice mohla vypařit dříve, než se setká s další částicí.

4.2 Růst jader a tvorba souvislé sítě

Pro vznik konečné struktury vrstvy jsou důležitá i další stádia jejího růstu a to zejména narůstání jednotlivých ostrůvků a poté jejich spojování. Na podložce mohou v průběhu růstu vznikat zárodky s různou krystalickou orientací. Při kontaktu dvou ostrůvků dojde k jejich splnutí a jádra se při tomto procesu chovají jako dvě splývající kapky (viz. Obrázek 6).



Obrázek 6 – Schéma splývání dvou jader [1].

V některých případech má ostrůvek před splynutím tvar krystalitu, je tedy ohraněn, avšak během splývání se chová jako kapalina a po splynutí opět dodatečně vytvoří krystalit. Tento jev přechodu z krystalického stavu do kapalného a naopak lze sledovat také pomocí difrakce elektronů. Předpokládá se, že při splynutí dvou jader se uvolní určitá energie, která stačí na dočasné roztavení krystalitů a po splynutí teplota po určité době klesne a nově vzniklý ostrůvek znovu vykryštalizuje [1].

4.3 Vliv různých faktorů na konečnou strukturu vrstvy

Mnoho fyzikálních vlastností tenkých vrstev, kterých se využívá v praktických aplikacích, je závislých na struktuře vrstvy. Z toho důvodu je důležité vědět, jak jednotlivé faktory mohou ovlivnit vytváření vrstvy a její struktury.

Pro vytváření konečné struktury vrstvy je důležitý nejen proces nukleace, ale také proces dalšího růstu. Dále se může uplatnit ještě rekryštalizace, probíhající zvláště při zvýšené teplotě v již hotové vrstvě. K vytvoření orientované vrstvy nestačí tedy jen to, aby se na počátku vytvořil velký počet jader s danou orientací, ale také aby tato jádra měla optimální podmínky pro růst a aby rostla rychleji než eventuálně vzniklá jiná jádra a tedy, aby byla při rekryštalizaci preferována.

Všechna stádia mohou být podstatně ovlivňována cizími atomy na povrchu podložky, což vysvětluje velkou rozmanitost výsledků získaných při sledování růstu orientovaných vrstev v závislosti na konkrétních podmínkách.

Nečistoty na povrchu ovlivňují nejen vazebnou energii mezi nanášenou látkou a podložkou a tím rozměr a podmínky růstu krystalických jader, ale mohou vést i k sekundární nukleaci, jestliže na čisté podložce již další jádra nevznikají [17].

5 ZPŮSOBY NANÁŠENÍ POVRCHOVÝCH VRSTEV

Postupy při vytváření tenkých povrchových vrstev lze rozdělit do několika skupin:

- Metody chemické
- Metody fyzikální
- Metody fyzikálně – chemické

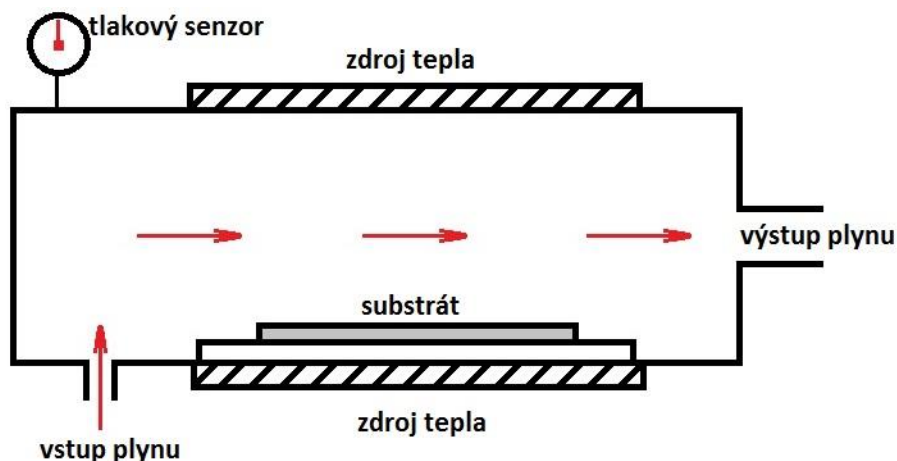
Kritériemi, podle kterých se zvolí nejvhodnějšího postupu přípravy povrchové vrstvy, jsou chemické složení, čistota, požadovaná tloušťka vrstvy, síla s kterou musí vrstva přilnout k povrchu, atd.

Další možností úpravy povrchu s ohledem na požadavky jeho ochrany a změnu funkčních vlastností je modifikace originálního povrchu a to metodami jako je např. iontové leptání, plazmové leptání, koronový výboj, chemické oxidace, mechanické zdrsňení a leštění [18].

Jako příklad povrchových úpravy fyzikální či chemickou cestou lze uvést chemickou a fyzikální depozici z plynné fáze.

Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

CVD je metodika, která využívá pro přípravu tenkých filmů chemický proces depozice z plynné fáze, kdy je substrát vystaven účinkům jedné či více těkavých složek, jenž na povrchu substrátu mezi sebou reagují nebo se rozkládají a to za účelem vzniku žádoucího materiálu, povrchové vrstvy. Tloušťka nanesené vrstvy se pohybuje v intervalu 0,1 až 10 μm . Chemická depozice z plynné fáze probíhá v systému s otevřeným vstupem a výstupem plynu, viz. Obrázek 7. Vstupní sloučeniny mohou být organické (např. organokovové sloučeniny) nebo anorganické (např. halogenidy). V průběhu procesu mnohdy dochází k uvolňování vedlejšího produktu, který je těkavý a zpravidla bývá odváděn z reakčního prostoru proudem plynu nebo evakuačním zařízením. Jedná se o metodu, která se v hojně míře využívá v polovodičovém průmyslu. Využívá se k přípravě mnoha forem oxidu křemičitého (amorfní, krystalický, epitaxní), uhlíkových vláken, dále se touto metodou připravují syntetické diamanty [19].



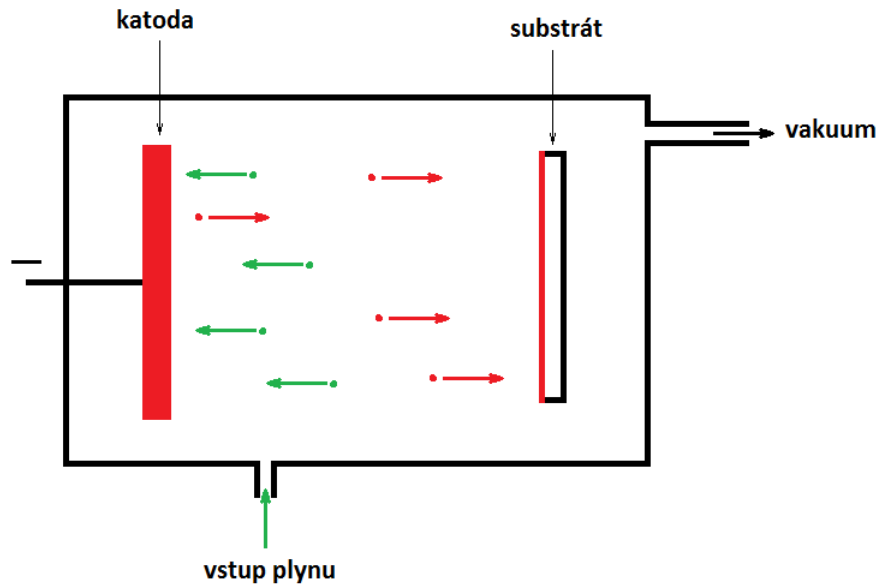
Obrázek 7 – Princip chemické depozice z plynné fáze.

Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD)

Při tomto postupu povrchové úpravy je zvolená látka uvolňována zpravidla z kapalného nebo tuhého zdroje ve formě atomů či molekul. Následně je ve formě páry transportována plazmatem či nízkotlakým prostředím k substrátu, na kterém kondenzuje, viz. Obrázek 8. Fyzikální depozice se obvykle používají k tvorbě vrstev, které se pohybují v intervalu 10^{-3} – $10 \mu\text{m}$. Lze je také využít k nanášení multivrstev, či vrstev jejichž složení se mění. Při této metodě se používají nízké pracovní tlaky ($<100 \text{ Pa}$) na rozdíl od technik chemické depozice z plynné fáze. Touto metodou (PVD) lze nanášet široké spektrum organických i anorganických vrstev. Procesy PVD se dají dělit na dvě základní skupiny – napařování a napařování. Přičemž napařování probíhá na principu sekundární emise iontů, při kterém se kinetická energie přenáší z energetické částice na pevný nebo kapalný zdroj, což má za následek přechod povrchových atomů do plynné fáze. Zdrojem částic je zpravidla iontové dělo nebo plazma za nízkého tlaku ($<0,5 \text{ Pa}$), v důsledku čehož u částic, které přešly do plynné fáze, dochází k minimu srážek. Substrát i zdroj jsou umístěny ve vakuové komoře (10^{-2} – 10^{-5} Pa). Katoda je připojena ke zdroji záporného přepětí a substrát bývá umístěn proti katodě. Katoda bývá vyrobena z prvků slitin nebo chemických sloučenin. Jestliže vložíme do systému magnetické pole, získáme magnetronové napařování, které se vyznačuje vyšší účinností ionizace [20].

Principem napařování je převod materiálu do plynného stavu různými způsoby zahřátí (odporově, indukčně, katodickým a anodickým obloukem). Proces napařování probíhá ve vakuu v intervalu 10^{-3} – 10^{-8} Pa . Při použití obloukového napařování dochází ke vzniku

drobných kapek během procesu nanášení, jež negativně ovlivňuje kvalitu povlaku. Odstranit tento problém lze použitím elektromagnetického filtru, jenž makročástice eliminuje, přičemž ale dojde ke zpomalení procesu.



Obrázek 8 - Princip fyzikální depozice z plynné fáze.

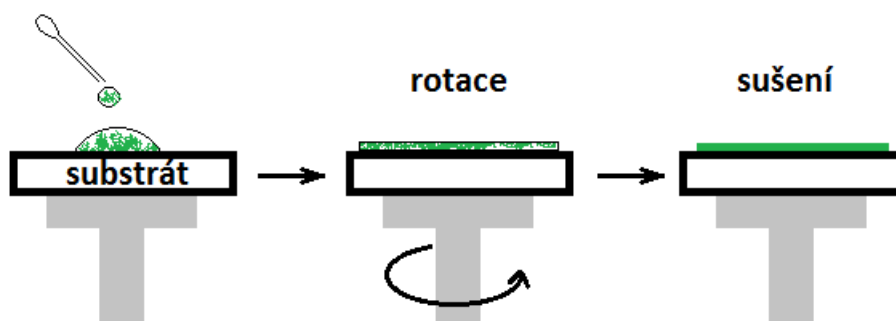
6 METODY NANÁŠENÍ POLYMERŮ NA POVRCH S PŘEVAŽUJÍCÍMI NEKOVALENTNÍMI INTERAKCEMI

6.1 Spin Coating

Jde o metodu, při které se nanáší tenká vrstva z kapalně fáze. Materiál organický, anorganický nebo směsný, ze kterého bude tenká vrstva, proto musí být nejprve rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle. Jedná se o technologii, která je vysoce rozšířená a má vysokou reprodukovatelnost při nanášení tenkých uniformních vrstev na ploché substráty s velkými rozměry v řádech jednotek až desítek cm.

Technologie spin coatingu spočívá v nanesení malého objemu materiálu, jež má být deponován, na střed horizontálně uchyceného substrátu. Následnou rotací vznikají odstředivé síly, které způsobí, že se materiál rovnoměrně rozlije po povrchu substrátu a tím na něm vytvoří tenkou, homogenní, uniformní vrstvu, viz. Obrázek 9. Tloušťku vzniklé vrstvy lze ovlivnit mnoha parametry jako je např. zrychlení, rychlost otáčení, těkavost rozpouštědla, viskozita nebo koncentrace deponovaného materiálu. S ohledem na tyto parametry lze připravit vrstvy o tloušťce pod 10 nm. Z pohledu počáteční fáze depozice materiálu na substrát rozdělujeme na statickou, u které se materiál nanáší na nerotující substrát a dynamickou depozici, při které je za pomalé rotace substrátu vzorek „sprejován“ na celou plochu tohoto substrátu.

Již zmíněná schopnost dosáhnout stejných parametrů vrstvy na různých zařízeních, neboli reprodukovatelnost je dána tím, zda zůstávají během celého procesu konstantní parametry depozice [21,22].



Obrázek 9 – Průběh procesu tvorby tenké vrstvy pomocí metody spin-coating.

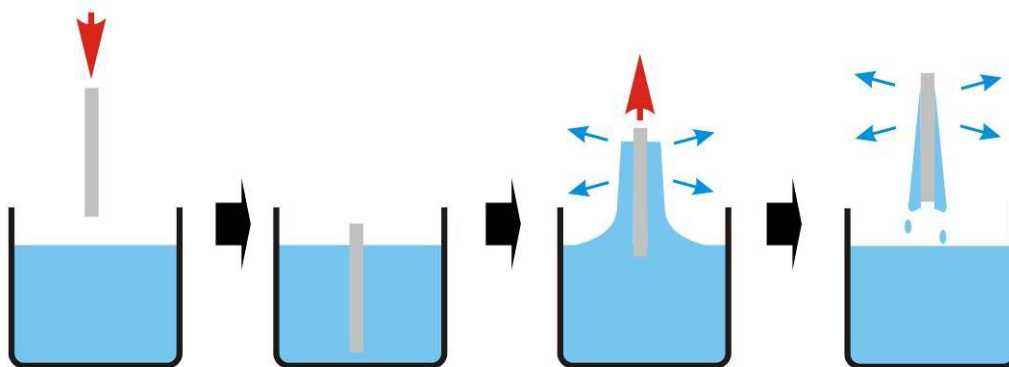
6.2 Dip coating

Jde o metodu, při které se deponovaný substrát vytahuje z nádržky s kapalným médiem. Vytvoření filmu na daném substrátu je proces, který zahrnuje složité fyzikální i chemické děje. Při vytahování substrátu z kapalného média ulpívá na jeho povrchu tenká vrstva, která se sušením a přidruženými chemickými reakcemi zpevňuje. Formování povrchu mokrého filmu a jeho sušení při vytahování z kapalného média napomáhá vypařování, laminární proudění výparů a následné ochlazování povrchu substrátu.

Proces formování filmu je z fyzikálního hlediska založen na mechanické rovnováze mezi zbytkovou a stékající vrstvou kapaliny z povrchu substrátu. Tečná napětí, která ve filmu působí, spolu s probíhajícím sušením mohou zapříčinit popraskání filmu. Důležitá je tedy rovnováha mezi viskózním tahem a gravitační silou, která je pro rovnováhu sil nejzásadnější.

Metoda dip coating patří mezi techniky, s jejichž pomocí lze vytvořit vrstvy na obou stranách substrátu ve stejnou chvíli. Této skutečnosti může být s výhodou využito např. při výrobě optických filmů. V případě kdy potřebujeme vytvořit vrstvu pouze na jedné straně substrátu, je zapotřebí zamezit přístup kapalného média k dané straně substrátu použitím např. adhezivní fólie, která se po nanesení filmu sloupne.

Vzniklé vrstvy mohou mít různou tloušťku od několika nanometrů pro filmy vytvořené z roztoků kovových solí až do několika mikrometrů pro systémy z anorganicko-hybridních materiálů [23,24].



Obrázek 10 - Průběh přípravy tenkých polymerních vrstev metodou dip-coating [23].

6.3 Spray coating

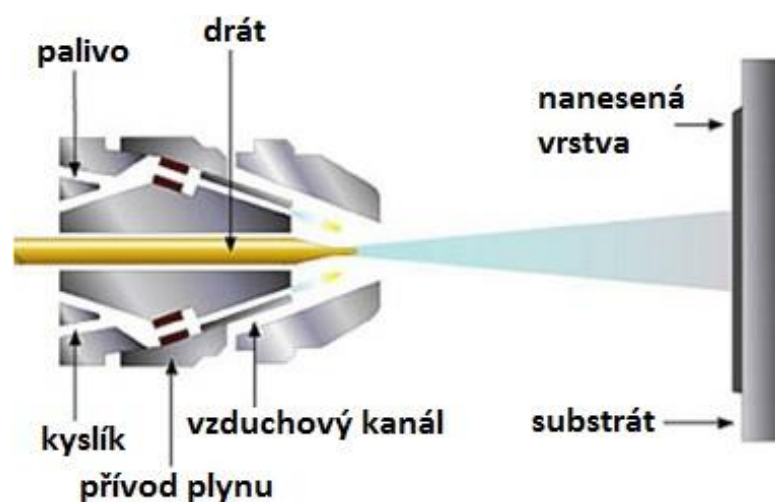
Spray coating je založen na principu urychlování částic materiálu, které mají být deponovány na povrch substrátu. Částice v podobě prášku nebo roztoku jsou tryskou pomocí hnačícího plynu rozstříkovány na povrch substrátu. Spray coating může probíhat ve dvou režimech, za nízkých nebo vysokých teplot nástřiku.

Hovoříme-li o nástřiku za nízkých teplot, jedná se o konvenční metodu studeného nástřiku, která probíhá za pokojové teploty. Z trysky vychází pod vysokým tlakem pracovní plyn, díky čemuž dochází k nanášení materiálu na substrát. Pracovním plynem bývá u konvenční metody vzduch, který musí unášet částice právě tak vysokou rychlostí, aby po dopadu na substrát došlo k jejich plastické deformaci a mechanickému zachycení na substrátu.

V případě nástřiku za vysokých teplot mluvíme o termickém nástřiku, kdy je deponovaný materiál během depozice zahříván či zcela roztaven. Takto se dají připravovat silnější vrstvy v rozmezí desítek mikrometrů až po jednotky milimetrů.

Speciálním případem spray coatingu je HVOF (high velocity oxygen fuel spraying), jedná se o metodu, při které se směs reakčních plynů acetylenu, kyslíku a pracovního plynu, kterým bývá dusík, nechá spolu s nástřikovaným materiálem po zapálení detonovat. Během detonace jsou částice urychleny na vysokou rychlost a následně deponovány na substrát.

Dalším případem je plazmové sprejování supersonickou tryskou, kdy je materiál ve formě prášku vstříknut do plazmového oblaku o vysoké teplotě, v důsledku čehož dojde k jeho ohřátí a současnému urychlení materiálu směrem na substrát [26].

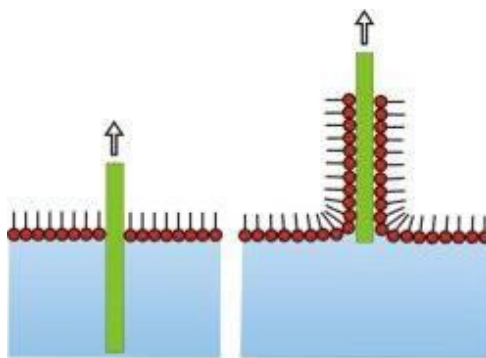


Obrázek 11 - Příklad konstrukce a funkce trysky pro metodu Spray coating [27].

6.4 Metoda Lagmuira-Blodgettová

Jde o jednu z nejlépe propracovaných metod pro depozici tenkých organických vrstev, díky které lze vytvářet i vícevrstevné struktury. Podstatou metody je vytvoření tenkého filmu na hladině vody a jeho opakované nanášení na postupně vytahovaný substrát z vodní lázně.

Při přípravě vícevrstevnaté struktury Lagmuira a Blodgettové filmu, zkráceně LB film, je nejprve vana naplněna roztokem sub-fáze a následně dojde k vytemperování tohoto systému na požadovanou teplotu. Dále se mezi pohyblivou bariéru a plovoucí bariéru vloží výchozí roztok. Depozice filmu na substrát probíhá při konstantní hodnotě povrchového tlaku. Při depozici materiálu na substrát dochází k úbytku plochy plovoucího filmu, který je kompenzován posunem stlačující se bariéry. Kvalita depozičního procesu je dána depozičním poměrem, což je hodnota úbytku plochy na hladině vztažená k celkové ploše vytahovaného substrátu. Nutno dodat, že úprava povrchu substrátu má výrazný vliv na celkový průběh depozice [28].



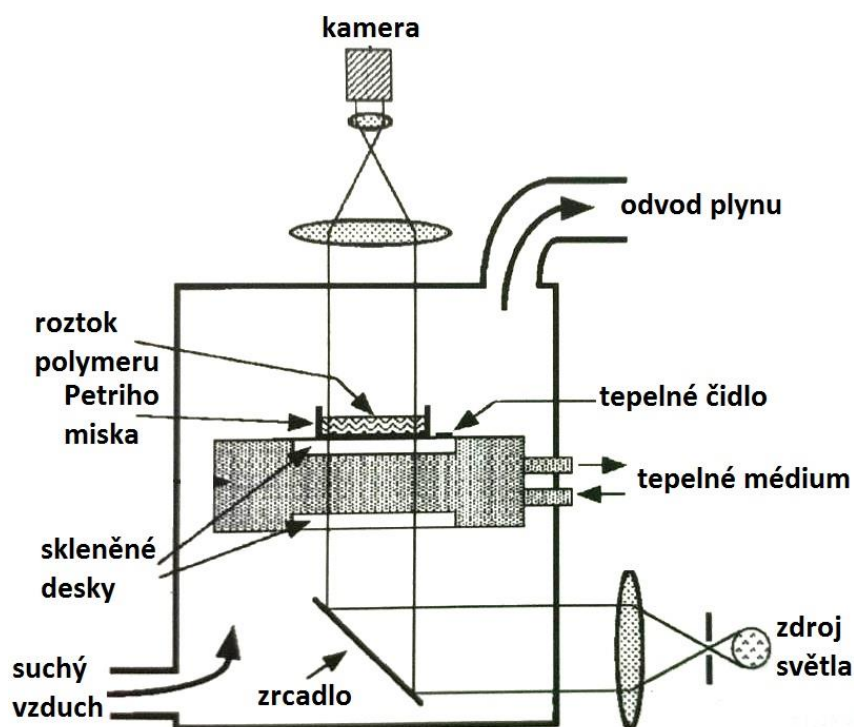
Obrázek 12 - Princip Lagmuira-Blodgettové metody [29].

6.5 Odlévání

Jedná se o proces z kategorie technologií, které slouží ke zpracování kapalných systémů. Mezi materiály, které se dají odlévat, patří jak termoplasty (např. PVC, PA, PMMA, atd.), tak i reaktoplasty (např. různé druhy pryskyřic) dále také v omezené míře latexy. Tato metoda je založena nejprve na úpravě polymeru do stavu, kdy je dobře tekutý. Mezi výhody této technologie patří možnost přípravy vrstev, které neobsahují vnitřní pnutí, úpravy tvarově náročných dílů v jednom kroku, minimální produkce odpadních komponent, konstrukční jednoduchost a s tím spojené nízké náklady na vzniklé výrobky. Nevýhodou je

nízká rozměrová přesnost, dlouhé pracovní cykly a omezení ve výběru vhodných plastů [30].

Proces odlévání polymerních filmů spočívá v převedení polymerů z tuhého stavu do formy roztoku. Roztok polymeru rozpuštěného ve vhodném rozpouštědle je poté vpraven do formy, která má tvar konečného výrobku. Poté je forma zahřívána, přičemž dochází k vypařování rozpouštědla a tvorbě polymerní vrstvy. Jelikož jsou rozpouštědla, ve kterých je polymer rozpuštěn většinou zdraví škodlivá, bývá zařízení, ve kterém se připravují tenké vrstvy metodou odléváním odvětrávána nebo pracují na kondenzačním principu [31]. Existuje celá řada parametrů jako například rychlost odpařování rozpouštědla, teplota, teplotní spád, počáteční viskozita roztoku atd., které zásadním způsobem ovlivňují morfologii povrchu [32]. Na obrázku 13 je znázorněn příklad konstrukce experimentální aparatury pro sledování průběhu solidifikace polymerní vrstvy ze zředěného roztoku v teplotních spádech [33].



Obrázek 13 - Příklad experimentálního zařízení pro sledování průběhu tvorby organizovaných struktury typu Bénard-Marangoniho buněk v průběhu solidifikace tenké polymerní vrstvy ze zředěného roztoku [33].

7 FÁZOVÉ SEPARACE

Metody separačních technik se velmi často používají k oddělování směsí biomakromolekul a dodnes mají svůj význam. Výhradně se používají při přípravě technických preparátů biopolymerů. Nutno dodat, že separace směsí biomakromolekul probíhá vždy postupně.

Vlastnostmi, které umožňují separaci makromolekul, jsou jejich molekulová hmotnost, adsorpční schopnost, vazebná afinita k jiným molekulám, rozpustnost, disociace, atd.

Rozpustnost biomakromolekul je dána několika významnými faktory, jako je obsah a složení organických rozpouštědel, vliv pH, vliv teploty, koncentrace solí [34,35].

7.1 Organická rozpouštědla

Makromolekuly mohou být separovány frakcionací s nepolárními rozpouštědly mísitelnými s vodou, jako je methanol, ethanol nebo aceton. Frakcionace je založena na principu změny dielektrické konstanty způsobené organickým rozpouštědlem. Tato změna má různý efekt na rozpustnost rozdílných makromolekul. Přídavkem organického rozpouštědla do vodného roztoku dochází dále ke snížení bodu tuhnutí celého roztoků, což minimalizuje možnost denaturace například při frakcionaci bílkovin [35].

7.2 Vliv pH

Vliv pH značně ovlivňuje rozpustnost celé řady biopolymerů, například u bílkovin je nejmenší v jejich izoelektrickém bodě [36].

7.3 Vliv teploty

Rozpustnost pro většinu látek i biomakromolekul obecně roste v závislosti na rostoucí teplotě. Pro reprodukovatelnost separace je proto nutné dodržovat určitý teplotní režim [35].

7.4 Obsah solí

Zejména rozpustnost biomakromolekul ve vodných roztocích je závislá na koncentraci rozpuštěných solí, které charakterizuje iontová síla:

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 \quad (6)$$

Kde c_i je látková koncentrace iontu i a z_i je náboj iontu i .

Při nízkých koncentracích roztoku se zvyšováním koncentrace solí roste i rozpustnost až do určitého maxima, po jehož překročení rozpustnost začne opět klesat [36].

7.5 Fázový přechod kapalina – kapalina

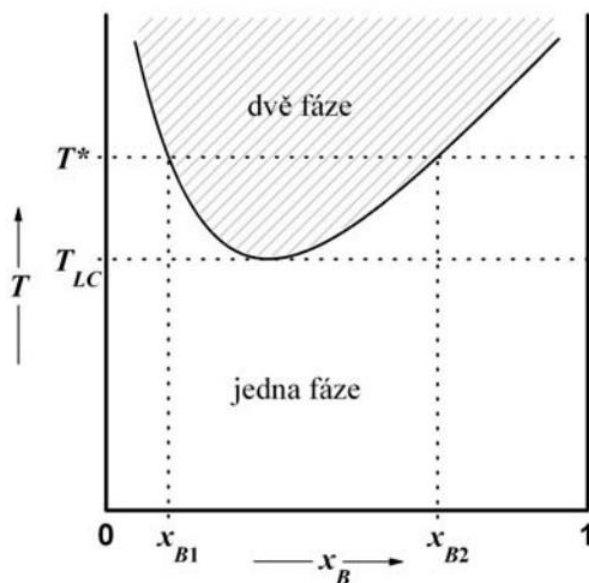
Fázovou separaci může vykazovat rovněž systém, který se skládá ze dvou částečně mísitelných kapalin. Tento systém můžeme charakterizovat kritickou rozpouštěcí teplotou. Jako příklad lze uvést systém složený z kapaliny A, do které přidáváme kapalinu B, čímž zvyšujeme molární zlomek x_b v roztoku při teplotě T^* . Jestliže přidáme malé množství kapaliny B, dojde k jejímu úplnému rozpuštění a roztok obsahuje jednu fázi, ovšem v případě přidání dalšího velkého množství kapaliny B již nedochází k jejímu rozpuštění a systém se skládá již ze dvou fází, které jsou ve vzájemné rovnováze. Při ještě dalším přidavku kapaliny B dojde k tomu, že se začne kapalina A rozpouštět v B a systém přejde zpět do stavu s jednou fází. (viz. Obrázek 14).

