



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Povrchové úpravy biomateriálů v plazmatu

Plasma surface modification of biomaterials

Dizertační práce

Autor:	Ing. Ondřej Grulich
Studijní program:	Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Chemie a technologie materiálů
Školitel:	doc. RNDr. Petr Ponížil, Ph.D.
Konzultant:	doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.

Zlín, 2015

OBSAH

Abstrakt	5
Klíčová slova	5
Abstract.....	5
Keywords.....	5
Poděkování	6
Úvod	7
Cíl dizertační práce.....	8
Současný stav řešené problematiky.....	8
1. Biomateriály	8
1.1. Definice.....	8
1.2. Rozdělení	9
1.3. Požadované vlastnosti.....	10
1.4. Základní charakteristika vybraných materiálů	11
1.4.1. Polyestery	11
1.4.2. Polystyren (PS).....	11
1.4.3. Polybuten-1 (PB-1).....	12
1.4.4. Hyaluronát sodný (Na-HA).....	12
2. Plazma	13
2.1. Definice.....	13
2.2. Základní parametry.....	13
2.2.1. Kvazineutralita	13
2.2.2. Debyeova délka	14
2.2.3. Kolektivní chování	14
2.2.4. Teplota plazmatu	14
2.2.5. Stupeň ionizace.....	16
2.2.6. Plazmová frekvence	16
2.2.7. Tři podmínky pro plazma	17
2.3. Základní pohledy na modely plazmatu.....	17
2.3.1. Kinetický model	17
2.3.2. Tekutinový model.....	17
2.4. Typy průmyslově využívaného plazmatu.....	18
2.5. Srážky v plazmatu.....	20
2.5.1. Reakce uvnitř plazmatu	20
2.5.2. Interakce plazmatu s okolím	22

2.6.	Diagnostické metody.....	23
2.6.1.	Vstupní a výstupní veličiny	23
2.6.2.	Rozdělení diagnostických metod.....	23
2.6.3.	Sondové metody	24
2.6.4.	Vysokofrekvenční metody.....	24
2.6.5.	Optické metody.....	24
3.	Povrch	25
3.1.	Definice povrchu	25
3.2.	Vlastnosti povrchů biomateriálů	25
4.	Vybrané metody analýzy povrchových vlastností.....	26
4.1.	Povrchová energie.....	26
4.1.1.	Povrchové napětí a povrchová energie.....	26
4.1.2.	Kontaktní úhel smáčení a povrchová energie.....	27
4.1.3.	Rozdělení metod měření kontaktního úhlu smáčení.....	28
4.1.4.	Příklady metod výpočtu povrchové energie	28
4.1.5.	Hlavní faktory ovlivňující měření	29
4.2.	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie.....	29
4.3.	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	30
4.4.	Infračervená spektroskopie (IRS)	30
4.5.	Mikroskopie skenující sondou (SPM).....	31
5.	Povrchové úpravy	32
5.1.	Využití plazmatu	32
5.2.	Interakce plazmatu s povrchem pevného materiálu.....	32
5.2.1.	Polární a nepolární funkční skupiny	32
5.3.	Příklady úprav biomateriálů v plazmatu	33
5.3.1.	Rozdělení modifikací.....	33
5.3.2.	Plazmatické čištění, dekontaminace a sterilizace	33
5.3.3.	Aktivace a zvýšení hydrofility povrchu.....	34
5.3.4.	Komplexnost použití plazmatu	35
5.3.5.	Úprava kovů pro medicínské účely	35
5.3.6.	Hydrofilita vs. hydrofobita	36
5.3.7.	Úprava nanočástic.....	36
5.3.8.	Zlepšování biokompatibility	37
5.3.9.	Plazmatická aktivace pro následné modifikace	37
5.3.10.	Plazmaticky iniciované vzorkování.....	38

5.3.11. Nejdůležitější výhody a nevýhody použití plazmatu	38
Experimentální část	39
6. A – Pracovní historie komory plazmového reaktoru a povrchů upravovaných materiálů	39
6.1. Čistota komory reaktoru	39
6.1.1. Ovlivnění procesu předchozím cyklem – rezidua fluoru na PET a PB-1 deskách 40	
6.1.2. Uvolňující se aditiva a jejich identifikace pomocí OES	43
7. B - Povrchové úpravy	48
7.1. Jedno- a víceřadové úpravy povrchu.....	48
7.2. Dvouřadová úprava – navazování allylaminu na aktivovaný povrch PET .49	
7.3. Jednořadová úprava – navazování aminoskupin na povrch Na-HA fólie v plazmatu amoniaku.....	57
Závěrečné shrnutí a přínos práce.....	72
Seznam symbolů a zkratk	74
Seznam obrázků.....	76
Seznam tabulek.....	78
Seznam literatury	79
Seznam publikací.....	91
Životopis.....	93

ABSTRAKT

Tato dizertační práce částečně shrnuje v teoretické části problematiku použití plazmatu pro povrchovou úpravu biomateriálů. Praktická část je pak rozdělena na dva oddíly. První oddíl se zaměřuje na praktické dopady vlivu pracovní historie komory plazmového reaktoru na modifikované povrchy materiálů. Druhý oddíl přibližuje zvyšování biokompatibility pomocí plazmatu. Jedná se konkrétně o vytvoření přídatných aminoskupin na polyesterových vláknech a foliích vytvořených z hyaluronátu sodného.