To zda se systém bude nacházet ve stavu s jednou nebo dvěma fázemi je možné ovlivňovat například teplotou. V tomto případě rozlišujeme dva typy chování. První typ je charakterizován tzv. horní kritickou rozpouštěcí teplotou. Zahřátím systému nad tuto teplotu způsobí dostatečný pohyb částic v roztoku a obě komponenty A a B budou plně mísitelné. Druhým typem je tzv. dolní kritická rozpouštěcí teplota (LCST), pod kterou jsou obě komponenty A i B neomezeně mísitelné a systém se nachází v jedné fázi. Nad touto teplotou již tvoří dvě fáze.

Pod dolní kritickou rozpouštěcí teplotou jsou obě komponenty dobře mísitelné, jelikož tvoří komplexy stabilizované Van der Waalsovými interakcemi, při vyšší teplotě dochází k narušení vazby mezi složkami A a B, ty jsou pak méně mísitelné a dochází k jejich separaci do dvou fází.

Některé roztoky polymerů ve vodě vykazují jev dolní kritické rozpouštěcí teploty, kdy je při nízkých teplotách polymer v roztoku rozpustný, ale zahřátím systému nad kritickou rozpouštěcí teplotu dojde k fázové separaci. Z hlediska mikroskopického jde o fázovou změnu konformace řetězců a lokálních koncentrací polymerních segmentů, jež je způsobena rozrušením vodíkových můstků mezi polymerními skupinami a molekulami vody a interakcemi polymer – polymer.

Klubko lze definovat jako volně rozpuštěný flexibilní polymerní řetězec v roztoku s převládající interakcí polymer-rozpouštědlo. Naproti tomu je globuli možno popsat jako kompaktní hustou strukturu, ve které dominuje interakce polymer – polymer. Z důvodu vyloučeného objemu a omezené možnosti měnit konformace má globule nižší entropii než klubko. Přechod mezi klubko – globule je možný popsat dvěma způsoby. První jednodušší model, který využívá Floryho úvah a složitější model, jenž odvodili Lifshitz a kolektiv [35].



Obrázek 14 - Fázový diagram roztoku vykazující LCST [37].

7.6 Fázová separace v polymerních roztocích

Fázová separace v polymerních roztocích je jev, který má analogii v tzv. kolapsu hydrogelů, během kterého přecházejí polymerní sítě z nabotnalého stavu do stavu zkolabovaného. V průběhu kolapsu dochází k fázové změně konformace řetězců a koncentrace polymerních segmentů (přechod klubko-globule, definovaný výše). Polymerní sítě rovněž přecházejí z nabotnalého stavu do stavu zkolabovaného při určitém kritickém složení směsného rozpouštědla.

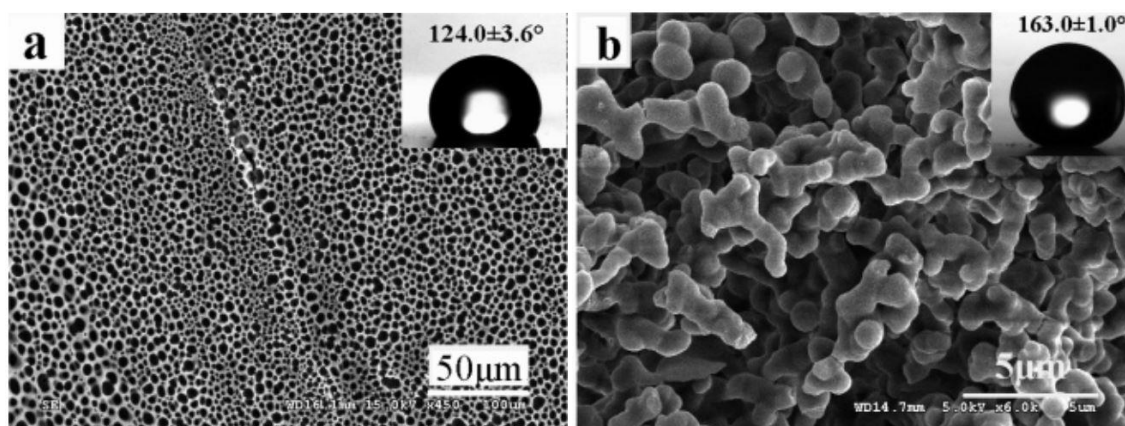
Na výskyt a rozsah fázového přechodu má významný vliv přítomnost nábojů na řetězci. Existují také systémy, které procházely kolapsem při změně teploty v samotné vodě. Tento teplotní fázový přechod je typický pro polymery s nižší kritickou rozpouštěcí teplotou.

7.7 Kosolvence

Kosolvence je jev, kdy se směs dvou špatných rozpouštědel chová k danému polymeru jako dobré rozpouštědlo. Tato situace nastává, jestliže rozpustnostní parametr polymeru leží blízko středu intervalu, který ohraničuje rozpustnostní parametry složek rozpouštědla. V takovém případě můžeme najít interval, ve kterém lze určit střední efektivní hodnotu parametru rozpustnosti směšného rozpouštědla, které je blízké rozpustnostnímu parametru polymeru [38].

7.8 Aplikace fázových separací při přípravě strukturovaných povrchových úprav

Aplikace metod fázové separace patří mezi jedny z významných přístupů přípravy strukturovaných povrchů se speciálními aplikacemi, jak dokládá celá řada odborných publikací z posledních let a některé příklady na níže uvedených obrázcích [39].



Obrázek 15 – a) SEM obrázek povrchu připraveného odléváním 5 mg/ml roztoku PS rozpuštěného v heptanu.

b) SEM obrázek povrchu připraveného odléváním 5mg/ml roztoku PS-b-PDMS rozpuštěného v DMF s 5 mg/ml roztoku PS rozpuštěného v DMF solidifikovaném ve vzduchu [40]

8 METODY CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH ÚPRAV A VRSTEV

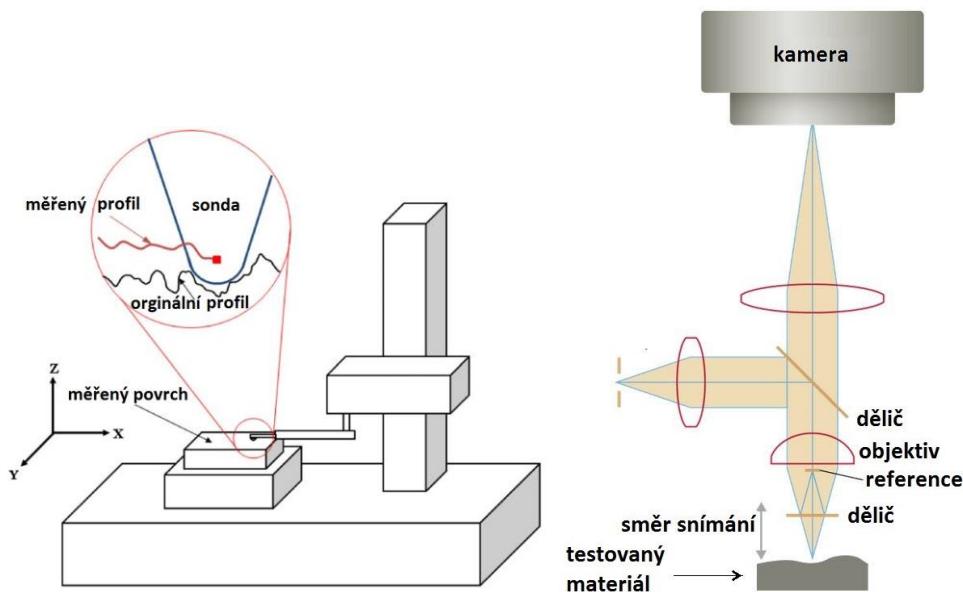
8.1 Profilometrie

Profilometrie patří mezi jednu z metod analýzy topografie povrchu. Tato metodika se využívá zejména pro zjišťování povrchových drsností a profilů přes velké plochy a délky. Rozlišení této metodiky se ve vertikální ose pohybuje v řádech jednotek nanometrů, v horizontálních osách (x,y) bývá menší a to v řádech jednotek nanometrů.

Při měření na mechanickém profilometru dochází k přímému kontaktu měřícího hrotu se vzorkem. Přítlačná síla, kterou působí hrot na vzorek, se pohybuje v rozmezí ekvivalentní hmotnosti od 1 mg do 50 mg. Díky přímému kontaktu hrotu se vzorkem dochází k eliminaci povrchových nečistot a jejich vlivu na výsledky měření. Negativním jevem přímého kontaktu se vzorkem může být možnost poškození povrchu měkkých vzorků.

V základním uspořádání této měřící techniky dochází k pohybu vzorku, přičemž je vychylován hrot ve vertikálním směru. Druhou používanou variantou je nehybný vzorek a pohybující se hrot.

Nutno dodat, že existují rovněž bezkontaktní profilometry pracující na principu interferenčního světla, laserového paprsku.



Obrázek 16 – Princip kontaktní profilometrie (vlevo) [41] a bezkontaktní (vpravo) [42].

8.2 Optická mikroskopie

Optický mikroskop je přístroj s jehož pomocí můžeme pozorovat objekty, které jsou mimo rozlišovací schopnost lidského oka, viz. Obrázek 17. Zobrazovací možnosti mikroskopu je možné rozšiřovat celou řadou různých doplňkových přístrojů např. fluorescenční nástavec, díky kterému můžeme pozorovat fluorescenčně barevné preparáty.

Mikroskop se skládá ze stativu, který představuje pevné rameno s revolverovou hlavicí pro umístění objektivů a objímkou pro okuláry a nástavec.

Základna mikroskopu bývá ve tvaru obdélníku s integrovaným osvětlením obsahující regulátor intenzity světla. Stůl pro umístění preparátu je vybaven úchytným zařízením, které umožňuje posun preparátu ve dvou na sebe kolmých směrech. Vertikální pohyb stolku – ostření na vzorek zprostředkovávají makro a mikrometrické šrouby.

Dále mikroskop obsahuje optickou část, která je složena z okuláru a objektivu. Každý z nich má svou specifickou zvětšovací schopnost a jsou snadno vyměnitelné.

Celkové zvětšení mikroskopu je možné vypočítat podle použité sestavy okulár a objektiv.

Další optickou částí je kondenzor, který soustřeďuje světelné paprsky do roviny pozorovaného předmětu. Kondenzor bývá často doplněn různými filtry nebo pomocným kolektorem, který upravuje velikost světelného pole.



Obrázek 17 - Konstrukce a princip optického mikroskopu [43].

8.3 SEM – Skenovací elektronový mikroskop

Metoda elektronové mikroskopie je založena na vlnových vlastnostech elektronů. Jedná se o analogii optické mikroskopie, kdy namísto zdroje světla je použita elektronová tryska a optické čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými čočkami. Elektronový mikroskop musí oproti optickému pracovat ve vakuu – v tlacích v řádech 10^{-5} Pa. Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu vyplývá z vlnové povahy svazku elektronů a teoreticky odpovídá 10^{-11} m.

Principem elektronového mikroskopu je urychlení svazku elektronů z např. žhaveného wolframového vlákna na plošku tuhého vzorku, přičemž dojde k proniknutí elektronů do hloubky několika μm pod povrch vzorku.

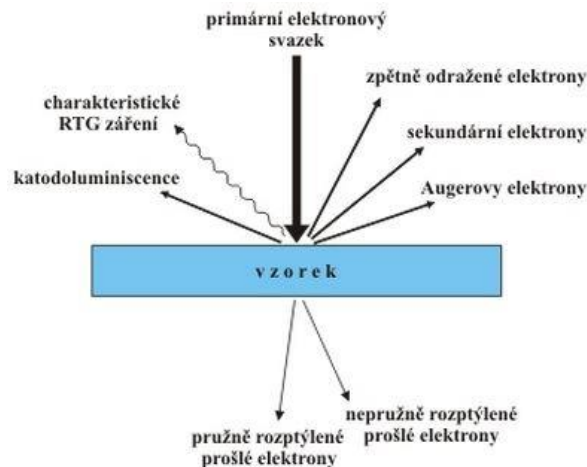
Při dopadu elektronů dochází k několika procesům současně. Část elektronů se absorbuje a část elektronů je odražena, dochází k emisi sekundárních elektronů a k následné emisi rentgenového záření.

Rastrovací elektronová mikroskopie je metoda umožňující zobrazování povrchu vzorku pomocí sekundárních a odražených elektronů. Paprsek elektronů urychlený v elektrickém poli je velmi dobře stabilizován a systémem elektromagnetických cívek může být vychylován v jednotlivých osách, v důsledku čehož je postupně skládán obraz vzorku řádek po řádku.

Detekovat sekundární elektrony dokáží scintilační detektory, jejichž katoda „odsává“ tyto sekundární elektrony z prostoru nad vzorkem, díky čemuž vzniká signál, který se transformuje na zobrazovací jednotku. Dostáváme bod obrazu, jehož kontrast je ovlivněn množstvím sekundárně vyzářených elektronů.

Informaci o fázovém složení pevných vzorků dává vzniklý obraz odražených elektronů, jejichž počet je odvislý od protonového čísla. Fáze s vyšším průměrným protonovým číslem odrážejí více elektronů, a proto jim na obrazovce odpovídají světlejší plochy.

Dnešní metodiky SEM umožňují pozorování jak vodivých tak nevodivých vzorků. Jakým způsobem musí být vzorek připraven (pokoven či ne) závisí na typu použitého zařízení – SEM, nastavovaného urychlovacího napětí, respektive rozlišení – zvětšení, kterého chceme dosáhnout.



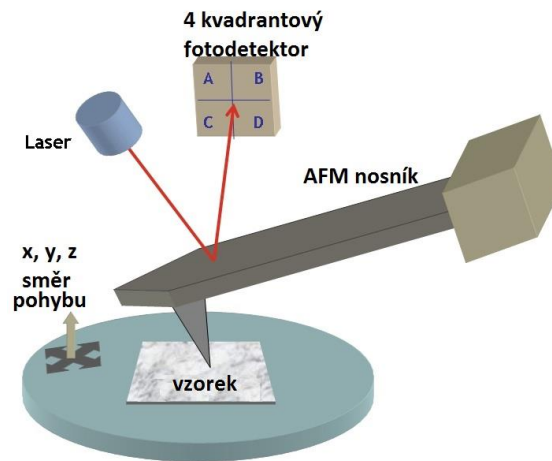
Obrázek 18 - Princip elektronové mikroskopie [44].

8.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

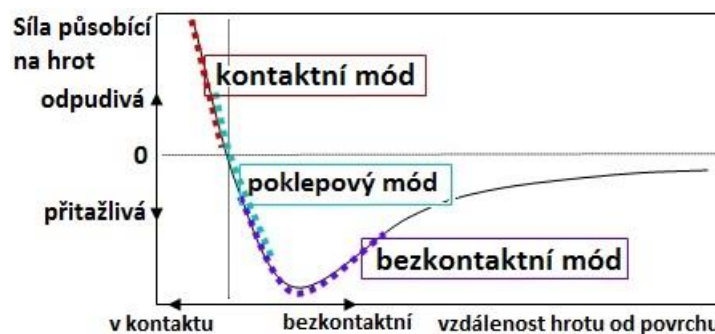
Mikroskopie atomárních sil patří do skupiny technik využívaných k trojrozměrnému zobrazování povrchů a charakterizaci jejich fyzikálních vlastností. Obraz povrchu se skládá z postupně zaznamenávaných bodů, linií po linii. S pomocí této techniky lze dosahovat nanometrových rozlišení, či dokonce atomární rozlišení v desetinách nanometrů. Sekundárně může být tato technika rovněž využívána nejenom k zobrazování povrchu, ale je s její pomocí možné povrchy cíleně upravovat (techniky nanolitografie).

Při získávání informací o změnách povrchové topografie a fyzikálních vlastností povrchu (moduly, adheze, vodivost, atd.) je v rámci této techniky využívána sonda tvořená ostrým hrotem (poloměr křivosti od 1 do 30 nm) umístěným na reflexním ramínku (pro představu pokovený pásek alobalu, připevněný k nosné – manipulační části sondy. Změna polohy ramínka, jeho vychýlení od střední rovnovážné polohy je detekováno pomocí odraženého laserového paprsku, který dopadá na jeho konec a je odrážen do detektoru, viz. Obrázek 19. Pohyb se vzorkem, respektive se sondou zajišťují piezokrystalické elementy, tzv. skener. Jak napovídá název, mikroskopie atomárních sil zkoumá silové interakce mezi sondou a povrchem vzorku. V závislosti na vzdálenosti sondy od povrchu vzorku a pohybu který koná rozlišujeme základní měřicí módy, viz. Obrázek 20:

- Kontaktní režim
- Poklepový, semikontaktní režim
- Nekontaktní režim



Obrázek 19 – Princip mikroskopie skenující sondou [45].



Obrázek 20 - Znázornění silových oblastí jednotlivých měřících módů AFM [45].

Nejčastěji používaným režimem měření AFM je semikontaktní mód. Tato technika je využívána zejména kvůli skutečnosti, že hrot v tomto režimu nevyvíjí přílišnou sílu na povrch vzorku a je v tomto případě možné měřit i měkké vzorky.

8.5 Kontaktní úhel smáčení

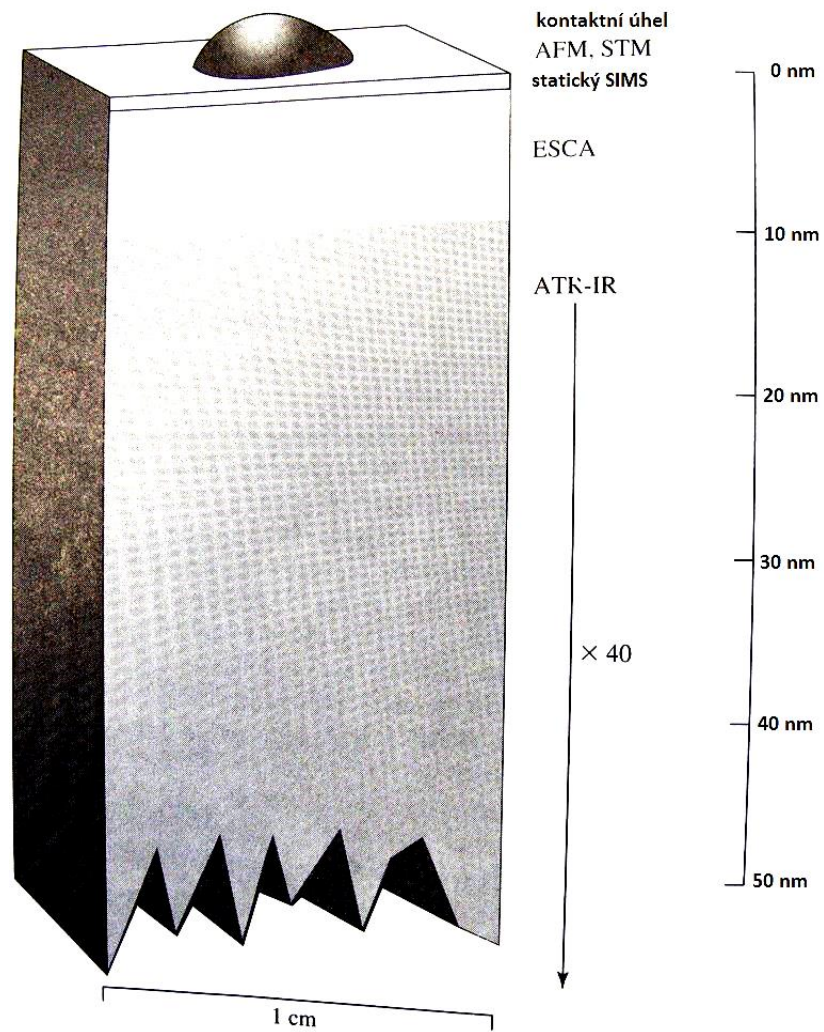
Jedná se velmi jednoduchou techniku charakterizace změn v povrchové vrstvě tuhého materiálu. V tomto případě je zkoumána interakce mezi charakterizační kapalinou a povrchem pomocí změn kontaktního úhlu smáčení na trojném rozhraní kapalina/pevná látka/vzduch. Je-li deponovaná kapka v klidu, mluvíme o měření statického kontaktního úhlu smáčení. Pokud se pohybuje, jedná se o dynamický kontaktní úhel smáčení a v tomto případě musíme posuzovat dva úhly, nabíhající a ustupující. Z porovnání těchto dvou úhlů lze usuzovat na hysterezi kontaktního úhlu smáčení, což je důležitý parametr při charakterizaci tzv. superhydrofóbních povrchů.

8.6 Metoda SIMS

Jedná se o metodu hmotností spektrometrie atomárních a molekulárních iontů, které jsou emitovány při bombardování povrchu energetickými částicemi (ionty nebo atomy). V průběhu tohoto bombardování dochází k tzv. odprašování, což je proces, při kterém dochází k emisi atomárních a molekulárních částic. Většina těchto částic je neutrální, jen asi 1 % je emitováno v podobě iontů. Základem metody SIMS je tedy analýza těchto sekundárně emitovaných iontů pomocí hmotnostního spektrometru. Výhodami této metody je vysoká citlivost v porovnání s jinými metodikami prvkové analýzy povrchu. Mezi hlavní nevýhody této techniky patří obtížnost vyhodnocování dat a destrukce vzorku. Existují dva principy této metodiky. První je statický SIMS, při kterém každý iont dopadne na nepoškozené místo, tento způsob nám dává informace o molekulárním složení povrchu. Druhým je dynamický SIMS kdy každý iont dopadne na fyzikálně i chemicky změněný povrch a my dostáváme informace o izotropii a prvkovém složení povrchových a podpovrchových vrstev.

8.7 Porovnání vybraných charakterizačních technik

Při výběru vhodné techniky pro studium povrchových vlastností a složení materiálů musíme uvažovat, jakého požadovaného zvětšení chceme dosáhnout? Potřebujeme znát pouze informace o povrchové topografii, nebo chceme vědět, jak se mění fyzikální vlastnosti povrchu či jeho složení? Z jak velké povrchové vrstvy chci sbírat informace? Stačí mi 2D nebo potřebuji 3D informace? V jakém prostředí je nezbytné provádět měření? Je vzorek stabilní za nízkého tlaku, atd. Při kladení si těchto otázek může být nápomocen například níže uvedený obrázek vystihující oblast materiálu, ze které sbíráme požadované informace, viz. Obrázek 21.



Obrázek 21 - Porovnání vybraných technik používaných pro charakterizace topografie a složení povrchu [47].

PRAKTICKÁ ČÁST

9 POPIS EXPERIMENTU

Cílem diplomové práce byla příprava a charakterizace polymerních vrstev připravených ze směsi zředěných roztoků polystyrenu a polymethylmethakrylátu metodami odlévání a spin coating . Dále byly připravovány a charakterizovány polymerní povrchy na bázi polystyrenu pomocí metody fázové separace. Parametry, které byly zkoumány při přípravě těchto polymerních vrstev a povrchů, byly hmotnostní podíly jednotlivých složek daného procesu, čas a teplota solidifikace.

Při úpravě povrchu polystyrenu (PS) metodou fázové separace, byly zkoumány, zejména následující parametry; změny objemových podílů složek modifikačního činidla, časová závislost přídavku tohoto činidla a jeho teplota. Kromě metodik AFM a SEM byla kvalita připravených povrchů ověřována pomocí měření kontaktních úhlů smáčení.

9.1 Použité chemikálie a polymerní vzorky

Veškeré experimenty byly prováděny s chemikáliemi a vzorky zakoupenými od firmy Sigma Aldrich v p.a. čistotě. Byl používán zejména tetrahydrofuran, 2-ethoxyethanol, ethanol, aceton, peroxid vodíku, kyselina sírová, chlorovodíková a chromsírová. Polymerní vzorky - roztoky PMMA a PS byly připraveny rozpuštěním (stejných) komerčně dostupných vzorků PS – Petriho Misek a tabulí PMMA. Složení těchto materiálů bylo kontrolováno pomocí FTIR. Molekulová hmotnost použitých vzorků nebyla stanovována. Příprava vzorků pro odlévání a spin-coating .

Příprava vzorků spočívala v několika krocích zahrnujících čištění skleněných nádob pro přípravu zásobních roztoků. Dále pak rozpouštění polymerních vzorků s následujícím procesem mísení jednotlivých roztoků pro dosažení požadovaného hmotnostního zastoupení jednotlivých polymerů ve směsi. Aplikaci takto připravených roztoků na očištěný substrát – skleněné sklíčko, na kterém byly polymerní směsi solidifikovány.

9.1.1 Čištění skleněných nádob

Čištění skleněných nádob patří k jednomu z nejdůležitějších procesních kroků při přípravě vzorků. Je důležité z hlediska eliminace jakýchkoliv anorganických nebo organických nečistot, které by mohly znečistit připravované zásobní roztoky a tím negativně ovlivnit výsledky celého experimentu.

Samotný proces čištění skleněných nádob se skládá z několika kroků a spočívá v jejich promývání sadou zvolených kyselin.

Nejprve byly skleněné nádoby promyty kyselinou chromsírovou a v ní ponechány po dobu 20 minut, poté byly opláchnuty v nádobě sloužící k oplachu této kyseliny. Následně byly promyty roztokem kyseliny sírové, po dalších 20 minutách působení této kyseliny, byly opět opláchnuty v nádobě pro oplach kyseliny sírové. V předposledním čistícím kroku byly nádoby vystaveny působení kyseliny chlorovodíkové, ze které byly po daném čase (20 min.) přeneseny spolu s víčky do roztoku peroxidu vodíku. Veškerá manipulaci s těmito nebezpečnými chemikáliemi probíhala v digestoři. Po vytažení z peroxidu byly skleněné nádoby i víčka opláchnuta de-ionizovanou vodou, acetonem a denaturovaným lihem. Nakonec byly skleněné nádoby i víčka sterilizována v sušárně při 120°C po dobu 20 minut.

9.1.2 Příprava a mísení roztoků

Nejprve byly připraveny zásobní roztoky o daných koncentracích, rozpuštěním požadovaného množství jednotlivých polymerů v tetrahydrofuranu. Rozpuštění probíhalo na třepacím zařízení při laboratorní teplotě (cca 22°C) po dobu 12 hodin. Po rozpuštění byly připravovány směsi roztoků o požadovaných hmotnostních podílech jednotlivých polymerních složek. Takto připravené polymerní směsi byly dále homogenizovány po dobu 2 hodin na třepacím zařízení, opět při laboratorní teplotě.

9.1.3 Odlévání a solidifikace polymerních vrstev

Výše připravené směsi jednotlivých roztoků polymerů byly odlévány na substrát tvořený skleněným, mikroskopickým krycím sklíčkem o rozměru 25 x 25 mm. Tento substrát byl před odléváním čištěn stejným postupem jako skleněné nádoby, viz. popis výše. Odlévání probíhalo nanesením požadovaného objemu polymerní směsi pomocí automatické pipety. Takto připravený substrát s polymerním roztokem byl solidifikován za různých podmínek, v digestoři při laboratorní teplotě (22°C) nebo v laboratorní sušárně bez nucené cirkulace vzduchu při různých teplotách.

9.1.4 Příprava solidifikovaných vrstev pomocí metody Spin-coating

Pomocí automatické pipety byl na rotující substrát tvořený opět skleněným krycím sklíčkem deponován definovaný objem jednotlivých polymerních směsí. Připravená vrstva byla

solidifikována v průběhu rotace krycího sklíčka, rychlost rotace ve všech experimentech byla 2200 otáček za minutu. Jednoduché zařízení pro přípravu vzorků metodou Spin coating bylo sestrojeno s použitím plastové nádoby, ventilátoru a laboratorního zdroje na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství, FT, UTB ve Zlíně. Nutno dodat, že rotor zařízení byl pečlivě vyvážen a umístěn do uzavíratelné nádoby s otvorem nad jeho středem. Rychlost otáčení byla měřena pomocí externího otáčkoměru a regulována pomocí použitého laboratorního zdroje, viz. Obrázek 22.



Obrázek 22 – Home-made spin-coater – zkonstruovaný pro depozici tenkých polymerních vrstev v laboratoři UFMI, FT, UTB ve Zlíně.

9.2 Příprava vzorků pomocí metody fázové separace

Touto metodou byly upravovány povrchy PS substrátů s cílem připravit specifické povrchové reliéfy. Povrchy PS Petriho misek byly připevněny k výše popsanému Spin-coatru, viz. Obrázek 11. Byla nastavena požadovaná rychlost otáčení a poté byl na povrch deponován směsný roztok dobrého a špatného rozpouštědla pro PS.

9.2.1 Čištění polystyrenových misek

Jelikož se jedná o polystyrenové misky, nemohl být využit postup čištění pomocí kyselin jako u skleněných nádob uvedený výše. Z toho důvodu byly polystyrenové misky čištěny

pouze de-ionizovanou vodou, denaturovaným lihem s následným vysušením v sušárně bez nucené cirkulace vzduchu při 50°C.

9.2.2 Příprava modifikačního činidla

Jako modifikační činidlo byla zvolena směs tetrahydrofuranu a 2-ethoxyethanolu připravená v různých poměrech, kde převažující složkou bylo vždy špatné rozpouštědlo pro PS, tj. 2-ethoxyethanol. Nutno dodat, že pro většinu experimentů byl na základě prvotních experimentů zvolen podíl 8:2, tj. 8 dílů 2-ethoxyethanolu ku 2 dílům tetrahydrofuranu.

9.2.3 Modifikace povrchu polystyrenových misek

Úprava povrchu polystyrenových misek probíhala na výše popsaném spin-coateru. Na každou čistou polystyrenovou misku byl vyznačen z druhé strany bod, jenž byl umístěn ve středu misky. Díky tomuto bodu bylo možné misku umístit na spin-coater vždy do stejného místa (do osy rotace), čímž bylo docíleno maximální reprodukovatelnosti získávaných výsledků. Jakmile byla miska umístěna na spin-coater, bylo zařízení spuštěno a za konstantních podmínek byl dávkován dohromady 1 ml modifikačního činidla. Dávkování tohoto činidla bylo rozděleno do maximálně 5 dávek po 200 μ l, které byly deponovány v různých časových intervalech. Po nanesení posledního přídávku byla miska 2 minuty ponechána rotovat za konstantní rychlosti, dokud nedošlo k odpaření zbývajícího rozpouštědla na povrchu, což indikovala změna barvy misky z průhledné na bílou, viz. Obrázek 45.

10 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH POVRCHŮ

Tenké polymerní vrstvy a upravené povrchy připravené výše uvedeným způsobem byly snímány pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM), skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a následně charakterizovány pomocí goniometrických metod – měření kontaktních úhlů smáčení.

10.1 Charakterizace topografie povrchových reliéfů

Snímání povrchových reliéfů bylo realizováno pomocí mikroskopie atomární sil (AFM). Pro tyto účely byl použit přístroj NTEGRA-Prima (viz. Obrázek 23) od společnosti NT-MDT. Měření byla prováděna v semikontaktním měřicím módu v prostředí okolní atmosféry (vzduchu) při laboratorní teplotě (25°C). Typ použité sondy byl NSG10, určený pro semikontaktní módy, výrobcem této sondy byla rovněž společnost NT-MDT. Rychlost skenování byla 0,5 Hz, tedy 1 skenovaná linie za 2 sekundy. Obrazové rozlišení pořizovaných skenů bylo 512 x 512 pixelů, přičemž skenovaná plocha byla převážně 20 x 20 μm .



Obrázek 23 – Mikroskop atomárních sil NTEGRA-Prima.

10.2 Zobrazování povrchů pomocí SEM

Pomocí této metodiky byly charakterizovány zejména povrchy upravených PS misek, vzhledem k tomu, že zde vznikaly nerovnosti, které nebylo v některých případech možné charakterizovat pomocí AFM. Nutno dodat, že měřicí rozsah dostupných AFM technik se v ose z dosahuje cca 13 mikrometrů. Pro účely charakterizace PS povrchů byl použit skenovací elektronový mikroskop SEM uvedený na Obrázku 24, typ Phenom G2 PRO. Všechny vzorky byly charakterizovány bez předešlého pokovení, proto byla měření prováděna za sníženého vakua při urychlovacím napětí do 10 kV. Vzorky byly zobrazovány pro sadu zvětšení 500 x, 1000 x, 2000 x. Pro přehlednost jsou výsledky měření pomocí SEM prezentovány pouze při zvětšení 2000x.

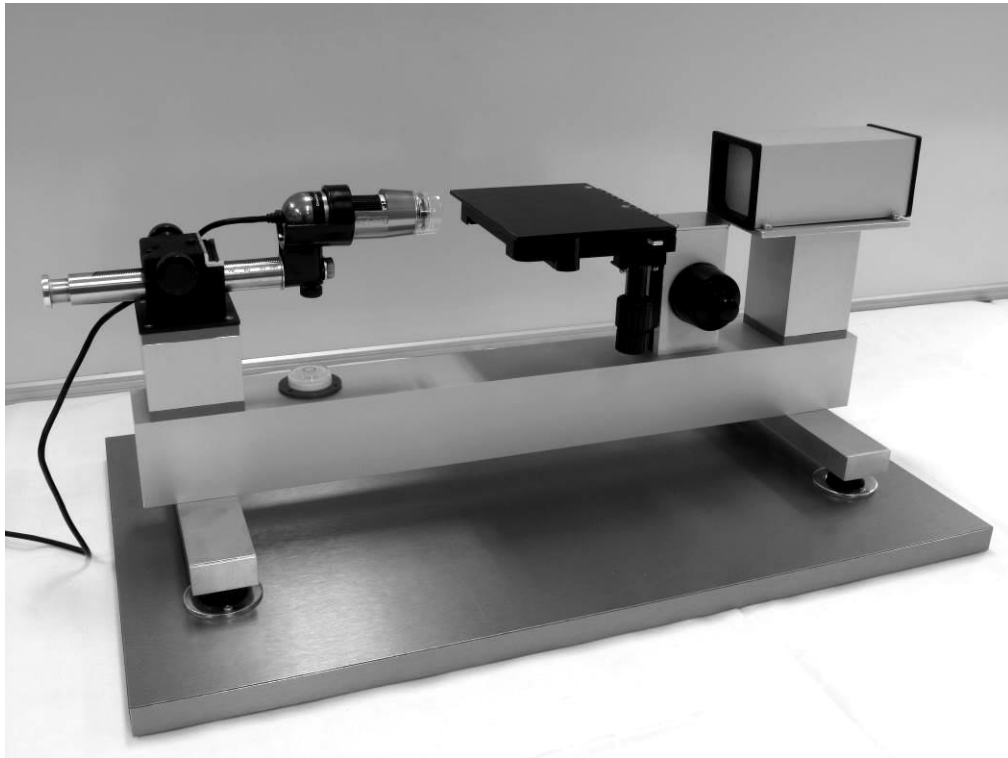


Obrázek 24 – Použitý skenovací elektronový mikroskop, Phenom G2 Pro.

10.3 Měření kontaktních úhlů smáčení

U všech připravených povrchů byl měřen kontaktní úhel smáčení destilované vody pomocí laboratorního goniometru metodou sedící kapky. Měření probíhalo na přenosném laboratorním goniometru [48], což je zařízení sloužící právě k měření kontaktních úhlů smáčení na tuhých površích metodou sedící kapky, viz. Obrázek 25. Práce na tomto zařízení se vyznačuje snadnou obsluhou spočívající především v jednoduché manipulaci se vzorkem ve všech třech osách. Zařízení funguje na principu snímání úhlu ustanoveného na rozhraní kapalina/plyn/tuhá fáze a skládá se z jednotlivých komponent jako je optické záznamové zařízení – CCD kamera - mikroskop, manipulační stůl umožňující pohyb vzorku ve všech třech osách, zdroj monochromatického difúzního světla.

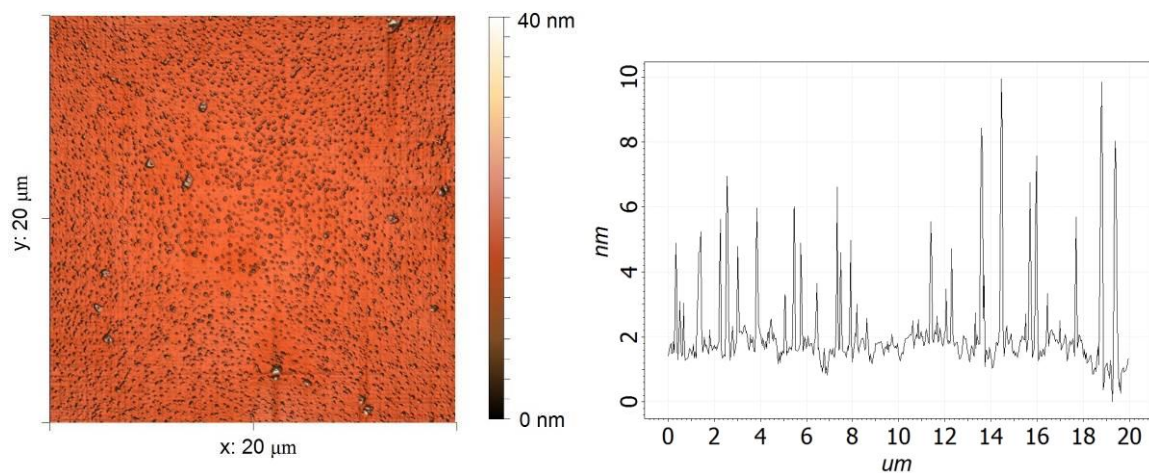
Vlastní měření spočívalo v nanášení definovaného objemu ($3\mu\text{l}$) de-ionizované vody pomocí automatické pipety v podobě kapky na povrch měřeného vzorku. Tato kapka byla vyfocena a pomocí softwaru byl vyhodnocen kontaktní úhel smáčení. Pro každý vzorek byl tento postup 10 x opakován.



Obrázek 25 – Přenosný laboratorní goniometr [48].

11 VÝSLEDKY A DISKUZE

V první části experimentální práce byly připravovány a charakterizovány tenké polymerní vrstvy solidifikované na povrchu nosného substrátu – skla ze směsného roztoku PMMA s PS. Byl řešen vliv hmotnostního podílu jednotlivých komponent, teploty solidifikace a přídavku špatného, pomalu se odpařujícího, rozpouštědla. Dalším faktorem, který bude v první části práce diskutován, je vliv metodiky příprav vrstvy. Byly použity dva přístupy. Metoda odlévání a spin coating. Modelovým substrátem pro toto studium bylo mikroskopické sklíčko, jehož povrchová topografie je vyobrazena na Obrázku 26. Z tohoto obrázku je patrné, že se na povrchu nevyskytují žádné významné útvary, vzhledem ke všem ostatním výsledkům prezentovaným níže.



Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
$0,8 \pm 0,1$	9 ± 2	0,8	400,4	17 ± 1

Obrázek 26 - Povrch čistého skleněného krycího sklíčka používaného pro přípravu různě strukturovaných polymerních vrstev na bázi PMMA a PS.

11.1 Vliv teploty sušení na výslednou povrchovou vrstvu připravovanou metodou odlévání

První proměnou, zkoumanou v rámci této práce, byla teplota solidifikace polymerní vrstvy odlévané na povrch skleněného sklíčka. Pro toto studium byl použit polymerní roztok o výchozí koncentraci 0,5 hm. % PS a 0,5 hm. % PMMA v tetrahydrofuranu smíchaný v poměru 7:3. Solidifikace těchto modelových vrstev probíhala při třech rozdílných teplotách za jinak srovnatelných podmínek. První teplota byla 22 °C, druhá byla 40 °C s teplotou vzduchu ve vzdálenosti do 1 cm nad vzorkem 22°C, tj. s teplotním spádem cca 18 °C, třetí byla 50 °C se spádem cca 28 °C. Výsledky z těchto experimentů jsou vedeny na obrázcích 28 až 30. Na těchto obrázcích může pozorovat postupnou změnu velikosti částic na povrchu s rostoucí teplotou a teplotním spádem.

Solidifikované vzorky byly při vyšších teplotách připravovány podle jednoduchého schématu. Nosný substrát byl položen na topnou plochu vyhřátou na požadovanou teplotu, na této ploše bylo sklíčko ponecháno cca 5 minut, dokud se jeho povrchová teplota neustálila na 40 nebo 50 °C (měření bylo prováděno kontaktním teploměrem). Po této době byla na vzorek deponována pomocí mikropipety kapka, tj. 50 µl polymerní směsi. Díky relativně vysoké teplotě nosného substrátu došlo velmi rychle k odpaření rozpouštědla. Nicméně než k tomu došlo, probíhaly v kapce polymerní směsi koordinovaná proudění, přičemž došlo ke změně rozložení polymerního materiálů na povrchu. Z tohoto důvodu můžeme sledovat změnu povrchové drsnosti, velikosti částic a jejich počtu. Jevy, které zde probíhaly, byly řízeny velmi rychlým odpařováním rozpouštědla a prudkými změnami v rozložení koncentrací jednotlivých složek ve směru osy z, jak je popisováno v odborné literatuře [51]. Zjednodušeně si můžeme výše uvedený proces proudění kapaliny představit podobně, jako na příkladu tvorby organizovaných Bénard-Marangoniho buněk diskutovaných v teoretické části práce, viz. Obrázek 3.

Vlevo na níže uvedených obrázcích je znázorněna změna topografie jednotlivých vzorků, vpravo záznamy z metody fázového kontrastu. Metoda fázového kontrastu sleduje fázový posun generovaných oscilací v průběhu skenování sondou AFM v semikontaktním módu. Z hlediska vypovídací schopnosti této metodiky vzhledem ke zkoumanému vzorku můžeme tyto informace považovat za materiálový kontrast, tj. vypovídají nám o změnách rozložení materiálů z hlediska jejich mechanických vlastností. Zjednodušeně řečeno z obrázků

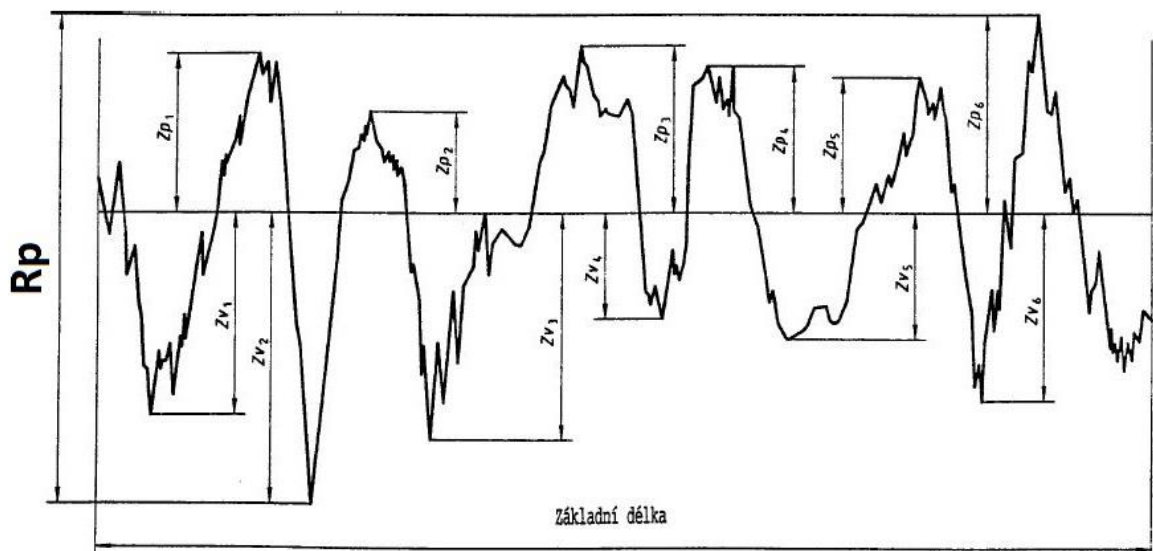
uvedených vpravo můžeme usuzovat na rozložení jednotlivých polymerních frakcí po dané povrchové úpravě.

Poznámka: Hodnocení drsnosti povrchu, uvedené pod obrázky, probíhalo pomocí programu Image Analysis od společnosti NT-MDT na základě normy ČSN EN ISO 4287:1997. Mezi zkoumané parametry patřily:

a.) střední aritmetická odchylka profilu R_a – jedná se o aritmetický průměr absolutních hodnot pořadnic $Z(x)$ v rozsahu základní délky, viz. Obrázek 27.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (7)$$

b.) největší výška výstupků profilu R_p – je součet výšky Z_p nejvyššího výstupku profilu a hloubky Z_v v nejnižší prohlubně profilu v rozsahu základní délky, viz. Obrázek 27.[46]



Obrázek 27 – Příklad profilu drsnosti [46].

c.) plošná drsnost S_a – je drsnost analyzovaná na zadaném obraze nebo jeho části ve dvou souřadnicích

d.) plocha skenovaného povrchu vzorku (příčměž plocha podstavy je $400 \mu\text{m}^2$).

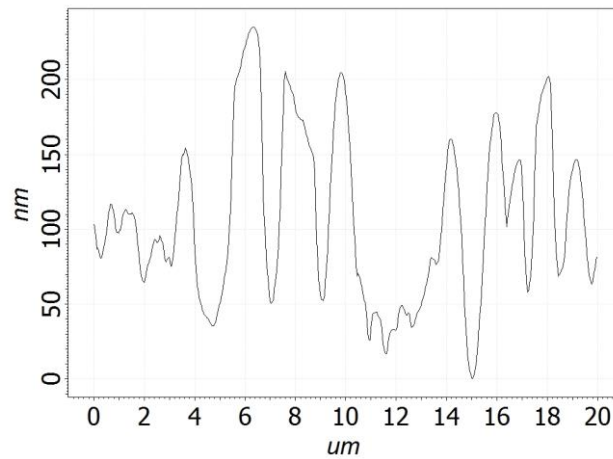
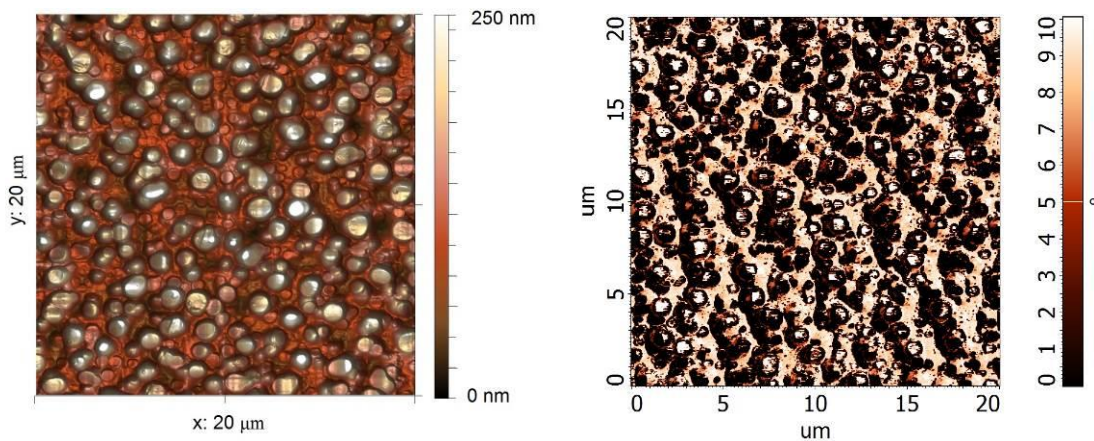
Průměrné hodnoty aritmetických odchylek profilu a největší výšky výstupků byly počítány z 10 řezů rozložených přes celou plochu zobrazené oblasti.

Pod obrázky povrchové topografie a fázového kontrastu je dále prezentován řez povrchového profilu provedený ve středu vlevo vyobrazeného záznamu z AFM.

Pod profilovým řezem je dále uvedena tabulka shrnující výsledky obrazových analýz (analýz drsnosti) na daném typu experimentálního vzorku spolu s hodnotou kontaktního úhlu smáčení měřeného pro de-ionizovanou vodu při laboratorní teplotě (22°C).

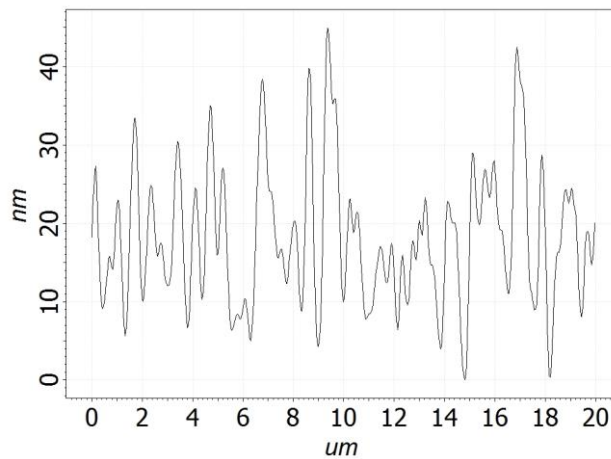
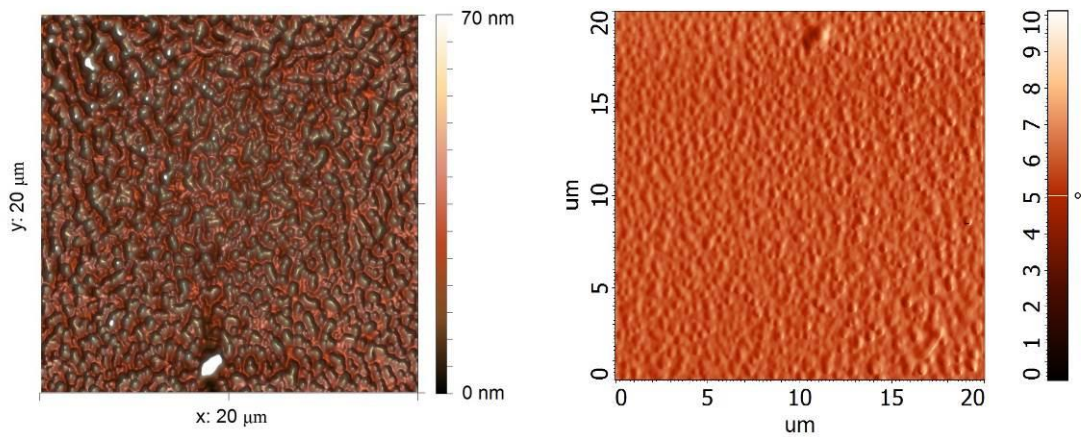
Z výsledků prezentovaných na obrázcích 28 až 30 plyne, že s rostoucí teplotou a rychlostí solidifikace polymerní vrstvy dochází k dramatické změně povrchové struktury. Nicméně tato závislost není lineární a to zejména z důvodu změn mechanismů proudění v rychle se odpařujících vrstvách polymerních roztoků.

Poznámka: Nutno dodat, že veškerá měření povrchových reliéfů byla prováděna vždy ve středu připraveného polymerního filmu, tak aby nebyly výsledky ovlivněny okrajovými efekty a případným nerovnoměrným rozložením materiálu od středu ke kraji vzorku [49].



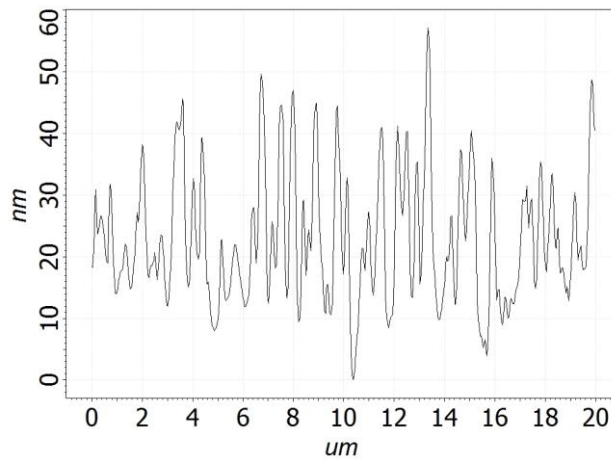
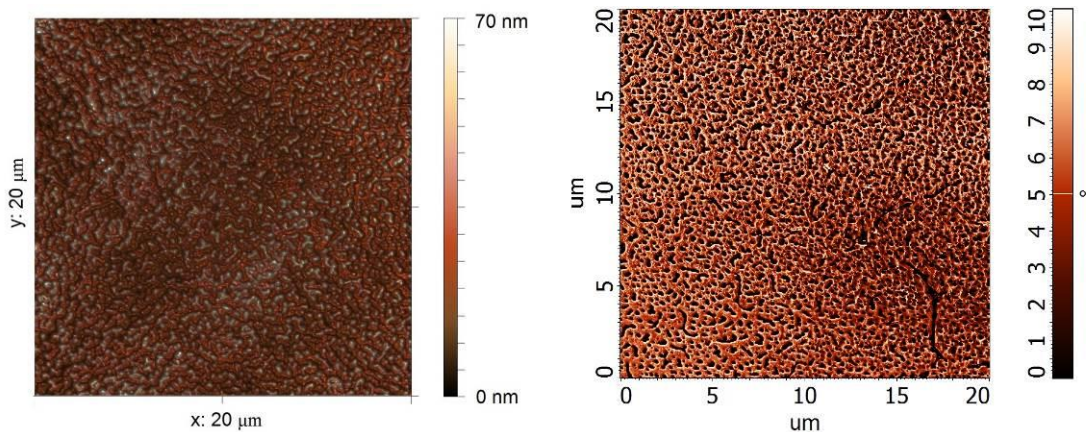
Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
38 ± 6	108 ± 16	41	411	92 ± 2

Obrázek 28 – **Vliv teploty sušení (22°C)** na výslednou povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. % roztoku polymerní směsi PS/PMMA o vzájemné podílů jednotlivých složek 7:3. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
7 ± 1	24 ± 4	7	401	$91,7 \pm 1,6$

Obrázek 29 – Vliv teploty sušení (40°C) a teplotního spádu (18°C) na výslednou povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. % roztoku polymerní směsi PS/PMMA o vzájemné podílů jednotlivých složek 7:3. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



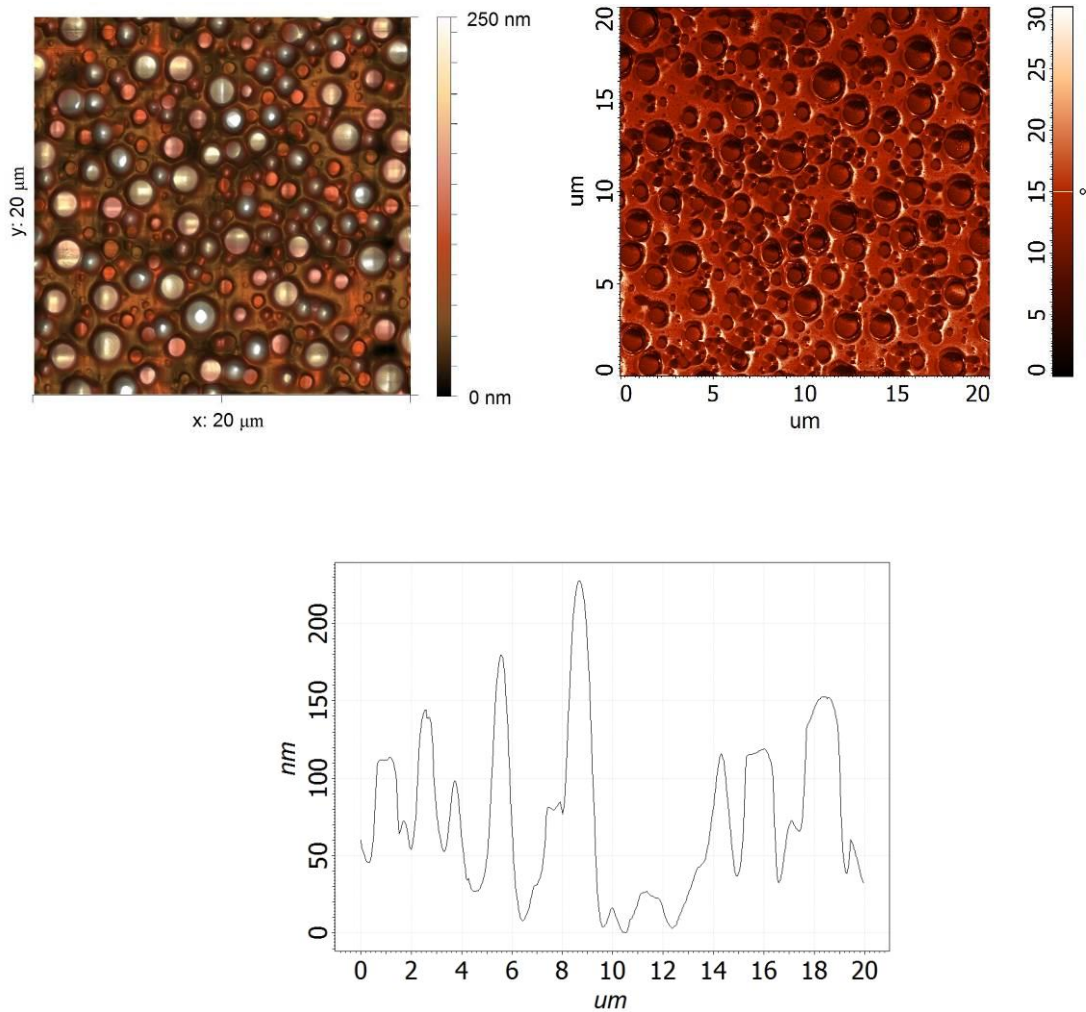
Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
9 ± 1	33 ± 4	9	405	$91,9 \pm 1,1$

Obrázek 30 – Vliv teploty sušení (50°C) a teplotního spádu (28°C) na výslednou povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. % roztoku polymerní směsi PS/PMMA o vzájemné podílů jednotlivých složek 7:3. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.

11.2 Vliv hmotnostního podílu jednotlivých polymerních frakcí na změnu povrchové vrstvy připravené metodou odlévání

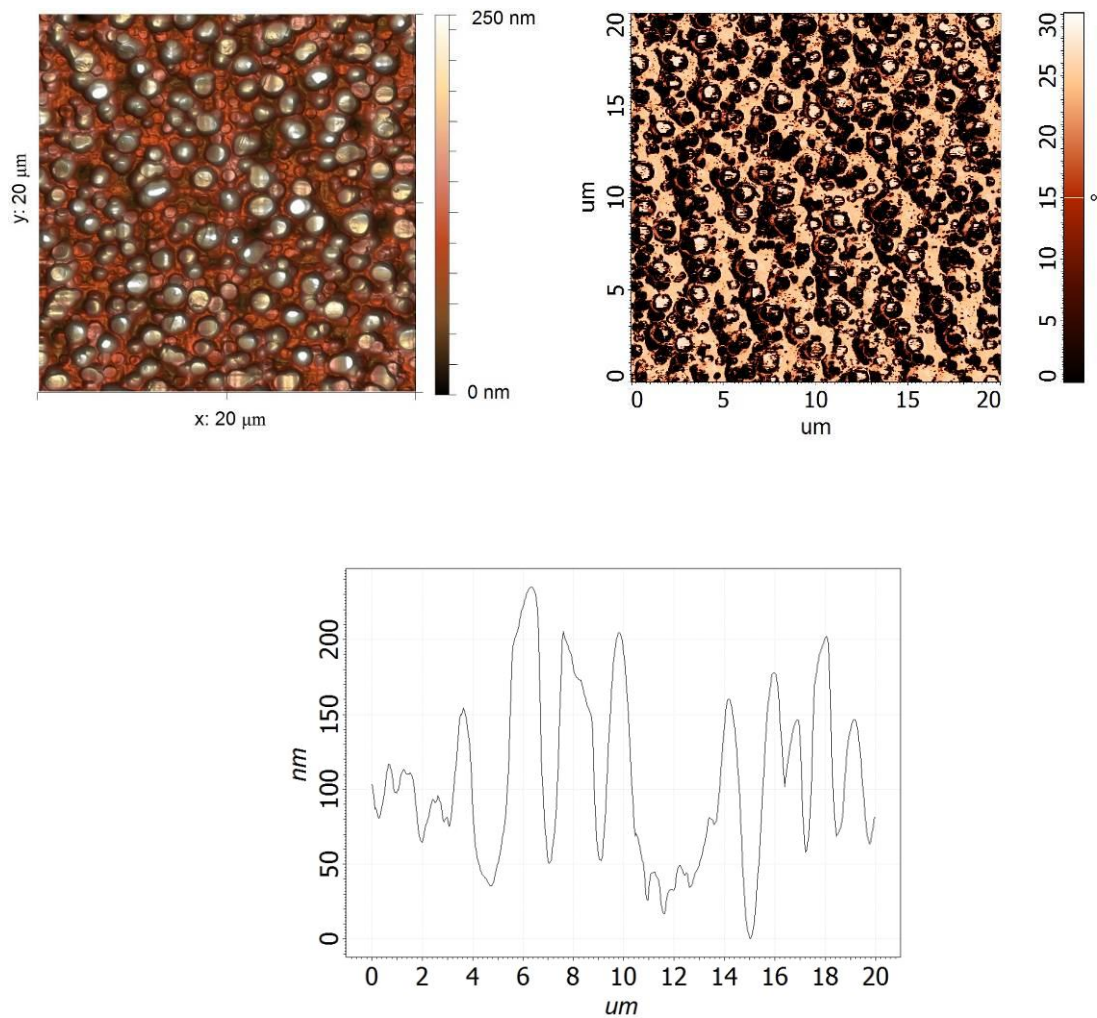
Druhým zkoumaným parametrem byl vliv vzájemného podílu jednotlivých polymerních frakcí PMMA a PS na typ a strukturu vznikající povrchové vrstvy, připravované metodou odlévání. Níže prezentované výsledky experimentální části byly připravovány za srovnatelných podmínek, podobně jak bylo diskutováno v předešlé části práce. Nosným substrátem bylo opět sklo. Vrstvy byly odlévány z 0,5 hm. % roztoku polymerní směsi PS/PMMA rozpouštěného při 22°C v tetrahydrofuranu.

Z výsledku tohoto experimentu (viz. Obrázky 31 až 33) lze konstatovat, že použitím jednotlivých polymerních složek (PS:PMMA) v poměru 6:4 a 7:3 dostáváme totožné výsledky. Zatímco po překročení kritického podílu PS vzhledem k PMMA, tj. poměru 8:2 (PS:PMMA), dostáváme zcela odlišnou, jemnější strukturu povrchu oproti předešlým dvěma experimentům, viz. Srovnání obrázku 33 s obrázky 31 a 32.



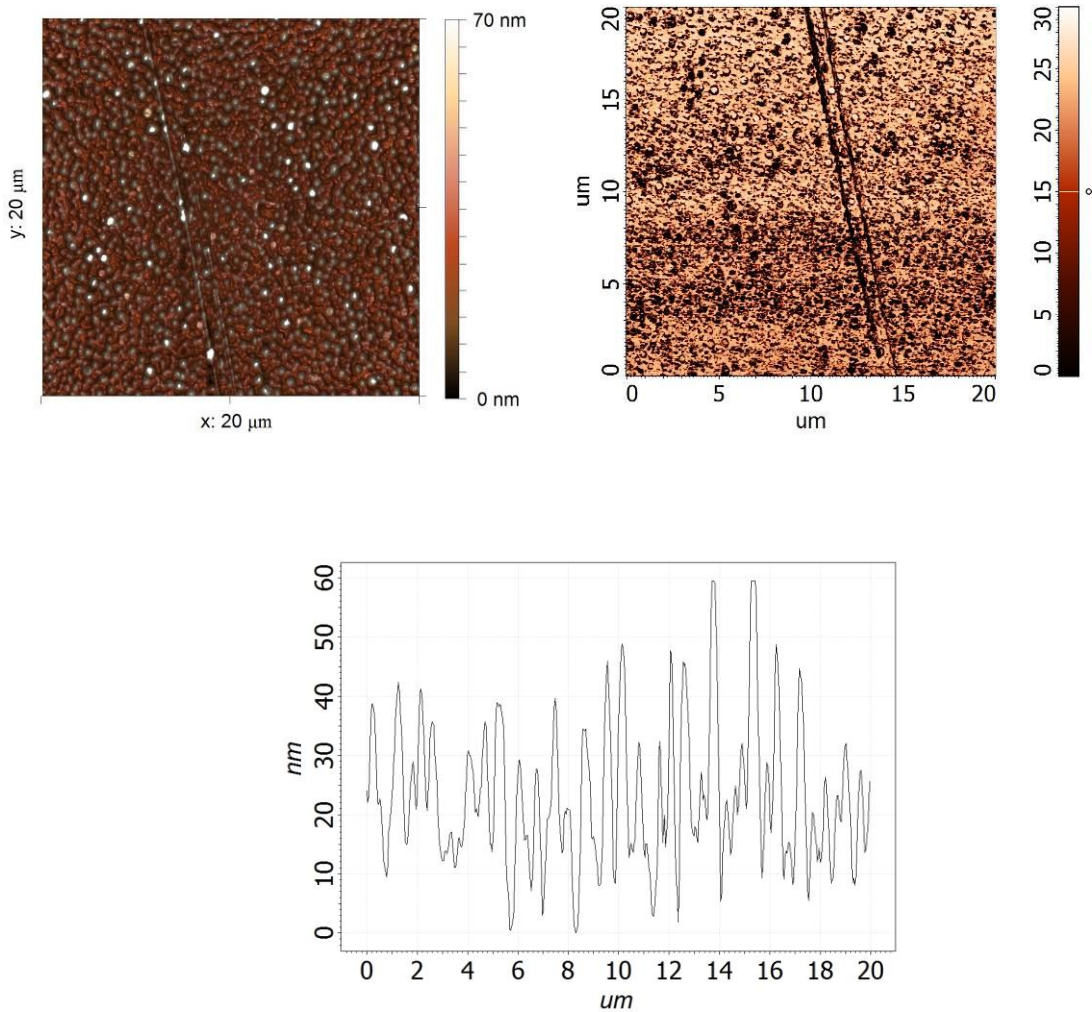
Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
33 ± 3	98 ± 6	45	409	$94,3 \pm 1,4$

Obrázek 31 – **Vliv podílu jednotlivých polymerních složek (6:4 pro PS:PMMA)** na výslednou povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. % roztoku. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro deionizovanou vodu.



Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
38 ± 6	108 ± 16	41	411	$92,4 \pm 2$

Obrázek 32 – Vliv podílu jednotlivých polymerních složek (7:3 pro PS:PMMA) na výslednou povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. % roztoku. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýzy drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro deionizovanou vodu.



Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
9 ± 1	33 ± 5	9	404	$94,4 \pm 1,4$

Obrázek 33 – **Vliv podílu jednotlivých polymerních složek (8:2 pro PS:PMMA)** na výslednou povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. % roztoku. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro deionizovanou vodu.

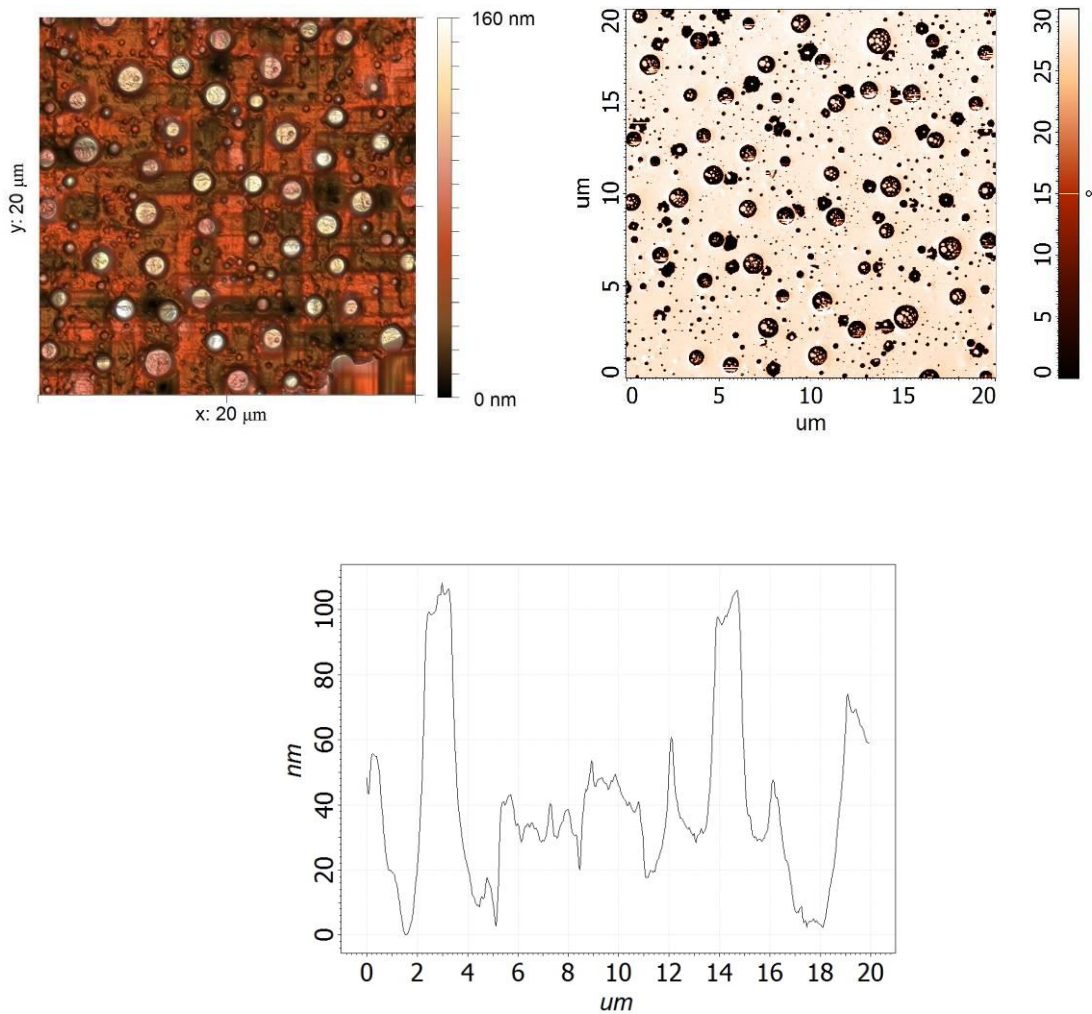
11.3 Vliv přídavku špatného rozpouštědla na výslednou povrchovou vrstvu připravovanou metodou odlévání

V následujících dvou podkapitolách bude sledován vliv přídavku špatného, pomalu se odpařujícího rozpouštědla na výslednou změnu povrchové struktury připravované povrchové úpravy metodou odlévání a spin-coating. Špatné rozpouštědlo (ethanol) bylo přidáváno do standardní směsi PS/PMMA. Výchozí koncentrace jednotlivých složek polymerních směsi byla 0,5 hm. %. Rozpouštění jednotlivých polymerních frakcí probíhalo v tetrahydrofuranu při teplotě 22°C. Vzájemný poměr jednotlivých složek (PS:PMMA) byl 6:4.

V rámci této podkapitoly byly vzorky připravovány metodou odlévání na sklo při konstantních teplotních podmínkách, laboratorní teplotě 22°C. Solidifikace odlévaných filmů probíhala rovněž za laboratorní teploty.

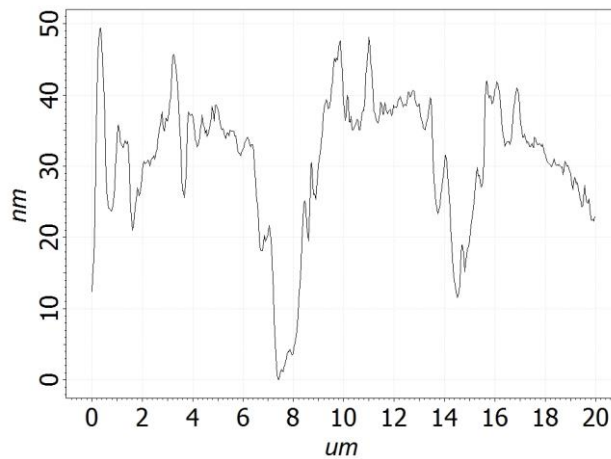
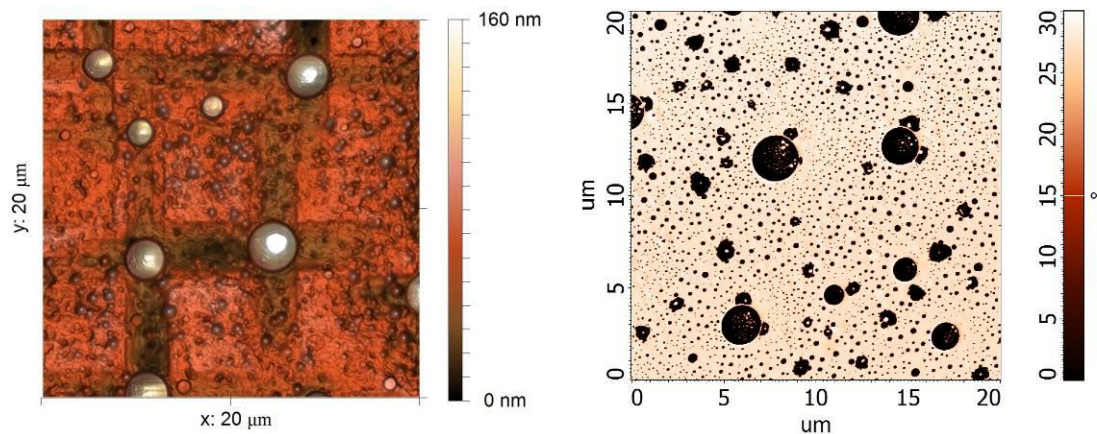
Poznámka: Proces solidifikace probíhal v rámci použitých těkavých rozpouštědel velmi rychle, v řádech jednotek minut.

Z výsledků uvedených na obrázcích 34 až 38 plyne, že s rostoucím hmotnostním podílem přidaného ethanolu dochází k postupnému snižování povrchových nerovností. Klesá velikost měrné plochy povrchu vzorku, stejně jako ostatní parametry vztahující se k analýze povrchové drsnosti. Spolu s poklesem těchto parametrů klesá hodnota kontaktního úhlů smáčení pro vodu, což je rovněž spojeno se změnou povrchové drsnosti, rozložením jednotlivých polymerních složek. Po překročení 5 hm. % ethanolu dochází k výrazným změnám v organizaci povrchového reliéfu. Ještě větší přídavek 7 hm. % ethanolu má za následek tvorbu diametrálně odlišného povrchového vzoru v podobě oddělených buněk vyplněných fázově separovaným materiálem.



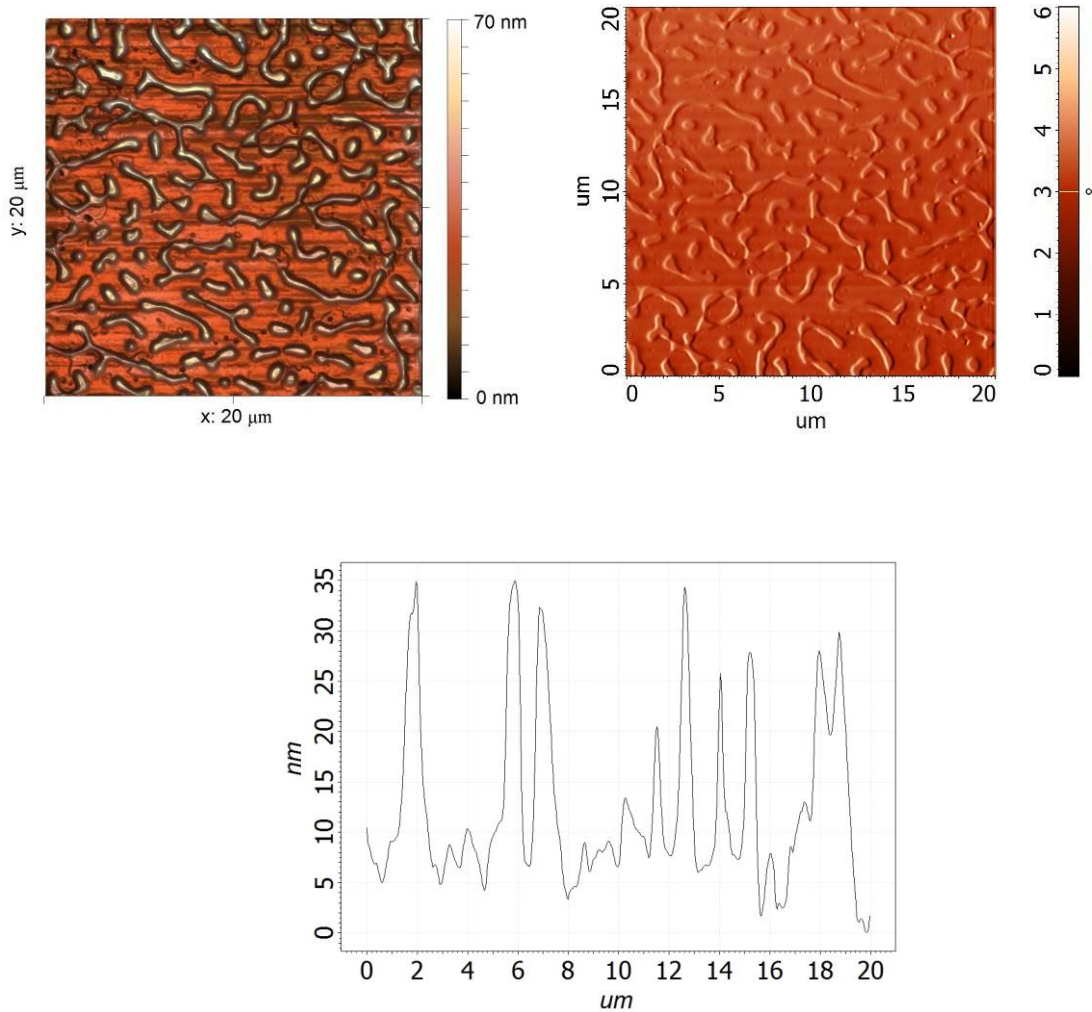
Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [$^\circ$]
17 ± 4	68 ± 14	19	403	96 ± 2

Obrázek 34 – Vliv hmotnostní podíly špatného rozpouštědla (**1 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **odlévaných z polymerních roztoků**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



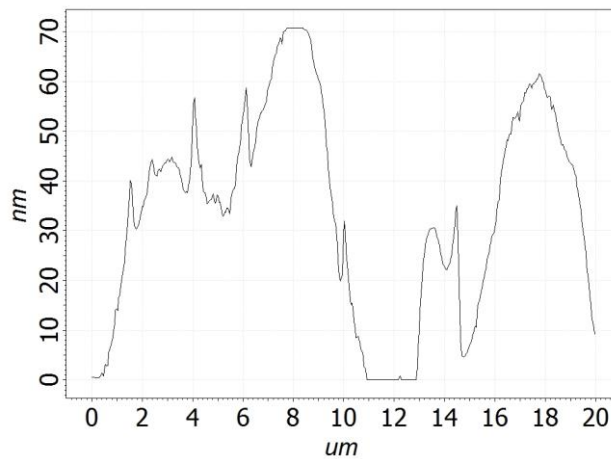
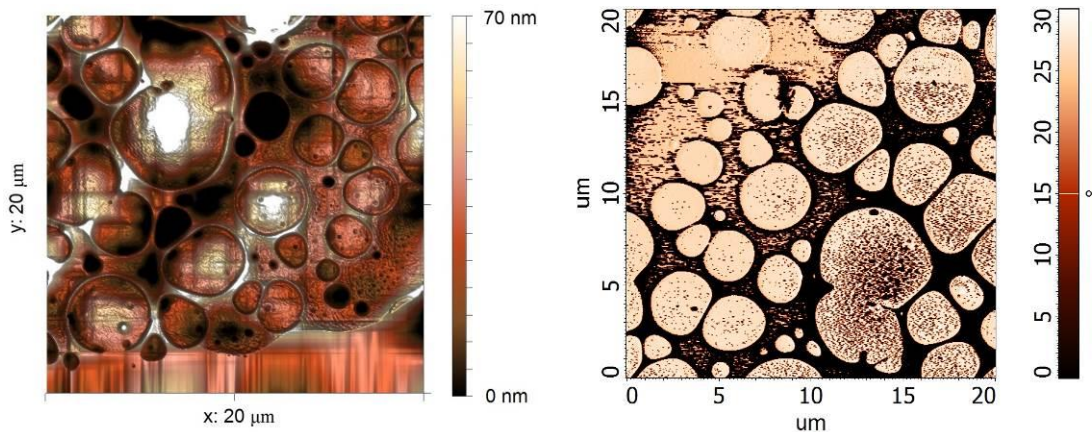
Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
13 ± 5	55 ± 24	13	401	86 ± 4

Obrázek 35 – Vliv hmotnostní podíly špatného rozpouštědla (**3 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **odlévaných z polymerních roztoků**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



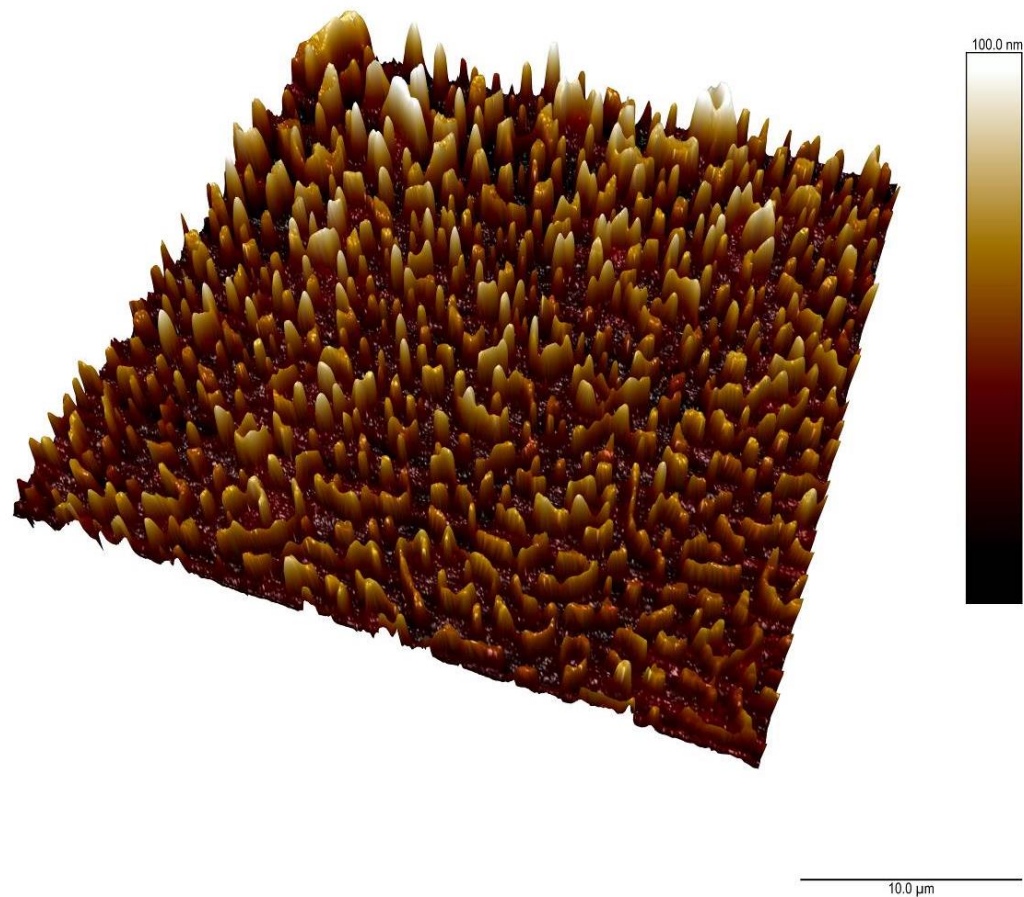
Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
7 ± 1	26 ± 6	8	401	$90,2 \pm 0,6$

Obrázek 36 – Vliv hmotnostní podíly špatného rozpouštědla (**5 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **odlévaných z polymerních roztoků**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýzy drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
16 ± 4	36 ± 4	14	401	$89,8 \pm 1,4$

Obrázek 37 – Vliv hmotnostní podíly špatného rozpouštědla (**7 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **odlévaných z polymerních roztoků**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



Obrázek 38 – 3D model povrchového reliéfu pořízený pomocí AFM, pro vzorek připravený s přídavkem **5 hm. % ethanolu** do polymerní směsi PS/PMMA. Připravený metodou **odlévání**. Zobrazená plocha je 50 x 50 μm, naměřené nerovnosti se pohybují v rozsahu 0 až 100 nm.

11.4 Vliv přídavku špatného rozpouštědla na výslednou povrchovou vrstvu připravovanou metodou spin coating

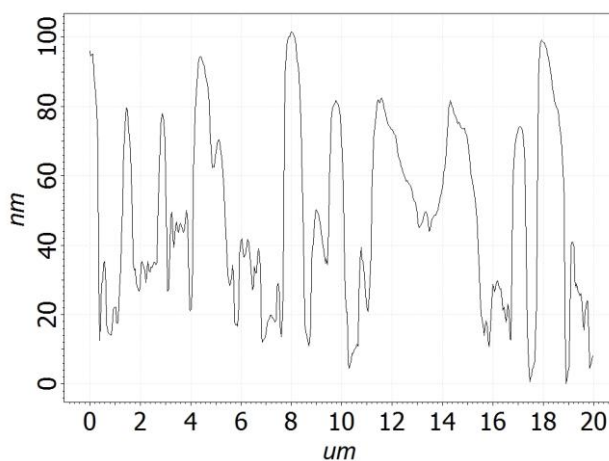
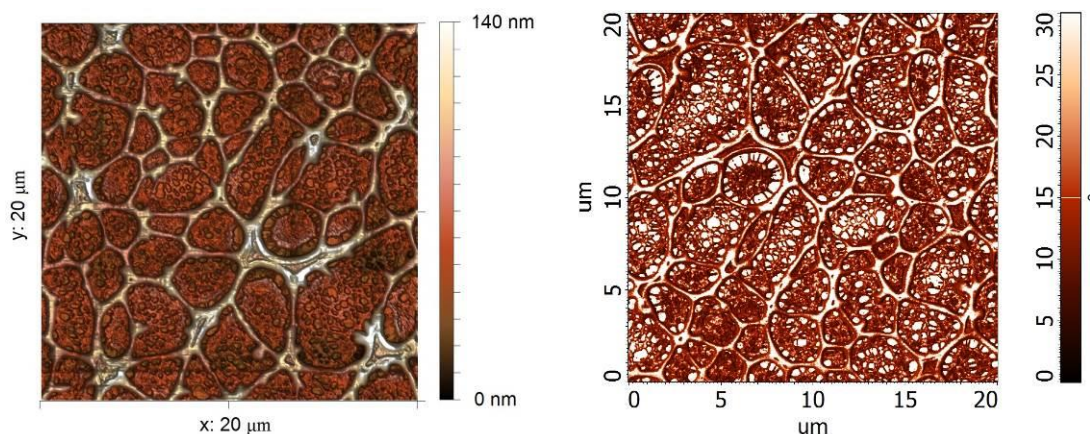
V minulé podkapitole byla řešena metodika přípravy studovaných vrstev metodou odlévání. Dále se budeme zabývat odlišným přístupem přípravy povrchové úpravy a to metodou spin coating. Na základě experimentálních výsledků a průběhu kontrolních experimentů (každý experiment byl minimálně třikrát opakován), lze konstatovat, že metoda spin coating poskytuje mnohem reprodukovatelnější výsledky v porovnání s metodou odlévání. Tato skutečnost je spojena s eliminací vzniku těžko definovatelných konvektivních proudění kapaliny a transportu hmoty v kapce kapaliny deponované na nepohybující se povrch skla, tj. při aplikaci metody odlévání [49].

V případě těchto experimentů byl opět špatným rozpouštědlem ethanol, který byl přidáván do standardní směsi PS/PMMA. Výchozí koncentrace jednotlivých složek polymerních směsí byla 0,5 hm. %. Rozpouštění jednotlivých polymerních frakcí probíhalo v tetrahydrofuranu při teplotě 22°C. Vzájemný poměr složek směsi (PS:PMMA) byl 6:4.

Solidifikace polymerní směsi na spin-coatru probíhala rovněž při laboratorní teplotě 22°C.

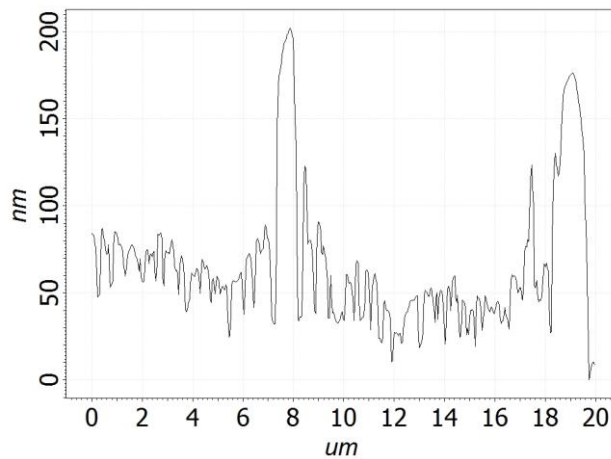
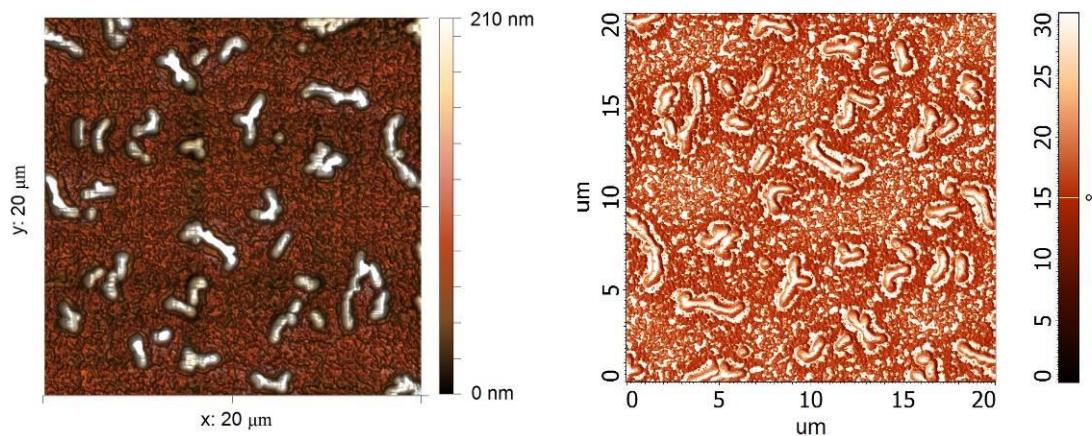
Z výsledků uvedených na obrázcích 39 až 43 plyne, že s rostoucím hmotnostním podílem přidaného ethanolu dochází ke změně povrchového reliéfu, parametrů drsnosti a kontaktních úhlů smáčení. Nicméně tato změna probíhá „opačným“ směrem v porovnání s metodou odlévání, diskutovanou v předešle podkapitole. V případě použití metodiky spin coating dochází s rostoucí přídavkem ethanolu do polymerní směsi k tvorbě filmů s vyšším měrným povrchem, větší drsností a rostoucím kontaktním úhlem smáčení. Zcela diametrálně se postupně mění vzhled povrchového reliéfu z prostorové sítě až k izolovaným povrchovým výčnělkům.

Z obrázků je rovněž pozorovatelná významná fázová separace jednotlivých polymerních složek, umocněná přítomností špatného rozpouštědla. Přítomnost pomaleji se odpařujícího špatného rozpouštědla v polymerní směsi má za následek rychlé oddělení a kolaps polymerních klubek v závěrečné fázi procesu solidifikace, jak je naznačeno v teoretické části práce.



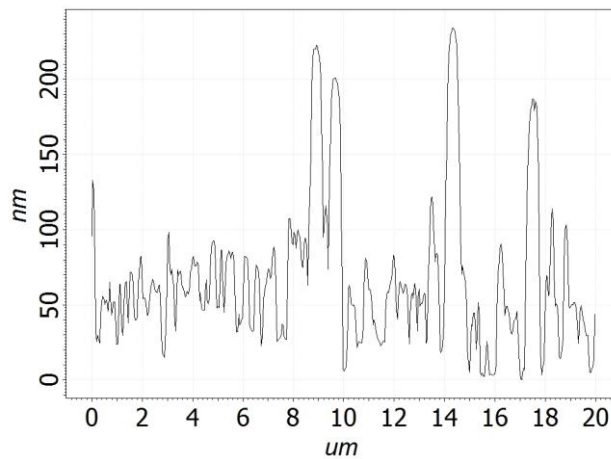
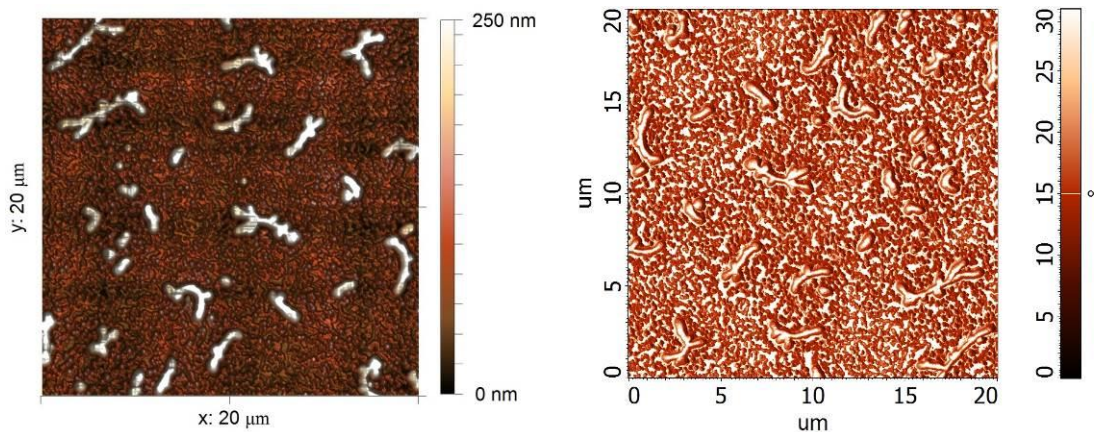
Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
20 ± 3	58 ± 8	22	410	$25,5 \pm 1,4$

Obrázek 39 – Vliv hmotnostního podílu špatného rozpouštědla (**1 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **připravovaných metodou spin coating**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýzy drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



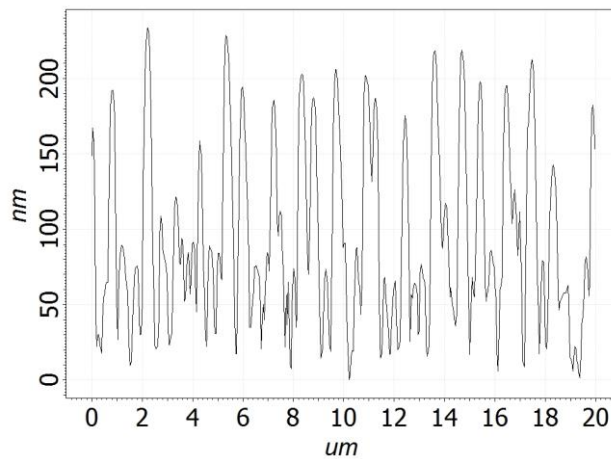
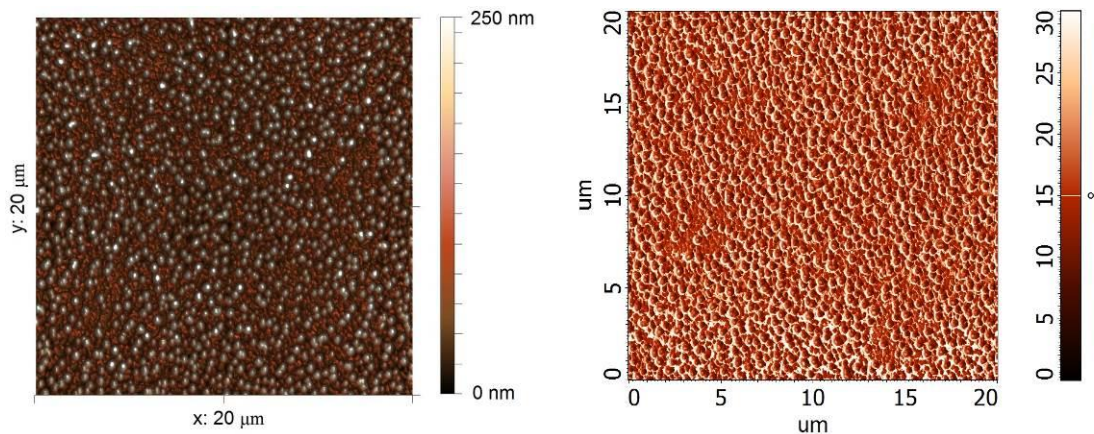
Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
31 ± 6	127 ± 11	31	432	30 ± 4

Obrázek 40 – Vliv hmotnostního podílu špatného rozpouštědla (**3 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **připravovaných metodou spin coating**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýzy drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



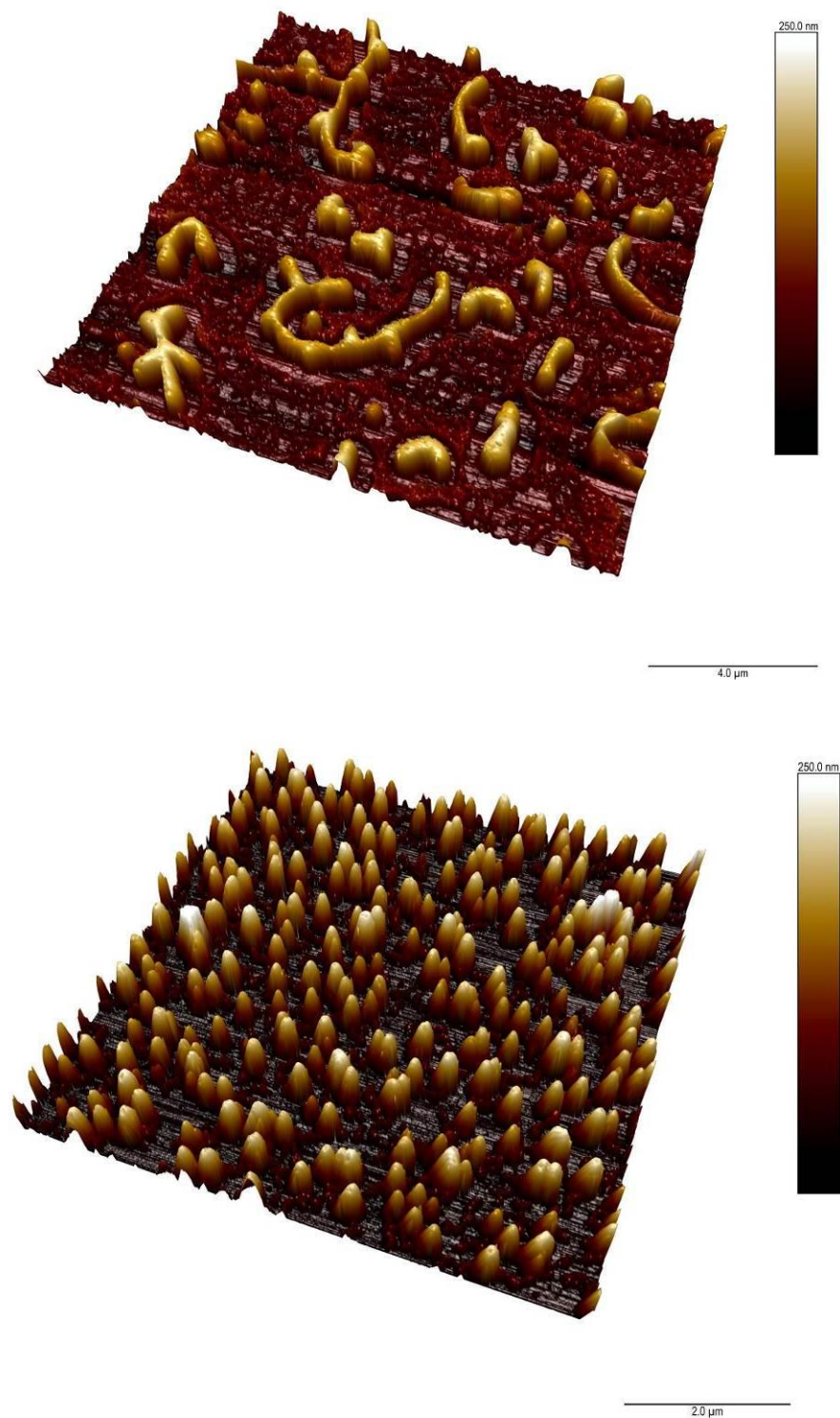
Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
34 ± 7	150 ± 22	37	449	34 ± 6

Obrázek 41 – Vliv hmotnostního podílu špatného rozpouštědla (**5 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **připravovaných metodou spin coating**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýzy drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



Ra [nm]	Rp [nm]	Sa [nm]	Plocha povrchu vzorku [μm^2]	Kontaktní úhel [°]
51 ± 4	134 ± 10	51	507	$46,7 \pm 1,4$

Obrázek 42 – Vliv hmotnostního podílu špatného rozpouštědla (**7 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **připravovaných metodou spin coating**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýzy drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu.



Obrázek 43 – 3D modely povrchových reliéfů pořízených pomocí AFM, pro vzorek připravený s přidavkem **3 hm. % ethanolu** (obrázek nahoře) a **7 hm. % ethanolu** (obrázek dole) do polymerní směsi PS/PMMA. Připravené metodou **spin coating**. Zobrazená plocha je 20 x 20 μm (obrázek nahoře) respektive 10 x 10 μm (obrázek dole), naměřené nerovnosti se pohybují v rozsahu 0 až 250 nm pro oba obrázky.

11.5 Modifikace povrchu PS metodou fázové separace

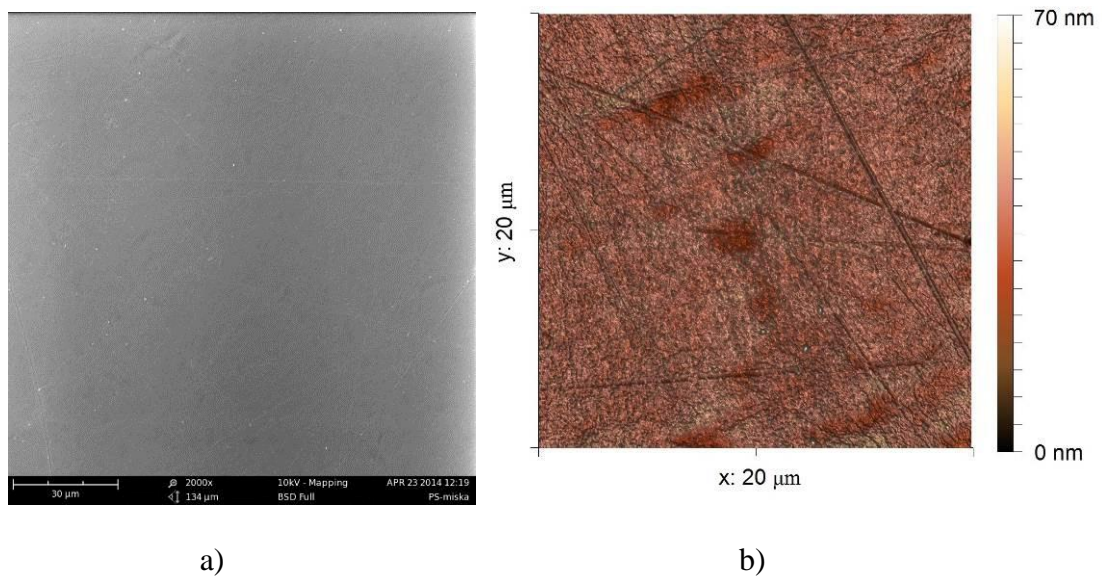
Druhá část experimentální práce se zabývá modifikací povrchu polystyrenu metodou fázové separace.

Fázovou separaci můžeme podle řídicí síly rozdělit na: teplotně řízenou, vyvolanou špatným rozpouštědlem, reakcí nebo smykovým namáháním [25]. V rámci této práce byla používána metoda špatného rozpouštědla. Podstata úpravy povrchu spočívala v depozici směsi dobrého (tetrahydrofuran) a špatného (2-ethoxyethanol) rozpouštědla na rotující PS – Petriho misku. Bylo tedy využíváno metody spin coating pro dosažení homogenní povrchové úpravy.

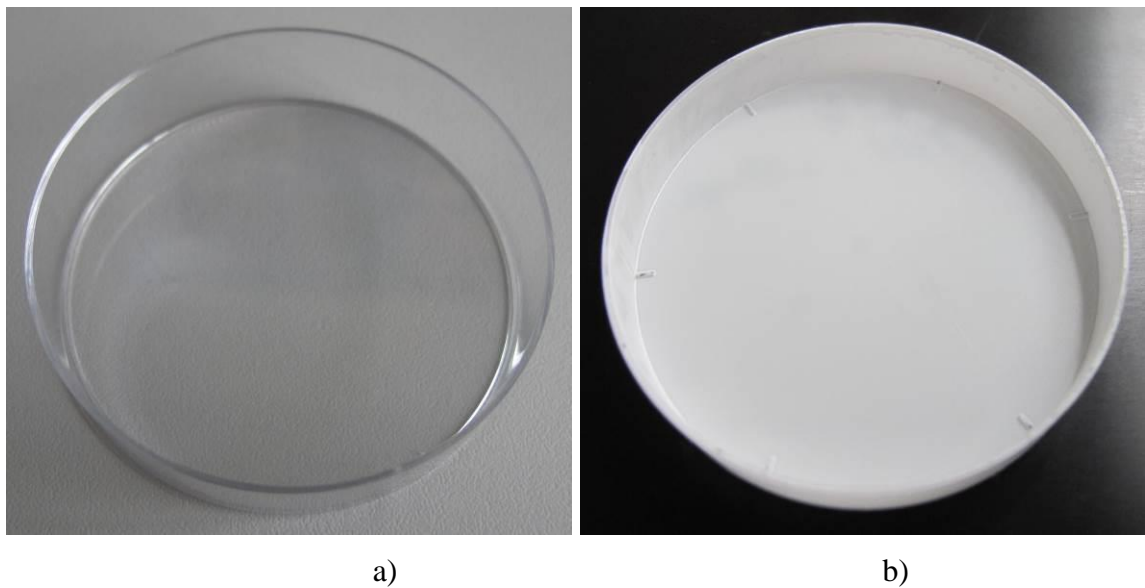
Z literatury je známo, že využití metodiky fázové separace pomocí špatného rozpouštědla je velmi efektivní vzhledem k rychlosti a náročnosti povrchové úpravy, což se nám potvrdilo [25].

Jak bylo uvedeno v předešlých odstavcích, upravovaným povrchem byly PS – Petriho misky, jejichž topografii povrchu můžeme pozorovat na obrázku 44 a 49. Kontaktní úhel neupravované PS-misky pro vodu dosahoval $(78 \pm 2)^\circ$. Tato hodnota kontaktního úhlu ukazuje na známou skutečnost, že PS jako takový má nízkou povrchovou energii, tj. dosahuje relativně vysokých kontaktních úhlů smáčení. Nutno dodat, že cílem této práce nebylo pouze ovlivnit topografii povrchu, ale upravit ji tak, aby kontaktní úhel smáčení dosahoval co nejvyšších hodnot. Jinými slovy, připravit mikro/nano strukturovaný povrch, který se bude blížit svými vlastnostmi superhydrofóbním povrchům se samočisticími vlastnostmi [5, 25].

Z obrázku 44 b) je patrné, že povrchové nerovnosti na neupravovaném PS se pohybují v řádech desítek nanometrů. Tato hodnota je zanedbatelná vzhledem k ostatním srovnávaným povrchům níže, kde se nerovnosti pohybovaly v rozmezí jednotek mikrometrů. Makroskopický pohled na vzhled neupravované a upravované misky je znázorněn na obrázku 45. Čistá PS miska je tvořena amorfním PS, tj. ataktickým uspořádáním monomerních jednotek v polymerním řetězci.



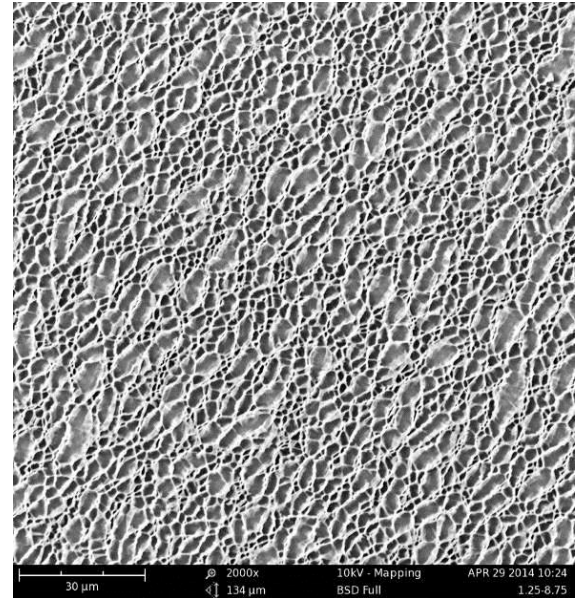
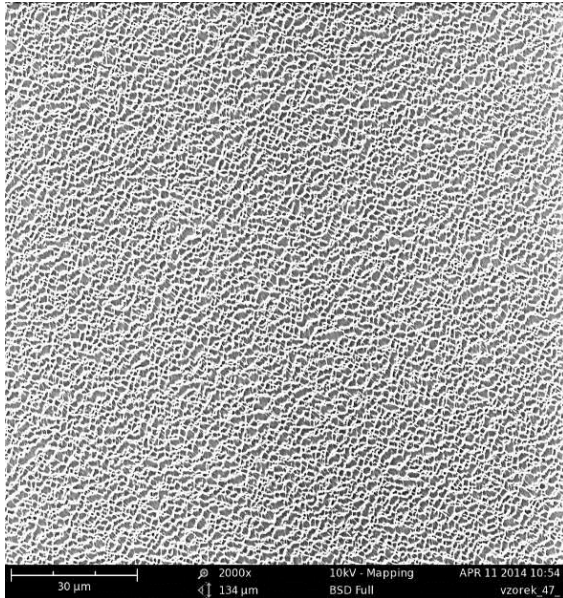
Obrázek 44 – Povrch čisté polystyrenové misky zobrazen pomocí: a) SEM (134x134 μm); b) AFM (20x20 μm). Kontaktní úhel smáčení pro vodu (78 ± 2)°.



Obrázek 45 – Vzhled polystyrenové misky: a) před úpravou; b) po úpravě pomocí směsi dobrého a špatného rozpouštědla. Průměr misek 5,6 cm.

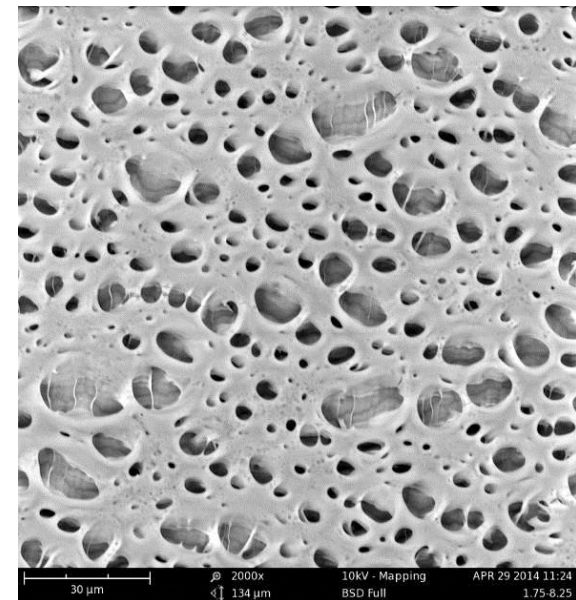
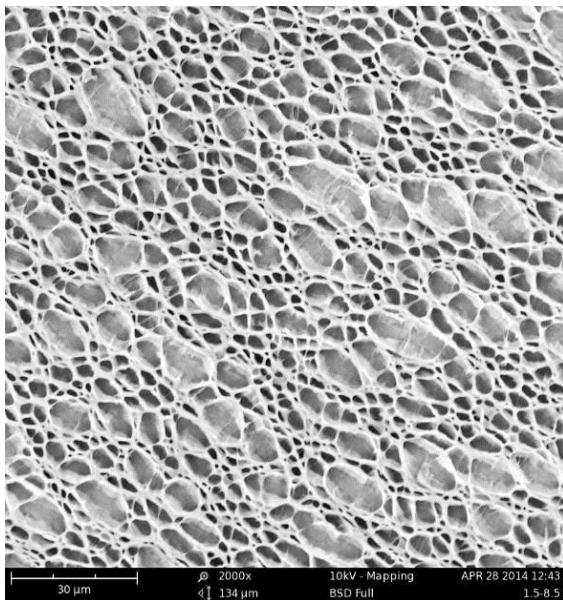
11.6 Vliv složení modifikačního činidla na změnu povrchové struktury polystyrenu

V této části experimentu byl studován vliv poměru jednotlivých složek v modifikační směsi, tj. poměr dobrého a špatného rozpouštědla.



a) kontaktní úhel smáčení vodou ($94 \pm 1^\circ$)

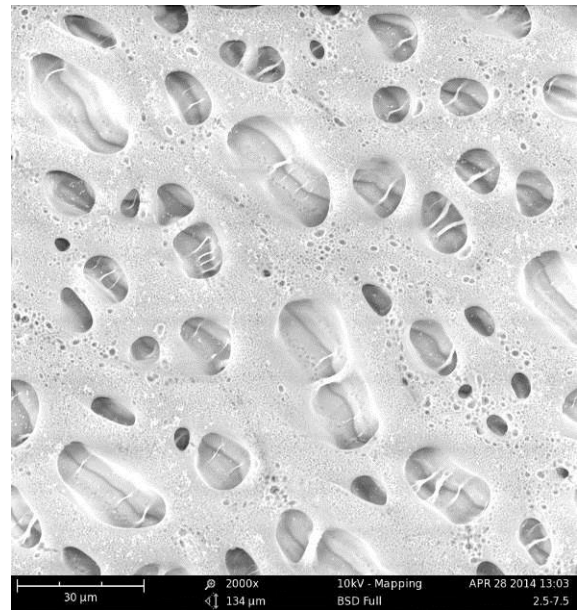
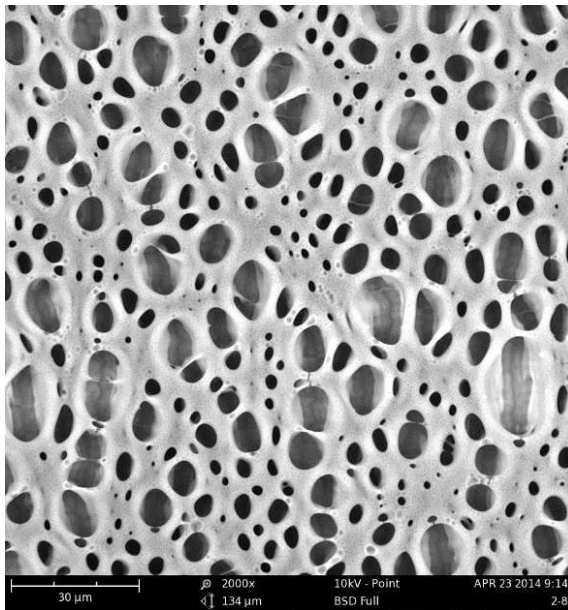
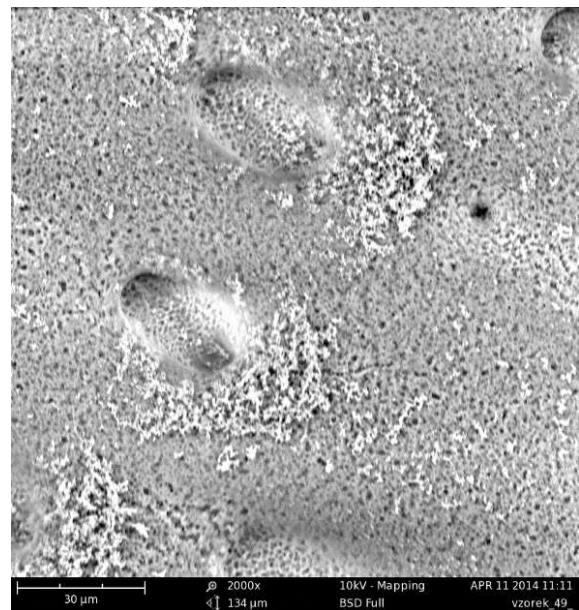
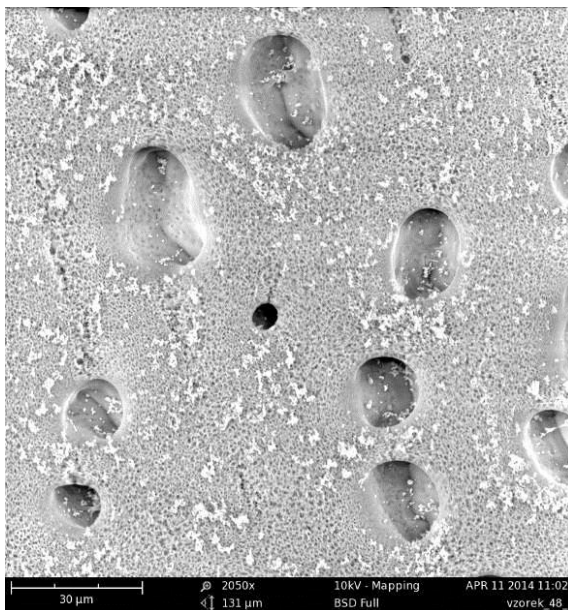
b) kontaktní úhel smáčení vodou ($108 \pm 6^\circ$)



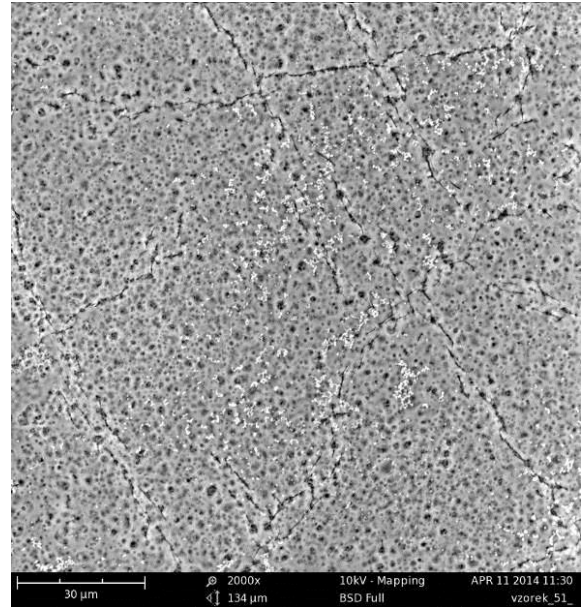
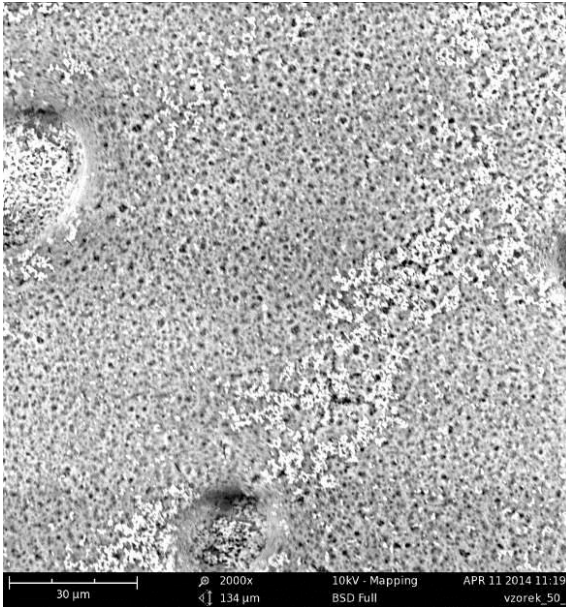
c) kontaktní úhel smáčení vodou ($110 \pm 3^\circ$)

d) kontaktní úhel smáčení vodou ($106 \pm 2^\circ$)

Obrázek 46 – Změna povrchu upravované PS misky v závislosti na poměru dobrého a špatného rozpouštědla tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol: a) 1:9; b) 1,25:8,78; c) 1,5:8,5; d) 1,75:8,25. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 µm.

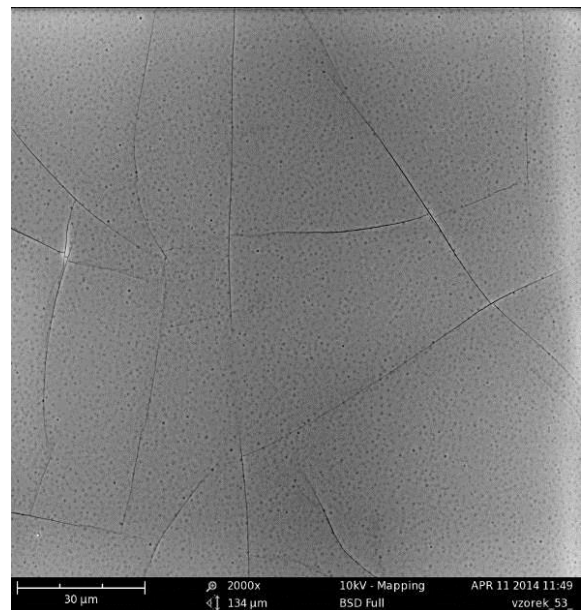
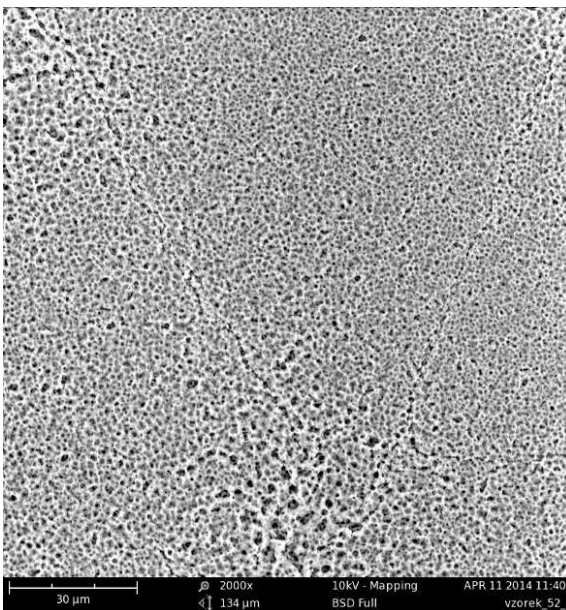
e) kontaktní úhel smáčení vodou ($101 \pm 2^\circ$)f) kontaktní úhel smáčení vodou ($107 \pm 3^\circ$)g) kontaktní úhel smáčení vodou ($107 \pm 2^\circ$)h) kontaktní úhel smáčení vodou ($102 \pm 1^\circ$)

Obrázek 47 – Změna povrchu upravované PS misky v závislosti na poměru dobrého a špatného rozpouštědla tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol: e) 2:8; f) 2,5:7,5; g) 3:7; h) 4:6;. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm.



i) kontaktní úhel smáčení vodou (97 ± 2)°

j) kontaktní úhel smáčení vodou (96 ± 2)°

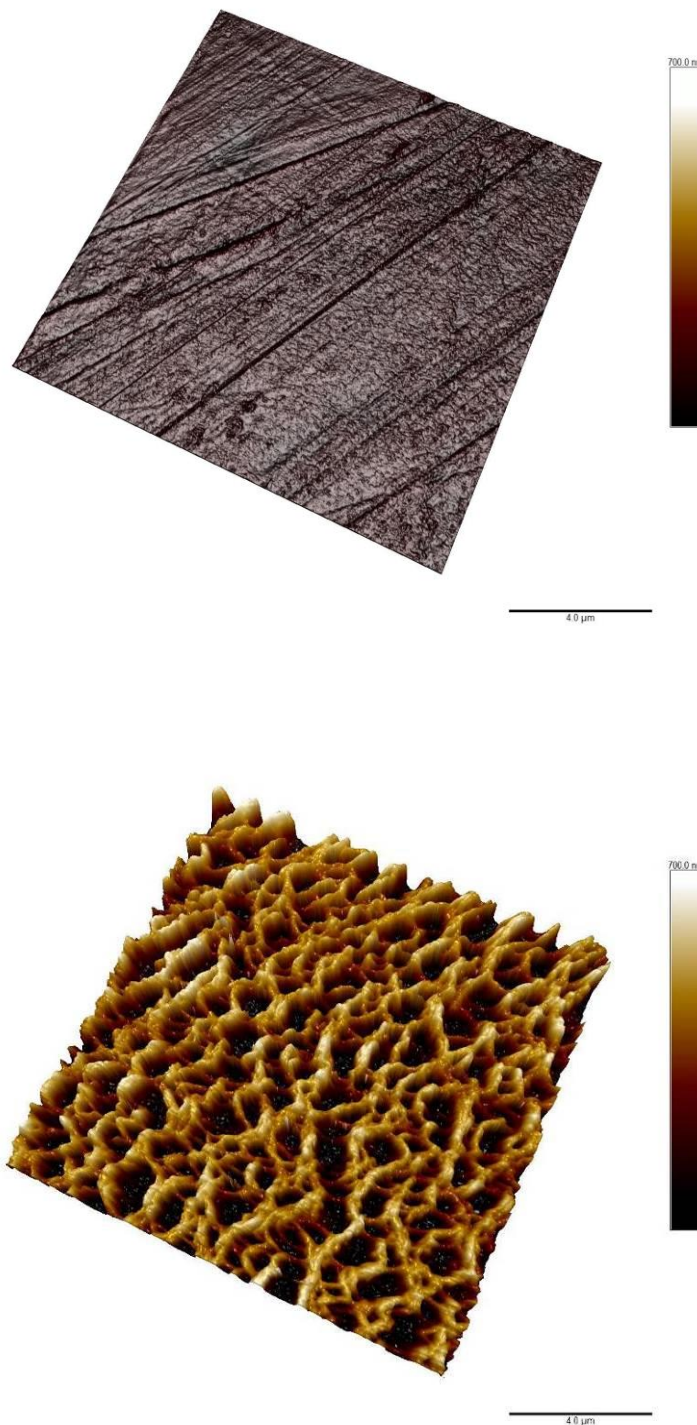


k) kontaktní úhel smáčení vodou (92 ± 1)°

l) kontaktní úhel smáčení vodou (90 ± 2)°

Obrázek 48 – Změna povrchu upravované PS misky v závislosti na poměru dobrého a špatného rozpouštědla tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol: i) 5:5; j) 6:4; k) 7:3; l) 8:2.

Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm.



Obrázek 49 – 3D modely povrchového reliéfu pořízené pomocí AFM, pro **povrch neupraveného PS** (obrázek nahoře) a **modifikovaného PS** pomocí roztoku tetrahydrofuran : 2-ethoxyethanol v poměru 1:9 (obrázek dole). Oba dva obrázky jsou uvedeny ve stejném měřítku. Plocha 20x20 μm, výškové měřítko 0 až 700 nm.

Z obrazové analýzy záznamů pořízeného pomocí AFM, viz. Obrázek 49 vyplynulo, že po modifikaci se povrch vzorku zvětšil ze $401 \mu\text{m}^2$ na $613 \mu\text{m}^2$, parametr Ra se změnil z 5 nm na 165 nm. Jinými slovy došlo k velmi výraznému zvětšení měrného povrchu vzorku a jeho strukturalizaci.

Pro účely výše uvedených experimentů, viz. Obrázek 46 až 48, byla připravena sada roztoků s různým poměrem tetrahydrofuranu a 2-ethoxyethanolu. Výsledky těchto experimentů byly studovány pomocí SEM. Změny povrchového reliéfu byly měřeny vždy ve středu misky. Každý experiment a měření bylo minimálně třikrát opakováno.

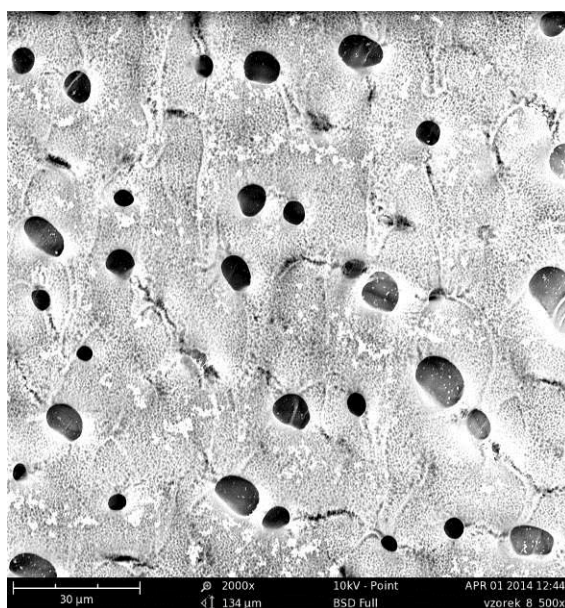
Úprava povrchu výše uvedených vzorků, viz. Obrázek 46 a 48 probíhala při laboratorní teplotě. Na povrchy misky bylo dávkováno $5 \times 200 \mu\text{l}$ v časovém intervalu 10s. Časový interval dávkování modifikačního roztoku na povrch má svůj specifický význam, jak bude diskutováno níže.

Z obrázků 46 a 48 je patrné, že existují minimálně tři stádia (poměry jednotlivých složek), při kterých dochází k výrazně změně v typu vznikajícího reliéfu. První oblast je omezena poměrem složek 1,5:8,5 (tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol), viz. Obrázek 46 a) až c). V této oblasti můžeme pozorovat prohlubně ohraničené souvislou „tenkostěnnou“ síť. Po překročení poměru složek 1,75:8,25, viz. Obrázek 46 d) dochází k změně typu rozhraní, která ohraničují jednotlivé prohlubně, počet prohlubní postupně klesá až k poměru složek 3:7 (tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol), viz. Obrázek 47 g). Další postupné zvyšování poměru tetrahydrofuranu vzhledem k alkoholu má za následek úbytek velkých kráterů na povrchu a objevování drobných kulových agregátů, viz. Obrázek 47 a 48. Drobné kulové agregáty začínají mizet po překročení vzájemného poměru složek 7:3 ve prospěch tetrahydrofuranu, viz. Obrázek 48 k). V tomto případě už povrch spíše podléhá rozpouštění, než fázové separaci.

Co se týká změn kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu, uvedených pod každým z obrázků, tak ty jasně vypovídají o tom, jak významnou roli hraje topografie povrchu na tuto zkoumanou veličinu.

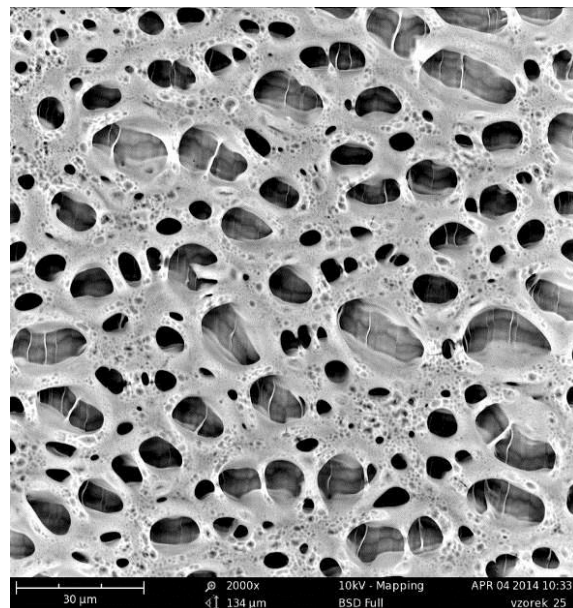
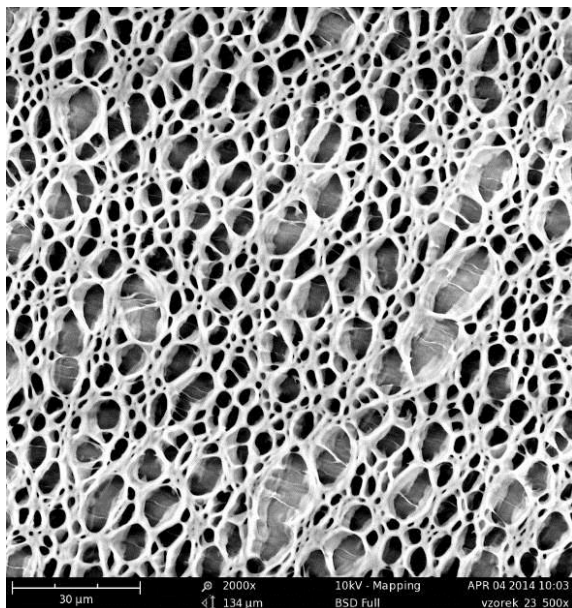
11.7 Vliv dávkovacího intervalu modifikačního činidla na změnu topografie modifikovaného polystyrenu

Významnou proměnou, která byla stanovena na základě experimentálních poznatků v této práci je způsob a množství dávkovaného modifikačního činidla (směsi tetrahydrofuranu a 2-ethoxyethanolu). Způsobem se rozumí časový interval, ve kterém byl postupně na povrch dávkován roztok. Dávkované množství bylo zvoleno konstantní a to 200 μl . Celkový objem modifikačního činidla byl 1 ml, tj. bylo nanášeno celkem 5 dávek na rotující PS-misku. Poměr složek leptacího činidla v rámci tohoto experimentu byl 2:8 (tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol). Všechny srovnávané experimenty probíhaly při laboratorní teplotě (22°C) jak PS misky, tak modifikačního roztoku. Časový interval dávkování byl 5s, 10s, 20s a 40s. Použitá metodika byla spin coating, jak plyne z výše uvedeného textu.

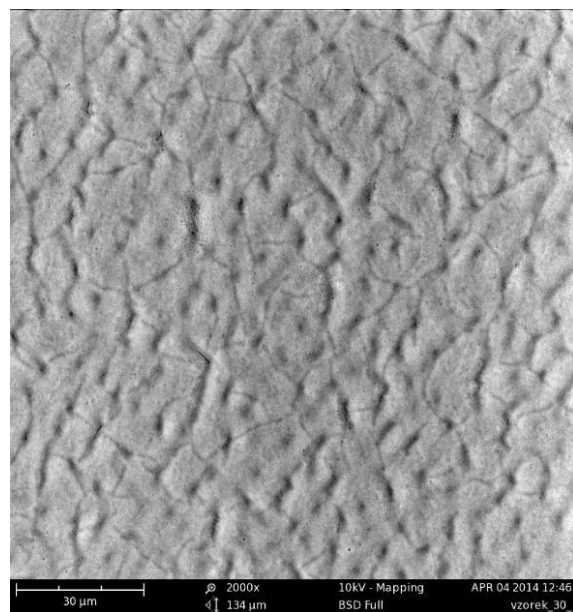
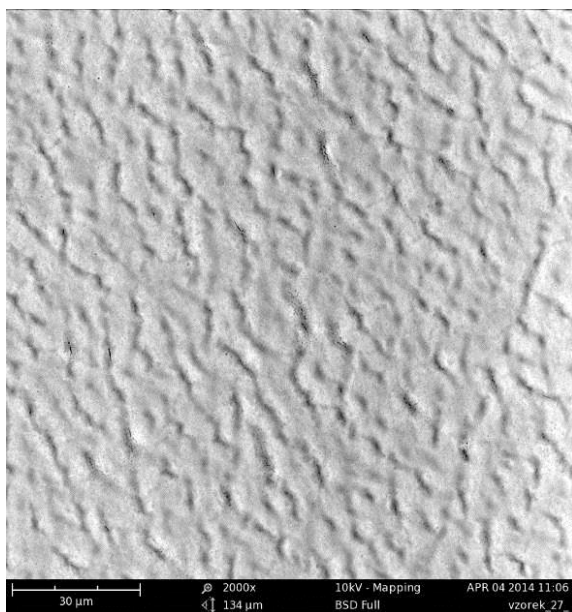


kontaktní úhel smáčení vodou ($96,8 \pm 0,3$)°

Obrázek 50 – Vzhled povrchu PS misky po nadávkování celkového objemu (1000 μl) modifikačního činidla **v jednom kroku**, čase 0s. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm .



a) kontaktní úhel smáčení vodou ($115 \pm 1^\circ$) b) kontaktní úhel smáčení vodou ($108 \pm 2^\circ$)



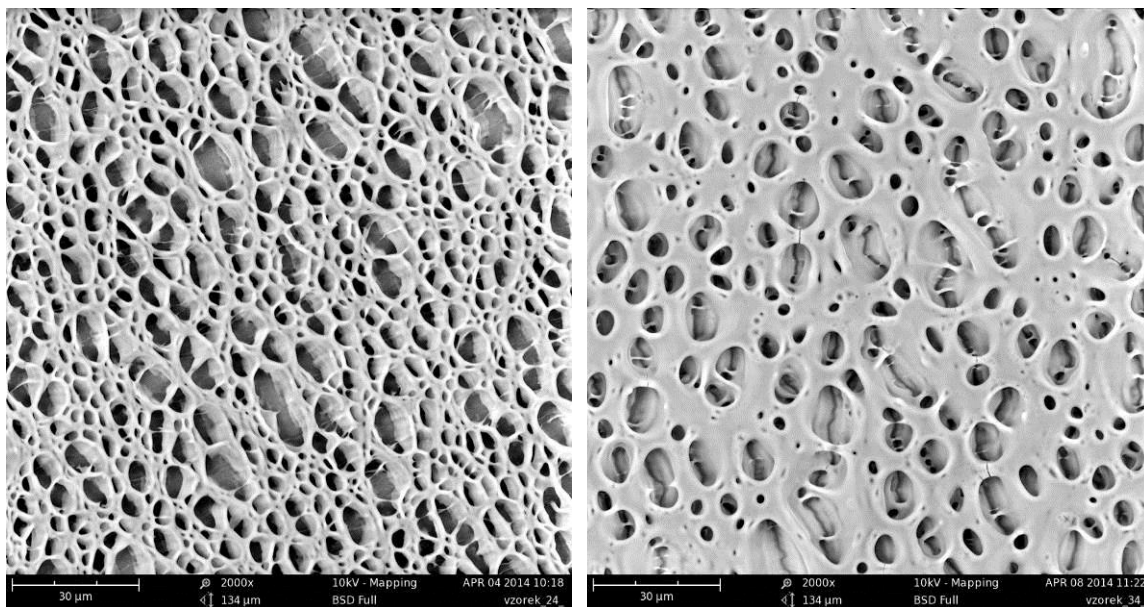
c) kontaktní úhel smáčení vodou ($87 \pm 1^\circ$) d) kontaktní úhel smáčení vodou ($91 \pm 1^\circ$)

Obrázek 51 – Vliv intervalu dávkování konstantního objemu ($5 \times 200 \mu\text{l}$) modifikačního činidla na změnu povrchového reliéfu PS: a) po 5-ti sekundách; b) po 10-ti sekundách, c) po 20-ti sekundách, d) po 40-ti sekundách. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je $134 \times 134 \mu\text{m}$.

O významu časového intervalu postupného dávkování modifikačního činidla, vypovídají výše srovnávané obrázky 50 a 51. Na obrázku 50 je znázorněn povrch vytvořený nanesením celkového objemu leptacího činidla v jednom kroku – čase 0s, tj. bylo nanášeno 1000 μ l a následně byl vzorek rotován po dobu 2 minut, stejně jako pod dokončení každého postupného dávkování. Porovnání obrázku 50 s následujícím (obrázek 51), kde se časový interval dávkování konstantního objemu (200 μ l) postupně zvyšoval, jasně ukazuje na zásadní význam této proměnné. Postupným zvyšování mezičasů dochází ke „slinování“ povrchu vzorku, mizí prohlubně a ostrá rozhraní. Co se týká změny kontaktního úhlu smáčení pro vodu, tak ten víceméně kopíruje trend změny povrchového reliéfu, což není ničím překvapujícím.

K čemu dochází při postupném dávkování modifikačního roztoku? Postupně znovu a znovu je přidáváno dobré a špatné rozpouštědlo. Povrch, respektive povrchová nabotnalá vrstva je neustále, opakovaně přetvářena, tj. dochází k opakovanému rozbalování a kolapsu polymerních klubek.

11.8 Vliv opakované modifikace na změnu povrchového reliéfu PS



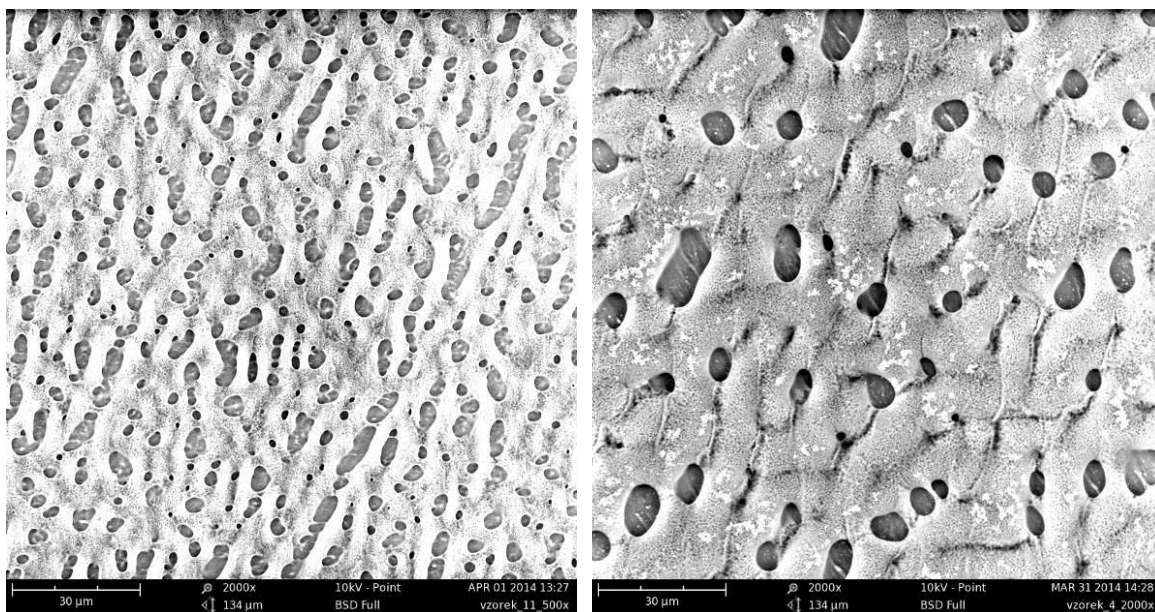
a) kontaktní úhel smáčení vodou ($115 \pm 1^\circ$) b) kontaktní úhel smáčení vodou ($108 \pm 2^\circ$)

Obrázek 52 – Vliv opakované úpravy povrchu PS na změnu povrchového reliéfu: a) výchozí modifikovaný povrch, b) opakovaně, stejně modifikovaný výchozí povrch po 24 hodinách. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μ m.

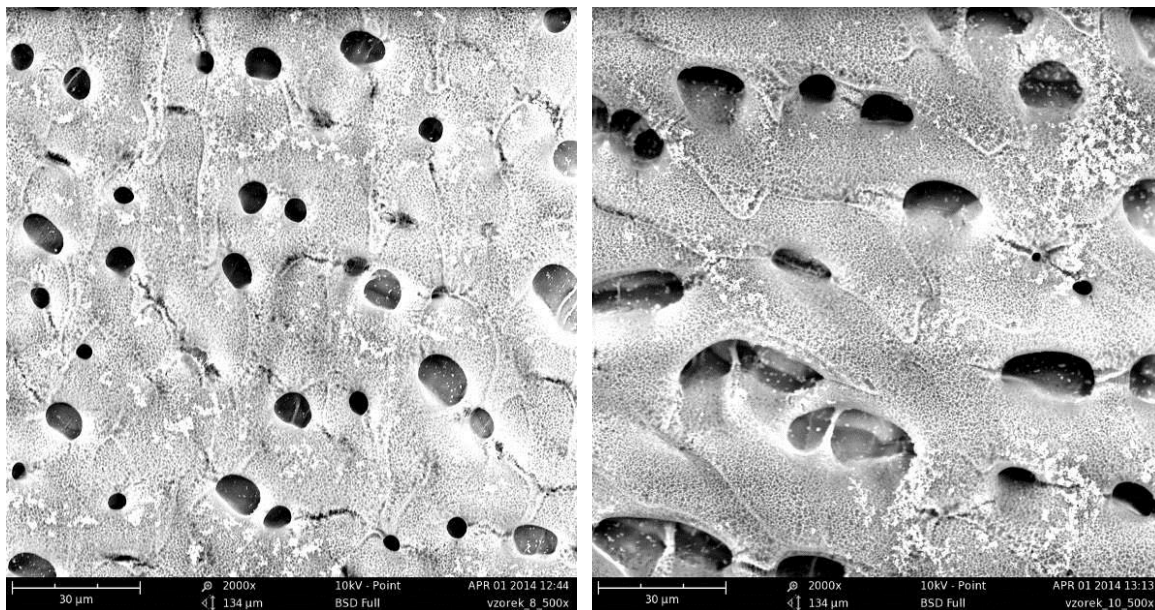
V rámci této části práce byl studována možnost opětovné úpravy dříve modifikovaného povrchu PS. V prvním kroku byl připraven vzorek postupným dávkováním 200 μl činidla v časových intervalech 5 sekund, viz. Obrázek 52 a). Ve druhém kroku byl tento postup opakován po 24 hodinách od první modifikace, viz. Obrázek 52 b). Z výsledku tohoto experimentu plyne, že opakovaná modifikace má podobný význam jako prodloužení časového intervalu dávkování modifikačního činidla z 5 na 10 s, viz. srovnání obrázků 51 a 52.

11.9 Vliv teploty používaného modifikačního činidla na změnu povrchového reliéfu PS

Je známo, že proces rozpuštění, respektive botnění závisí na teplotě. S rostoucí teplotou roste rychlost rozpouštění, pronikání rozpouštědla mezi řetězce polymeru. Jakým způsobem ovlivňuje vznikající povrch tato proměnná, můžeme vidět na Obrázku 53.



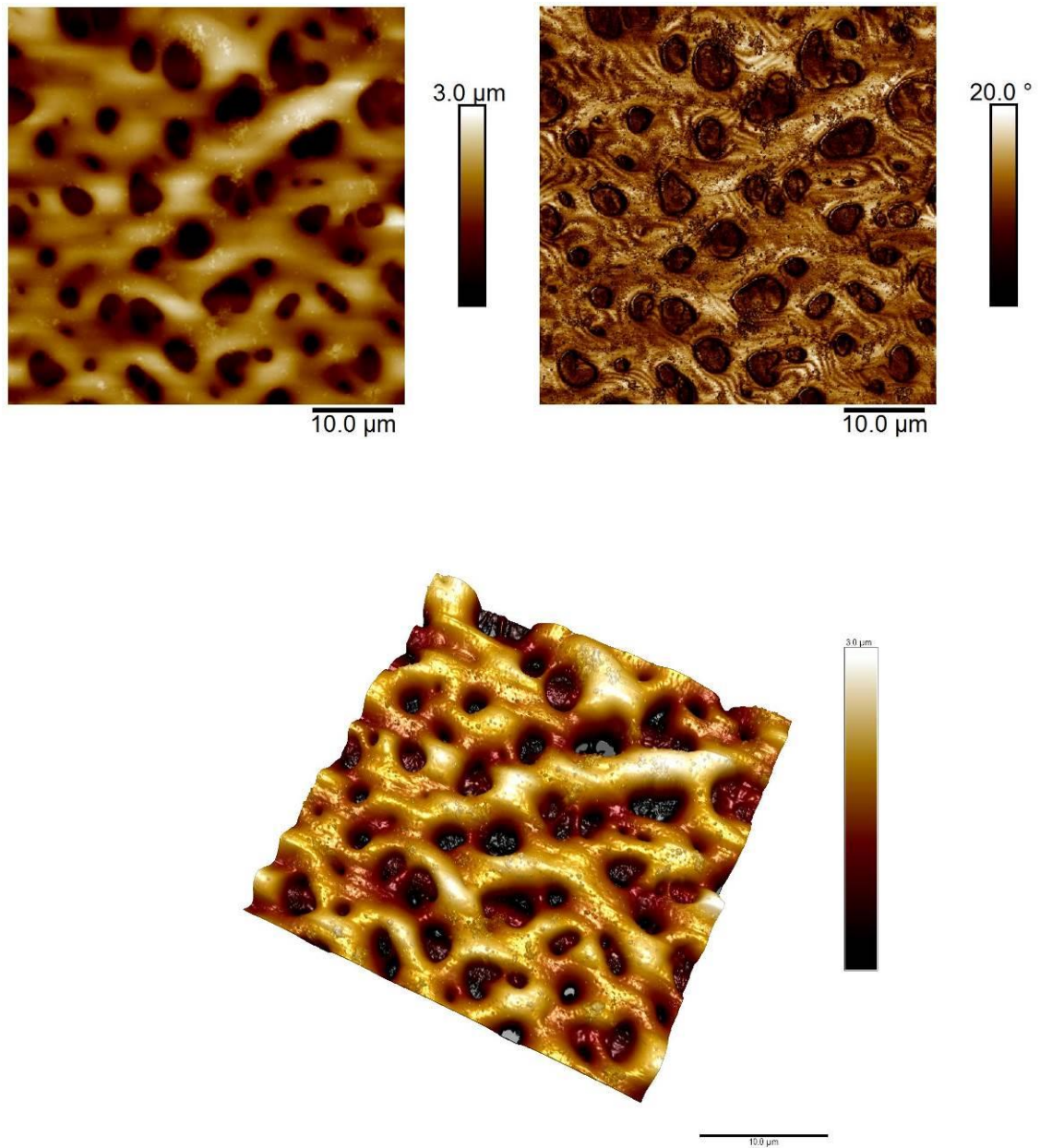
a) kontaktní úhel smáčení vodou (85 ± 1)° b) kontaktní úhel smáčení vodou (97 ± 7)°



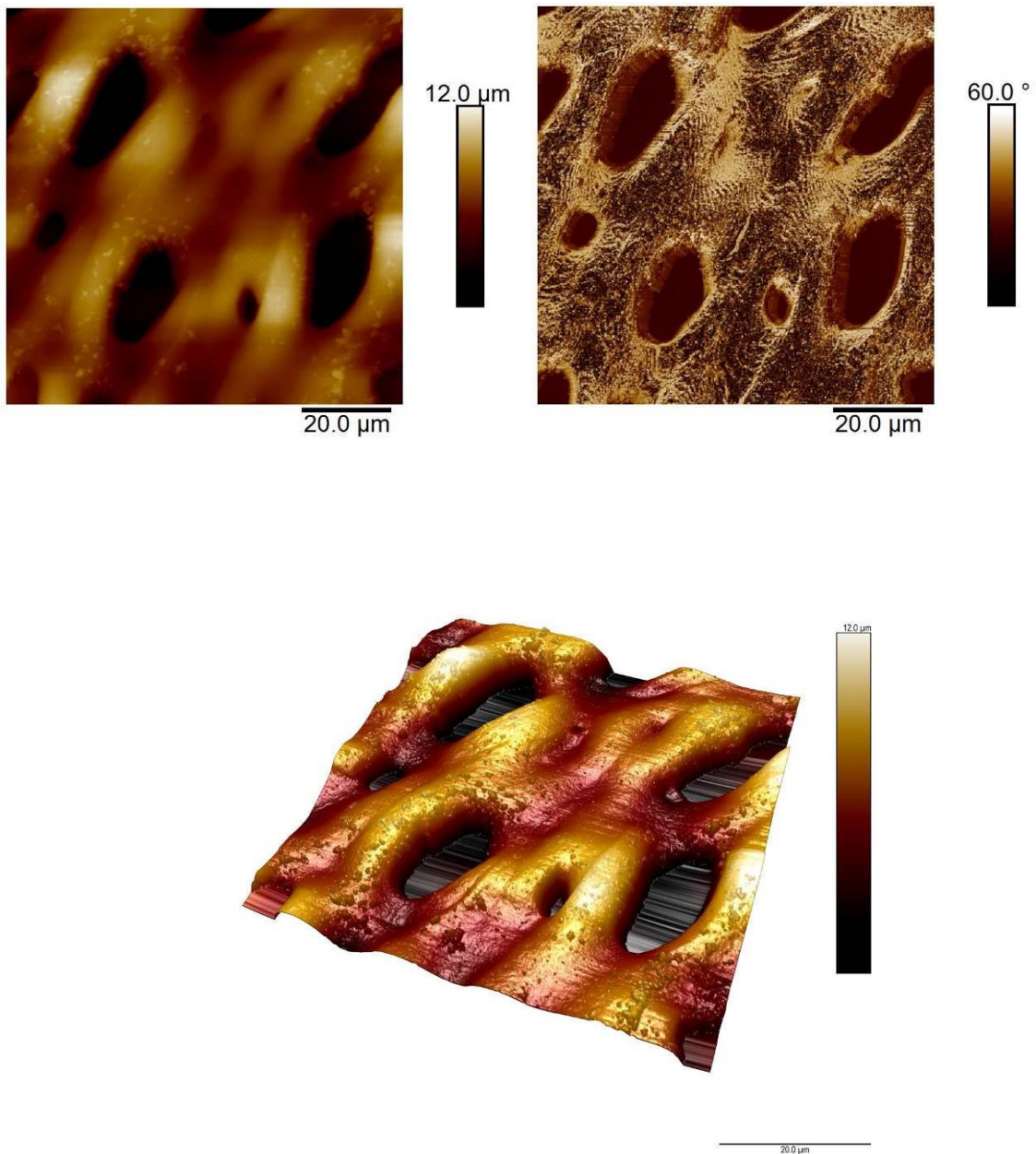
c) kontaktní úhel smáčení vodou ($96,8 \pm 0,3$)° d) kontaktní úhel smáčení vodou (92 ± 2)°

Obrázek 53 – Vliv výchozí teploty modifikačního činidla na změnu povrchového reliéfu PS pro a) 4°C; b) 15°C; c) 22,5°C; d) 30°C. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 µm.

Nutno dodat, že srovnávané výsledky na obrázku 53, byly připraveny postupem, kdy modifikační činidlo bylo nanášeno v jednom kroku, tj. bylo dávkováno v čase 0s 1000 µl směsi tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol v poměru 2:8. Všechny srovnávané experimenty probíhaly při laboratorní teplotě (22°C) jak misek, tak odpařování na spin coatingu. Jedinou proměnou byla výchozí teplota dávkovaného modifikačního činidla. Z výsledků uvedených na Obrázku 53 je patrné, jak se s rostoucí teplotou vyvíjí změna povrchového reliéfu a kontaktního úhlu smáčení, roste velikost pórů, klesá jejich počet a začínají se objevovat drobné agregáty na povrchu PS.



Obrázek 54 – 2D a 3D pohled na modifikovaný povrch PS roztokem o výchozí teplotě 4 °C pořízený pomocí AFM. Vpravo nahoře je obrázek z metody fázového kontrastu, zobrazovaná plocha byla 50 x 50 μm, zaznamenané nerovnosti v rozsahu 0 až 3 μm.



Obrázek 55 – 2D a 3D pohled na modifikovaný povrch PS roztokem o výchozí **teplotě 22,5 °C** pořízený pomocí AFM. Vpravo nahoře je obrázek z metody fázového kontrastu, zobrazovaná plocha byla 80 x 80 μm, zaznamenané nerovnosti v rozsahu 0 až 12 μm.

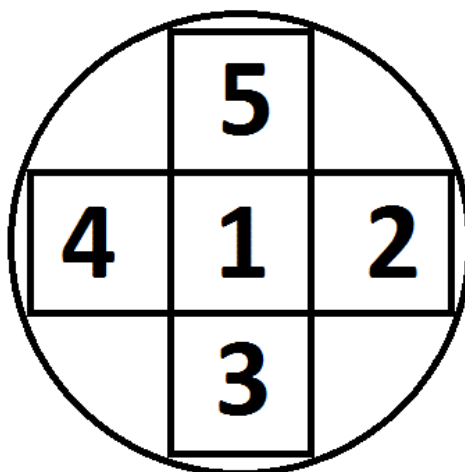


Obrázek 56 – 3D kombinovaný pohled na změnu povrchové topografie a fáze pro modifikovaný povrch PS roztokem o výchozí **teplotě 22,5 °C** pořízený pomocí AFM. Zobrazovaná plocha byla 80 x 80 μm, zaznamenané nerovnosti v rozsahu 0 až 12 μm.

Z obrázků 55 a 56 pořízených pomocí AFM, je vidět jak se mění výška vznikajících nerovností, což souvisí s rozdílnou rychlostí pronikání rozpouštědla do polymerní matrice. Na výsledcích z metodiky fázového kontrastu je nádherně vidět jak se mění mechanické vlastnosti přes plochu zkoumaného materiálu. Tato změna bude nejspíše spojena buďto se změnou vnitřních pnutí uvnitř polymerní matrice nebo částečně s její reorganizací. Nutno dodat, že podle poznatků dostupných z literatury, je za podobných extrémních podmínek (rychlost odpařování, vnitřní toky, fázová separace metodou špatného rozpouštědla) možná změna konformačního uspořádání polymerní matrice, nicméně tato hypotéza nebyla potvrzena dalšími měřeními v rámci této práce [25].

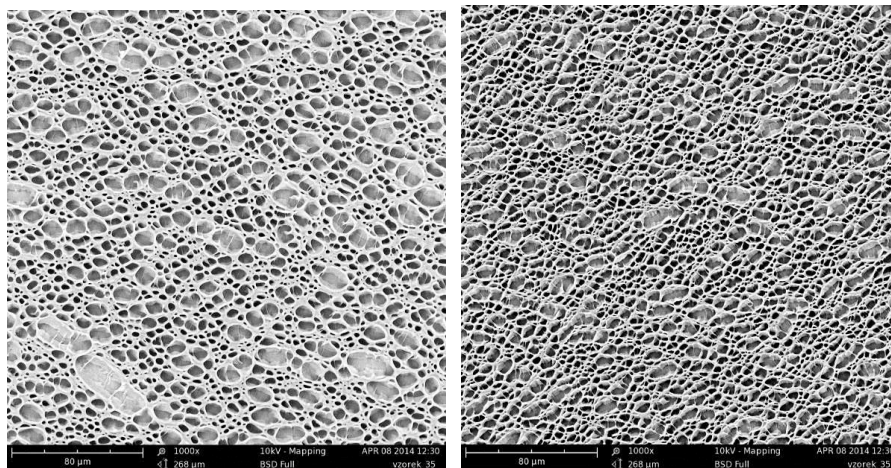
11.10 Kontrola homogenity modifikovaných povrchů PS

V této části experimentu bylo zjišťováno, zda povrchové změny na PS, ke kterým došlo ve středu misky (standardně měřená oblast pomocí SEM) byly homogenně rozloženy přes celou plochu použití misky. Z tohoto důvodu bylo připraveno celkem 5 vzorků, podle schématu vyobrazeného na obrázku 57.

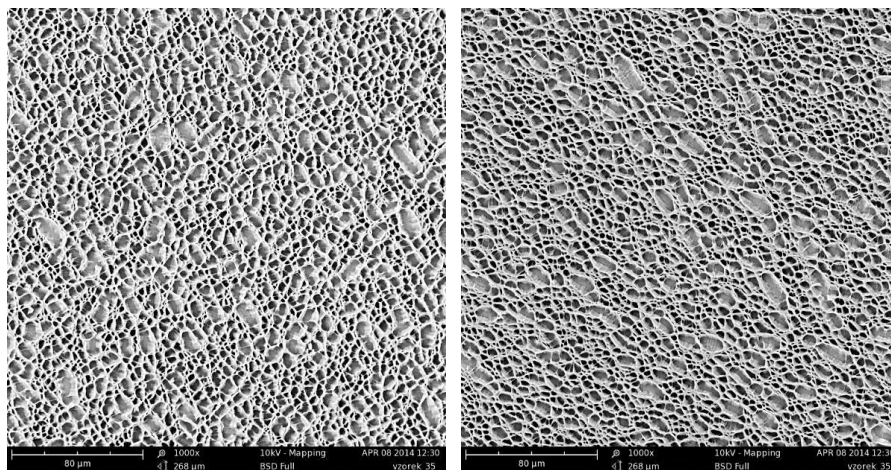


Obrázek 57 – Schéma rozdělení polystyrenové misky do studovaných oblastí.

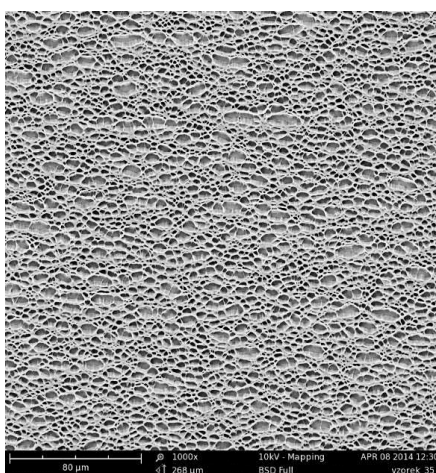
Z porovnání výsledků na obrázku 58 plyne, že povrch vzorku je modifikován „relativně“ homogenně. Střed misky je o trochu odlišný, ale systematicky odpovídá okolním oblastem. Co se týká kontaktního úhlu smáčení tak ten je stejný v rámci chyby měření.



Pozice 1 – kontaktní úhel (108 ± 5)° Pozice 2 - kontaktní úhel (108 ± 5)°



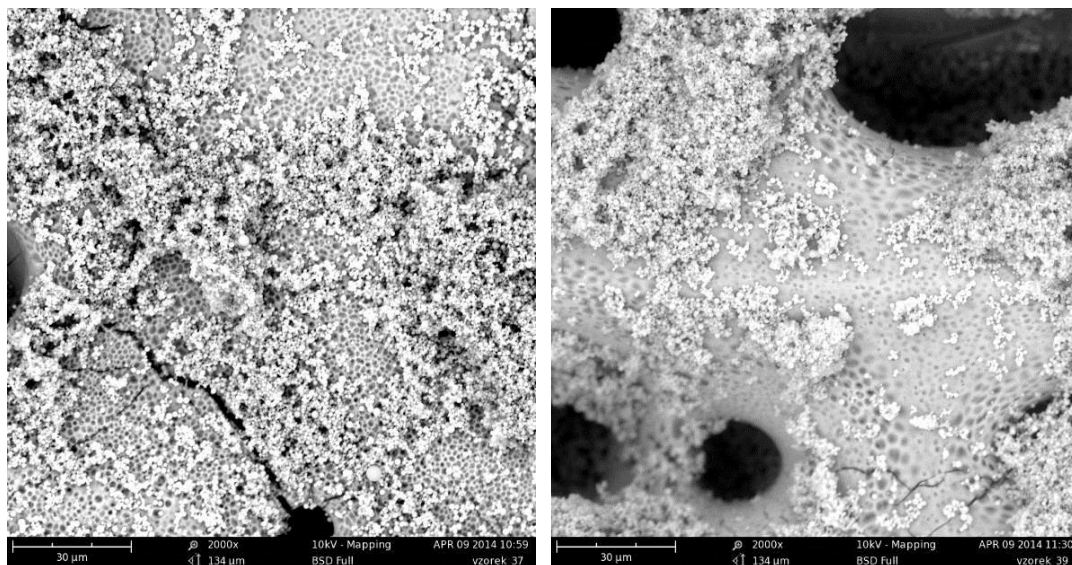
Pozice 3 – kontaktní úhel (109 ± 3)° Pozice 4 – kontaktní úhel (108 ± 2)°



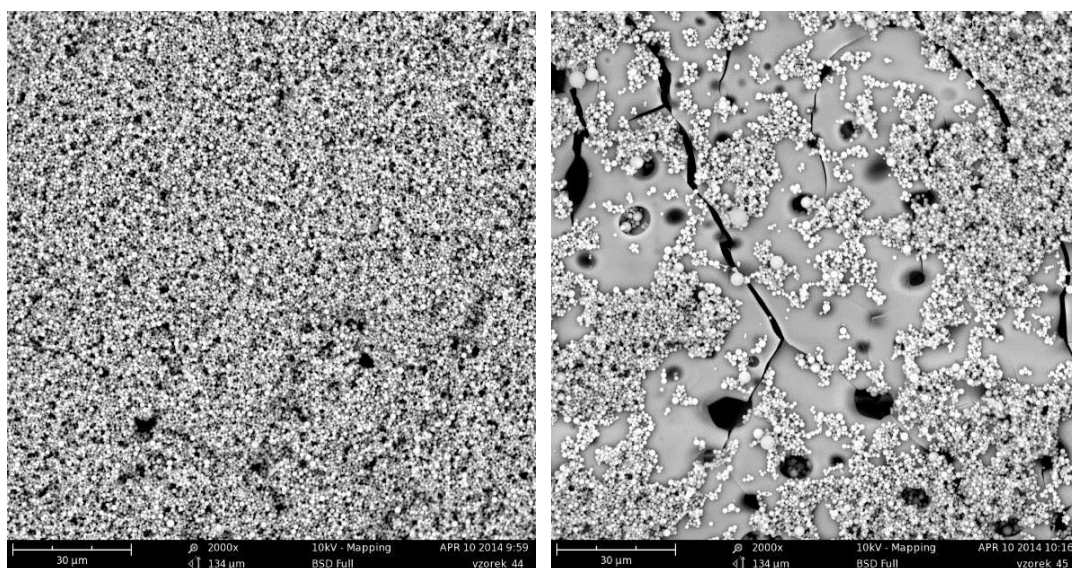
Pozice 5 – kontaktní úhel (108 ± 2)°

Obrázek 58 – Zobrazení struktury jednotlivých oblastí na vybraném typu vzorku modifikované PS misky podle schématu na předešlém obrázku. SEM obrázky 268x268 μm.

11.11 Aplikace upravovaných PS povrchů pro přípravu superhydrofobních povrchů



a) kontaktní úhel smáčení vodou (122 ± 7)° b) kontaktní úhel smáčení vodou (125 ± 10)°

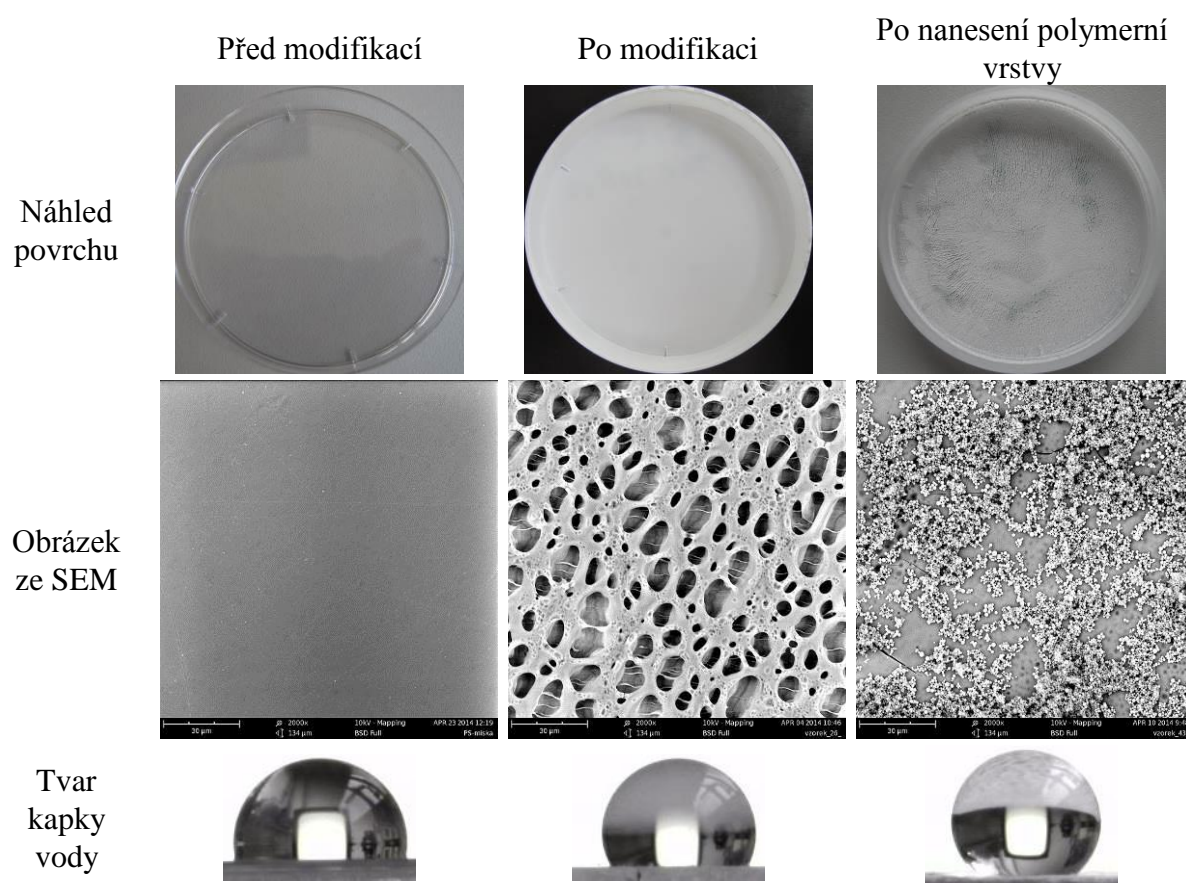


c) kontaktní úhel smáčení vodou (128 ± 1)° d) kontaktní úhel smáčení vodou (123 ± 3)°

Obrázek 59 – Vliv typu modifikace výchozího substrátu PS na následný vzhled úpravy pro dosažení maximální nesmáčivosti povrchu. Vzorky, na nichž byla prováděna následná úprava systematicky, odpovídaly rozdílnému časovému intervalu dávkování modifikačního činidla: a) po 5-ti sekundách; b) po 10-ti sekundách, c) po 20-ti sekundách, d) po 40-ti sekundách. SEM obrázky 134 x 134 µm.

Poslední podkapitola experimentální části práce se zabývá aplikací výše modifikovaných povrchů PS metodou separace pro další úpravu s cílem připravit super hydrofobní povrch. Postup níže naznačených následných úprav nebude uváděn, protože tato část nebyla prioritně řešena v rámci této diplomové práce. Zásadní informaci, kterou z této části výsledků a diskuze můžeme získat je poznatek o tom, jak výchozí povrchů používaný pro následnou úpravu ovlivňuje homogenitu rozložení částic na povrchu a velikost kontaktního úhlu smáčení, viz. Obrázek 59.

Vzhled a význam povrchových modifikací PS, diskutovaných v druhé části experimentální práce, shrnuje obrázek 60.



Obrázek 60 – Vzhled a význam povrchových úprav PS s ohledem na změnu smáčivosti.

ZÁVĚR

V rámci experimentální části práce byly demonstrovány dva přístupy úpravy povrchu a to metoda odlévání a spin coating. Byly připraveny povrchové filmy na bázi polystyrenu a polymethylmetakrylátu. Dále byl upravován povrch polystyrenu. Byl objasněn vliv procesních parametrů, teploty, teplotních spádů, složení a poměr složek v roztoku, mezičasů a historie povrchových úprav na změnu povrchové topografie a kontaktních úhlů smáčení vody.

V první části práce byly připravovány tenké polymerní filmy na povrchu nosného substrátu, jímž bylo sklo. Prvním zkoumaným parametrem, v této části práce, byla teplota a teplotní spád procesu solidifikace polymerní vrstvy připravované odléváním. Z výsledků vyplynulo, že s rostoucí teplotou a rychlostí solidifikace polymerní vrstvy dochází k dramatické změně povrchové struktury. Nicméně tato závislost není lineární a to zejména z důvodu změn mechanismů proudění v rychle se odpařujících vrstvách polymerních roztoků.

Druhým zkoumaným parametrem první části experimentální práce byl vliv poměru jednotlivých polymerních složek (PS:PMMA). Z výsledků tohoto experimentu vyplynulo, že po překročení kritického podílu PS vzhledem k PMMA, tj. poměru 8:2 (PS:PMMA), dostáváme zcela odlišnou, jemnější strukturu povrchu, oproti srovnávaným experimentům.

Třetí proměnou zkoumanou v rámci první části experimentální práce byl vliv přídavku špatného rozpouštědla do roztoku polymerní směsi. V případě těchto experimentů byly použity dvě metodiky přípravy polymerního filmu a to odlévání a spin coating. Z výsledků těchto experimentů vyplynulo, že metoda spin coating poskytuje reprodukovatelnější a systematictější výsledky, které jsou svou podstavou „inverzní“ vzhledem k výsledkům z metodiky odlévání. V případě vzorků připravovaných metodou odlévání dochází s rostoucím hmotnostním podílem přidaného ethanolu k postupnému snižování povrchových nerovností. Klesá velikost měrné plochy povrchu vzorku, stejně jako ostatní parametry vztahující se k analýze povrchové drsnosti. Spolu s poklesem těchto parametrů klesá hodnota kontaktního úhlu smáčení pro vodu. Zatímco v případě metody spin coating s rostoucím hmotnostním podílem přidaného ethanolu dochází ke zvětšování výškových nerovností povrchového reliéfu, parametrů drsnosti a kontaktních úhlů smáčení. Dále lze konstatovat, že se postupně mění vzhled povrchového reliéfu z prostorové sítě až k izolovaným povrchovým výčnělkům.

V druhé části experimentální práce byly upravovány povrchy PS. Byly připraveny rozdílně strukturované povrchy PS, lišící se povrchovými nerovnostmi, rozložením polymerní matrice a hlavně kontaktním úhlem smáčení. Pro účely této úpravy byla použita metodika fázové separace založená na přítomnosti špatného rozpouštědla v dobrém (2-ethoxyethanolu v tetrahydrofuranu).

První proměnou zkoumanou v rámci experimentů věnovaných úpravě povrchu PS byl poměr jednotlivých složek modifikačního činidla. Z výsledků vyplynulo, že existují minimálně tři stádia (poměry jednotlivých složek), při kterých dochází k výrazné změně v typu vznikajícího reliéfu. První oblast se vyznačuje prohlubní ohraničených souvislou „tenkostěnnou“ sítí. V druhé oblasti se velké prohlubně začínají vytrácet a roste šířka jejich ohraničení plus se zde začínají objevovat drobné agregáty na povrchu PS. V třetí fázi zcela vymizí prohlubně a zůstávají na povrchu pouze drobné agregáty PS.

Druhou studovanou proměnou, v rámci úpravy povrchu PS, byl interval dávkování modifikačního činidla na povrch. Bylo zjištěno, že postupným zvyšováním mezičasů dochází ke „slinování“ povrchu vzorku, mizí prohlubně a ostrá rozhraní. Co se týká změny kontaktního úhlu smáčení pro vodu, tak ten víceméně kopíruje trend změny povrchového reliéfu, což není ničím překvapujícím. Dalším důležitým poznatkem je skutečnost, že není jedno v jakém čase a jak moc činidla dávkujeme při dané teplotě úpravy. V kontrolním experimentu byl opětovně upravován povrch dříve modifikovaného PS, stejným postupem jako v prvním případě. Z výsledku tohoto experimentu vyplynulo, že opakovaná modifikace má podobný význam jako prodloužení časového intervalu dávkování modifikačního činidla, tj. dochází ke „slinování“ povrchového reliéfu.

Třetí proměnou studovanou v rámci druhé části experimentů (úpravy povrchu PS) byl vliv výchozí teploty modifikačního činidla. Z výsledků těchto pokusů vyplynulo, že s rostoucí teplotou roste velikost pórů, klesá jejich počet a začínají se objevovat drobné agregáty na povrchu PS.

Poslední podkapitola experimentální části práce byla věnována aplikacím modifikovaných povrchů PS metodou fázové separace. Z výsledků naznačených v této části vyplynulo, že pomocí výše uvedeného postupu úpravy PS lze připravit povrch vyznačující se vysokou hydrofobitou až superhydrofobitou, tj. povrch vyznačující se hierarchickou strukturou.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ECKERTOVÁ, Ludmila. *Fyzika tenkých vrstev*. Praha: SNTL, 1973, 245 s.
- [2] DONG, Changsheng, Yu GU, Minlin ZHONG, Lin LI, Kursad SEZER, Mingxing MA a Wenjin LIU. Fabrication of superhydrophobic Cu surfaces with tunable regular micro and random nano-scale structures by hybrid laser texture and chemical etching. *Journal of Materials Processing Technology*. 2011, vol. 211, issue 7, s. 1234-1240. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2011.02.007.
- [3] KUBÍNEK, Roman. *Mikroskopie skenující sondou*. 1. vyd. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého, 2003, 145 s. ISBN 80-244-0602-0.
- [4] 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. DOI: 10.1557/mrs2008.161.
- [5] BLOSSEY, Ralf, Wonjae CHOI, Gareth H. MCKINLEY, Robert E. COHEN a Michael F. RUBNER. Self-cleaning surfaces — virtual realities. *Nature Materials*. 2008, vol. 2, issue 5, s. 301-306. DOI: 10.1038/nmat856.
- [6] GENZER, J., J. P. CHAPEL, L. BENYAHIA, F. PONCIN-EPAILLARD a Michael F. RUBNER. Creating Long-Lived Superhydrophobic Polymer Surfaces Through Mechanically Assembled Monolayers: Fabrication, Wetting and Dewetting Properties. *Science*. 2009, vol. 290, issue 5499, s. 2130-2133. DOI: 10.1126/science.290.5499.2130.
- [7] IRZH, Alexander, Lee GHINDES, Aharon GEDANKEN, F. PONCIN-EPAILLARD a Michael F. RUBNER. Rapid Deposition of Transparent Super-Hydrophobic Layers on Various Surfaces Using Microwave Plasma: Fabrication, Wetting and Dewetting Properties. *ACS Applied Materials*. 2011-12-28, vol. 3, issue 12, s. 4566-4572. DOI: 10.1021/am201181r.
- [8] CONDE, A, A DURÁN a J.J DE DAMBORENEA. Polymeric sol-gel coatings as protective layers of aluminium alloys. *Progress in Organic Coatings*. 2003, vol. 46, issue 4, s. 288-296. DOI: 10.1016/S0300-9440(03)00014-6.
- [9] ZHAO, Ning, Qiongdan XIE, Lihui WENG, Shengqing WANG, Xiaoyan ZHANG a Jian XU. Superhydrophobic Surface from Vapor-Induced Phase Separation of Copolymer Micellar Solution. *Macromolecules*. 2005, vol. 38, issue 22, s. 8996-8999. DOI: 10.1021/ma051560r.
- [10] MICHAEL, Nosonovsky a Bharat BHUSHAN. Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable. *Microelectronic Engineering*. 2007, vol. 84, issue 3, s. 382-386. DOI: 10.1016/j.mee.2006.10.054.
- [11] SVRŠEK, Jiří. Vznik Života na Zemi. [online]. Dostupné z: <http://www.gymtc.cz/seminar/zivot.pdf>

- [12] WANG Yang, CHEN Jie, WANG Zhihui et al. Marangoni effect accompanying mass transfer processes in multiphase systems[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(1): 132-132.
- [13] BRAGARD, J. a M. G. VELARDE. Bénard–Marangoni convection: planforms and related theoretical predictions. *Journal of Fluid Mechanics*. vol. 368, s. 165-194. DOI: 10.1017/S0022112098001669.
- [14] YANG, H.Q. a M. G. VELARDE. Boundary effect on the Bénard-Marangoni instability: planforms and related theoretical predictions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1992, vol. 35, issue 10, s. 2413-2420. DOI: 10.1016/0017-9310(92)90083-5.
- [15] BODENSCHATZ, Eberhard, Werner PESCH a Guenter AHLERS. Recent Developments in Rayleigh-Bénard Convection. *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2000, vol. 32, issue 1, s. 709-778. DOI: 10.1146/annurev.fluid.32.1.709.
- [16] ŠIMEK, Lubomír a Josef HRNČIŘÍK. *Fyzikální chemie II: (koloidní a makromolekulární systémy)*. Vyd. 3. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, 94 s. ISBN 80-731-8325-0.
- [17] GRUNDKE, Karina, Manfred STAMM a Hans-Jürgen P ADLER. Characterization of polymer surfaces and thin films. Berlin: Springer, c2006, vii, 171 s. ISBN 3-540-31241-2.
- [18] MARTIN, Peter M. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, c2010, xviii, 912 s. ISBN 978-0-8155-2031-3.
- [19] REINERS, G. Corrosion Books: Chemical Vapor Deposition. By Jong-Hee Park und T. S. Sudarshan - Materials and Corrosion 2/2003. *Materials and Corrosion*. vol. 54, issue 2, s. 127-127. DOI: 10.1002/maco.200390020.
- [20] MAHAN, John E. *Physical vapor deposition of thin films*. New York: Wiley, c2000, xiii, 312 p. ISBN 04-713-3001-9.
- [21] LAWRENCE, C. J. The mechanics of spin coating of polymer films. *Physics of Fluids*. 1988, vol. 31, issue 10, s. 2786- . DOI: 10.1063/1.866986.
- [22] FUJI PHOTO FILM CO., Ltd. *Spin coating process* [patent]. US 05/785,886.
- [23] SCRIVEN, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings*. 1988, vol. 121. DOI: 10.1557/PROC-121-717.
- [24] WESTERN ELECTRIC CO. *Dip coating process* [patent]. US3053699 A.
- [25] S.T., Aruna, Binsy P., Edna RICHARD a Bharathibai J. BASU. Properties of phase separation method synthesized superhydrophobic polystyrene films. *Applied Surface Science*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2012, vol. 258, issue 7, s. 3202-3207. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.11.064.
- [26] Reiners, G. (2003), Corrosion Books: Chemical Vapor Deposition. By Jong-Hee Park und T. S. Sudarshan - Materials and Corrosion 2/2003 . Materials and Corrosion, 54: 127.

- [27] TODD, Robert H., Dell K. ALLEN a Leo ALTING. *Manufacturing Processes Reference Guide*. Industrial Press, 1994. ISBN 9780831102005.
- [28] HOLMBERG, Krister, D SHAH a M SCHWUGER. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. New York: Wiley, c2002, s. 629-648. ISBN 0471490830.
- [29] BARRAUD, André. Polymerization in Langmuir-Blodgett films and resist applications. *Thin Solid Films*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1983, vol. 99, 1-3, s. 317-321. DOI: 10.1016/0040-6090(83)90398-X.
- [30] VOLUME EDITORS, Norbert Stribeck. *Scattering methods and the properties of polymer materials*. Berlin: Springer, 2005. ISBN 978-354-0253-235.
- [31] MINAŘÍK, Antonín, Martin PERŮTKA, Pavel URBAN, Lubomír LAPČÍK a Martin JUŘIČKA. A special instrument for exact control of self-organized structures preparation in polymer layers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2010, vol. 53, 23-24, s. 5472-5477. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.07.010.
- [32] MINAŘÍK, Antonín, Petr SMOLKA a Lubomír LAPČÍK. Preliminary investigation of factors determining self-organised structures preparation in polymer layers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2011, vol. 54, 17-18, s. 4135-4142. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.03.025.
- [33] SAKURAI, Shinichi, Chizuko FURUKAWA, Akihiko OKUTSU, Akira MIYOSHI a Shunji NOMURA. Control of mesh pattern of surface corrugation via rate of solvent evaporation in solution casting of polymer film in the presence of convection. *Polymer*. 2002, vol. 43, issue 11, s. 3359-3364. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00156-8.
- [34] KHABIBULLAEV, P a Abdulla A SAIDOV. *Phase separation in soft matter physics: micellar solutions, microemulsions, critical phenomena*. Berlin: Springer, c2003, ix, 180 s. ISBN 3540438904.
- [35] DOBRY, A., F. BOYER-KAWENOKI, Akihiko OKUTSU, Akira MIYOSHI a Shunji NOMURA. Phase separation in polymer solution. *Journal of Polymer Science*. 2002, vol. 2, issue 1, s. 90-100. DOI: 10.1002/pol.1947.120020111.
- [36] TARATUTA, Victor G., Andreas. HOLSCHBACH, George M. THURSTON, Daniel. BLANKSCHTEIN a George B. BENEDEK. Liquid-liquid phase separation of aqueous lysozyme solutions: effects of pH and salt identity. *The Journal of Physical Chemistry*. 1990, vol. 94, issue 5, s. 2140-2144. DOI: 10.1021/j100368a074.
- [37] PREDEL, Bruno, M HOCH a Monte POOL. *Phase diagrams and heterogeneous equilibria: a practical introduction*. New York: Springer, c2004, xv, 349 p. ISBN 35-401-4011-5.
- [38] POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 3. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, s. 97. ISBN 978-80-7080-674-6.

- [39] FENG, X. J. a L. JIANG. Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. *Advanced Materials*. 2006-12-04, vol. 18, issue 23, s. 3063-3078. DOI: 10.1002/adma.200501961
- [40] ZHAO, Ning, Qiongdan XIE, Lihui WENG, Shengqing WANG, Xiaoyan ZHANG a Jian XU. Superhydrophobic Surface from Vapor-Induced Phase Separation of Copolymer Micellar Solution. *Macromolecules*. 2005, vol. 38, issue 22, s. 8996-8999. DOI: 10.1021/ma051560r.
- [41] LEE, Dong-Hyeok, Nahm-Gyoo CHO, Lihui WENG, Shengqing WANG, Xiaoyan ZHANG a Jian XU. Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer. *Measurement Science and Technology*. 2012-10-01, vol. 23, issue 10, s. 105601- . DOI: 10.1088/0957-0233/23/10/105601.
- [42] THE PENN STATE RESEARCH FOUNDATION. *Optical phase-shift triangulation technique (PST) for non-contact surface profiling* [patent]. US6040910 A. Uděleno 20. květen 1998.
- [43] Anatomy of the Microscope: Introduction. In: *Olympusmicro.com* [online]. 2012. Dostupné z: <http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/introduction.html>
- [44] JOY, David C. Scanning Electron Microscopy. *Materials Science and Technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006-09-15. DOI: 10.1002/9783527603978.mst0012.
- [45] TSUKRUK, V a Srikanth SINGAMANENI. *Scanning probe microscopy of soft matter: fundamentals and practices*. Weinheim: Wiley-VCH, c2012, s. 13-24. ISBN 978-3-527-32743-0.
- [46] ČSN EN ISO 4287. *Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda - Termíny, definice a parametry struktury povrchu*. Praha: ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, 1999.
- [47] TEMENOFF, J a Antonios G MIKOS. *Biomaterials: the Intersection of biology and materials science*. Upper Saddle River, N.J.: Pearson/Prentice Hall, c2008, xxiv, 478 p. Materials characterization series. ISBN 01-323-5044-0.
- [48] SMOLKA, Petr, Antonín MINAŘÍK, Magda RAFAJOVÁ a Petr PONÍŽIL. ÚSTAV FYZIKY A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. *Přenosný laboratorní goniometr: FUNKČNÍ VZOREK*. 2011.
- [49] KOPECKÝ, Vladimír. Fyzika v kapce kávy. *Vesmír 92* [online]. 2013, roč. 2013, č. 3, s. 3. Dostupné z: <http://casopis.vesmir.cz/clanek/fyzika-v-kapce-kavy>
- [50] *Polymer International* [online]. 1991, vol. 25, issue 2 [cit. 2014-05-19]. ISSN 09598103.

- [51] BORMASHENKO, Edward, Roman POGREB, Albina MUSIN, Oleg STANEVSKY, Yelena BORMASHENKO, Gene WHYMAN, Oleg GENDELMAN a Zahava BARKAY. Self-assembly in evaporated polymer solutions: Influence of the solution concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, vol. 297, issue 2, s. 534-540. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.11.025.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PS	Polystyren
PMMA	Polymethylmetakrylát
PDMS	Polydimethylsiloxan
DMF	Dimethylformamid
LCST	Dolní kritická rozpouštěcí teplota
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze
LB film	Lagmuir – Blodgettová film
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
AFM	Mikroskopie atomárních sil

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Podstata samočisticího efektu [10].	15
Obrázek 2 – Schéma rozložení sil působící na atom v povrchu (A) a uvnitř (B) krystalu [1].	18
Obrázek 3 – Bénard – Marangoniho buňky [15].	21
Obrázek 4 – Stádia vytváření tenkých vrstev na povrchu [1].	23
Obrázek 5 – Potenciálový reliéf [1].	25
Obrázek 6 – Schéma splývání dvou jader [1].	25
Obrázek 7 – Princip chemické depozice z plynné fáze.	28
Obrázek 8 - Princip fyzikální depozice z plynné fáze.	29
Obrázek 9 – Průběh procesu tvorby tenké vrstvy pomocí metody spin-coating.	30
Obrázek 10 - Průběh přípravy tenkých polymerních vrstev metodou dip-coating [23].	31
Obrázek 11 - Příklad konstrukce a funkce trysky pro metodu Spray coating [27].	32
Obrázek 12 - Princip Lagmuira-Blodgettová metody [29].	33
Obrázek 13 - Příklad experimentálního zařízení pro sledování průběhu tvorby organizovaných struktury typu Bénard-Marangoniho buněk v průběhu solidifikace tenké polymerní vrstvy ze zředěného roztoku [33].	34
Obrázek 14 - Fázový diagram roztoku vykazující LCST [37].	37
Obrázek 15 – a) SEM obrázek povrchu připraveného odléváním 5 mg/ml roztoku PS rozpuštěného v heptanu.	38
Obrázek 16 – Princip kontaktní profilometrie (vlevo) [41] a bezkontaktní (vpravo) [42].	39
Obrázek 17 - Konstrukce a princip optického mikroskopu [43].	40
Obrázek 18 - Princip elektronové mikroskopie [44].	42
Obrázek 19 – Princip mikroskopie skenující sondou [45].	43
Obrázek 20 - Znárodnění silových oblastí jednotlivých měřících módů AFM [45].	43
Obrázek 21 - Porovnání vybraných technik používaných pro charakterizace topografie a složení povrchu [47].	45
Obrázek 22 – Home-made spin-coater – zkonstruovaný pro depozici tenkých polymerních vrstev v laboratoři UFMI, FT, UTB ve Zlíně.	49
Obrázek 23 – Mikroskop atomárních sil NTEGRA-Prima.	51
Obrázek 24 – Použitý skenovací elektronový mikroskop, Phenom G2 Pro.	52

- Obrázek 25 – Přenosný laboratorní goniometr [48]..... 53
- Obrázek 26 - Povrch čistého skleněného krycího sklíčka používaného pro přípravu
různě strukturovaných polymerních vrstev na bázi PMMA a PS..... 54
- Obrázek 27 – Příklad profilu drsnosti [46]. 56
- Obrázek 28 – **Vliv teploty sušení (22°C)** na výslednou povrchovou strukturu
polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. % roztoku polymerní směsi
PS/PMMA o vzájemné podílů jednotlivých složek 7:3. Topografický (vlevo) a
fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje
profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku
uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení
pro de-ionizovanou vodu..... 58
- Obrázek 29 – **Vliv teploty sušení (40°C) a teplotního spádu (18°C)** na výslednou
povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. %
roztoku polymerní směsi PS/PMMA o vzájemné podílů jednotlivých složek
7:3. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM.
Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka
ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření
kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu..... 59
- Obrázek 30 – **Vliv teploty sušení (50°C) a teplotního spádu (28°C)** na výslednou
povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. %
roztoku polymerní směsi PS/PMMA o vzájemné podílů jednotlivých složek
7:3. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM.
Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka
ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření
kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu..... 60
- Obrázek 31 – **Vliv podílu jednotlivých polymerních složek (6:4 pro PS:PMMA)**
na výslednou povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním
z 0,5 hm. % roztoku. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen
pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené
oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz
drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 62
- Obrázek 32 – **Vliv podílu jednotlivých polymerních složek (7:3 pro PS:PMMA)**
na výslednou povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním

- z 0,5 hm. % roztoku. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 63
- Obrázek 33 – **Vliv podílu jednotlivých polymerních složek (8:2 pro PS:PMMA)** na výslednou povrchovou strukturu polymerní vrstvy připravené odléváním z 0,5 hm. % roztoku. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 64
- Obrázek 34 – **Vliv hmotnostní podíly špatného rozpouštědla (1 hm. % ethanolu)** na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **odlévaných z polymerních roztoků**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 66
- Obrázek 35 – **Vliv hmotnostní podíly špatného rozpouštědla (3 hm. % ethanolu)** na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **odlévaných z polymerních roztoků**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 67
- Obrázek 36 – **Vliv hmotnostní podíly špatného rozpouštědla (5 hm. % ethanolu)** na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **odlévaných z polymerních roztoků**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 68
- Obrázek 37 – **Vliv hmotnostní podíly špatného rozpouštědla (7 hm. % ethanolu)** na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů

- odlévaných z polymerních roztoků.** Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 69
- Obrázek 38 – 3D model povrchového reliéfu pořízený pomocí AFM, pro vzorek připravený s přídavkem **5 hm. % ethanolu** do polymerní směsi PS/PMMA. Připravený metodou **odlévání**. Zobrazená plocha je 50 x 50 μm, naměřené nerovnosti se pohybují v rozsahu 0 až 100 nm..... 70
- Obrázek 39 – Vliv hmotnostního podílu špatného rozpouštědla (**1 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **připravovaných metodou spin coating**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 72
- Obrázek 40 – Vliv hmotnostního podílu špatného rozpouštědla (**3 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **připravovaných metodou spin coating**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 73
- Obrázek 41 – Vliv hmotnostního podílu špatného rozpouštědla (**5 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **připravovaných metodou spin coating**. Topografický (vlevo) a fázový (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 74
- Obrázek 42 – Vliv hmotnostního podílu špatného rozpouštědla (**7 hm. % ethanolu**) na změnu povrchové topografie a rozložení materiálů polymerních filmů **připravovaných metodou spin coating**. Topografický (vlevo) a fázový

- (vpravo) obrázek pořízen pomocí AFM. Graf uprostřed znázorňuje profil vzorku ve středu vyobrazené oblasti. Tabulka ve spodní části obrázku uvádí souhrnné výsledky analýz drsnosti a měření kontaktních úhlů smáčení pro de-ionizovanou vodu. 75
- Obrázek 43 – 3D modely povrchových reliéfů pořízených pomocí AFM, pro vzorek připravený s přídavkem **3 hm. % ethanolu (obrázek nahoře) a 7 hm. % ethanolu (obrázek dole)** do polymerní směsi PS/PMMA. Připravené metodou **spin coating**. Zobrazená plocha je 20 x 20 μm (obrázek nahoře) respektive 10 x 10 μm (obrázek dole), naměřené nerovnosti se pohybují v rozsahu 0 až 250 nm pro oba obrázky. 76
- Obrázek 44 – Povrch čisté polystyrenové misky zobrazen pomocí: a) SEM (134x134 μm); b) AFM (20x20 μm). Kontaktní úhel smáčení pro vodu (78 ± 2)°. 78
- Obrázek 45 – Vzhled polystyrenové misky: a) před úpravou; b) po úpravě pomocí směsi dobrého a špatného rozpouštědla. Průměr misek 5,6 cm. 78
- Obrázek 46 – Změna povrchu upravované PS misky v závislosti na poměru dobrého a špatného rozpouštědla tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol: **a) 1:9; b) 1,25:8,78; c) 1,5:8,5; d) 1,75:8,25**. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm 79
- Obrázek 47 – Změna povrchu upravované PS misky v závislosti na poměru dobrého a špatného rozpouštědla tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol: **e) 2:8; f) 2,5:7,5; g) 3:7; h) 4:6**. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm 80
- Obrázek 48 – Změna povrchu upravované PS misky v závislosti na poměru dobrého a špatného rozpouštědla tetrahydrofuran:2-ethoxyethanol: **i) 5:5; j) 6:4; k) 7:3; l) 8:2**. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm 81
- Obrázek 49 – 3D modely povrchového reliéfu pořízené pomocí AFM, pro **povrch neupravovaného PS** (obrázek nahoře) a **modifikovaného PS** pomocí roztoku tetrahydrofuran : 2-ethoxyethanol v poměru 1:9 (obrázek dole). Oba dva obrázky jsou uvedeny ve stejném měřítku. Plocha 20x20 μm , výškové měřítko 0 až 700 nm. 82
- Obrázek 50 – Vzhled povrchu PS misky po nadávkování celkového objemu (1000 μl) modifikačního činidla **v jednom kroku**, čase 0s. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm 84

- Obrázek 51 – Vliv intervalu dávkování konstantního objemu (5 x 200 μl) modifikačního činidla na změnu povrchového reliéfu PS: **a) po 5-ti sekundách; b) po 10-ti sekundách, c) po 20-ti sekundách, d) po 40-ti sekundách.** Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm 85
- Obrázek 52 – Vliv opakované úpravy povrchu PS na změnu povrchového reliéfu: a) výchozí modifikovaný povrch, b) opakovaně, stejně modifikovaný výchozí povrch po 24 hodinách. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm 86
- Obrázek 53 – Vliv výchozí teploty modifikačního činidla na změnu povrchového reliéfu PS pro a) 4°C; b) 15°C; c) 22,5°C; d) 30°C. Velikost obrázků pořízených pomocí SEM je 134x134 μm 88
- Obrázek 54 – 2D a 3D pohled na modifikovaný povrch PS roztokem o výchozí **teplotě 4 °C** pořízený pomocí AFM. Vpravo nahoře je obrázek z metody fázového kontrastu, zobrazovaná plocha byla 50 x 50 μm , zaznamenané nerovnosti v rozsahu 0 až 3 μm 89
- Obrázek 55 – 2D a 3D pohled na modifikovaný povrch PS roztokem o výchozí **teplotě 22,5 °C** pořízený pomocí AFM. Vpravo nahoře je obrázek z metody fázového kontrastu, zobrazovaná plocha byla 80 x 80 μm , zaznamenané nerovnosti v rozsahu 0 až 12 μm 90
- Obrázek 56 – 3D kombinovaný pohled na změnu povrchové topografie a fáze pro modifikovaný povrch PS roztokem o výchozí **teplotě 22,5 °C** pořízený pomocí AFM. Zobrazovaná plocha byla 80 x 80 μm , zaznamenané nerovnosti v rozsahu 0 až 12 μm 91
- Obrázek 57 – Schéma rozdělení polystyrenové misky do studovaných oblastí..... 92
- Obrázek 58 – Zobrazení struktury jednotlivých oblastí na vybraném typu vzorku modifikované PS misky podle schématu na předešlém obrázku. SEM obrázky 268x268 μm 93
- Obrázek 59 – Vliv typu modifikace výchozího substrátu PS na následný vzhled úpravy pro dosažení maximální nesmáčivosti povrchu. Vzorky, na nichž byla prováděna následná úprava systematicky, odpovídaly rozdílnému časovému intervalu dávkování modifikačního činidla: **a) po 5-ti sekundách; b) po 10-ti**

sekundách, c) po 20-ti sekundách, d) po 40-ti sekundách. SEM obrázky 134 x 134 μm	94
Obrázek 60 – Vzhled a význam povrchových úprav PS s ohledem na změnu smáčivosti.....	95