KLÍČOVÁ SLOVA

Plazma, nízkoteplotní plazma, povrch, modifikace, kontaktní úhel, mikroskopie skenující sondou, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, biomateriál, polyester, hyaluronát sodný.

ABSTRACT

The dissertation thesis partly summarize using of plasma for surface modification of biomaterials in theoretical part. Experimental part is divided to two sections. In the first section the practical influence of plasma reactor chamber history is discussed. Second section is focused on polyester or sodium hyaluronate biocompatibility improvement by adding of aminogroups by plasma.

KEYWORDS

Plasma, low-temperature plasma, surface, modification, contact angle, scanning probe microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, biomaterial, polyester, sodium hyaluronate.

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří zejména mému školiteli doc. RNDr. Petru Ponížilovi, Ph.D. a konzultantu doc. Mgr. Aleši Mráčkovi, Ph.D. Jejich vedení, trpělivé usměrňování, odborná i zdánlivě běžná normální lidská pomoc mi umožnily zpřístupnění možnosti zapojit se do výzkumných projektů a okusit krásu hlubšího poznání věcí a jevů. Nelze opomenout také neustálou psychickou podporu rodiny a přátel.

ÚVOD

Povrchové úpravy materiálů se obecně těší zvyšujícímu se zájmu průmyslu a samozřejmě i vědy. Logická snaha, upravit povrch aniž by došlo ke změně vlastností v objemové části pod povrchem, vede k využívání plazmatu, které je šetrné a zároveň dostatečně účinné k požadované modifikaci. Tato práce se zaměřuje na modifikace polymerních biomateriálů s použitím nízkoteplotního plazmatu zejména v uzavřené komoře za sníženého tlaku, při němž lze dobře kontrolovat procesní parametry.

Teoretická část práce rozděluje biomateriály do jednotlivých kategorií, hovoří o plazmatu a metodách jeho diagnostiky, ze kterých byla využita optická emisní spektrometrie, snaží se rozměrově definovat pojem „povrch“. Dále jsou zmíněny vybrané metody charakterizace povrchu materiálu (metody měření kontaktního úhlu smáčení a stanovení povrchové energie, rentgenová fotoelektronová spektroskopie, infračervená spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie a mikroskopie skenovací sondou) a uvedeny příklady plazmatické modifikace povrchů biomateriálů.

Experimentální část je rozdělena do dvou navazujících oddílů.

V první fázi je vyzdvížena důležitost čistoty komory reaktoru pro úpravu biomateriálů, protože výsledné povrchy přicházejí do kontaktu s živou tkání, neboť jsou určeny pro aplikace ve farmaceutickém průmyslu, medicíně, nebo tkáňovém inženýrství. Možnosti nežádoucí kontaminace upravovaných povrchů jsou sledovány ve vztahu k pracovní historii plazmového reaktoru. Indikace znečištění je v prvních příkladech provedena charakterizací chemického složení povrchu po modifikaci, k čemuž byly použity poly-1-buten a polyethylentereftalát, dále je sledováno také ovlivnění složení plazmatu samotným upravovaným materiálem, konkrétně polystyrenem a polykarbonátem.

Druhý hlavní oddíl rozděluje typy úprav pomocí plazmatu na jednokrokové a víceokrové. Detailněji je popsána víceokrová úprava složená z vystavení polyesterových vláken nízkoteplotnímu plazmatu a následně parám allylaminu a jednokroková úprava povrchu fólií hyaluronátu sodného v plazmatu, kde byl procesním plynem amoniak. Oba typy úpravy si kladou za cíl navázání dodatečných biokompatibilních aminoskupin na povrchy, které byly následně charakterizovány již výše zmíněnými vybranými analytickými metodami.

CÍL DIZERTAČNÍ PRÁCE

Tato dizertační práce se zaměřuje na zkoumání vlivu nízkoteplotního plazmatu na povrchy biomateriálů s cílem zlepšit jejich biokompatibilitu. Konkrétně měly být pomocí plazmatu vytvořeny na površích vybraných materiálů (polyester, hyaluronát sodný) přídatné aminoskupiny.

SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1. BIOMATERIÁLY

1.1. Definice

V současné době neexistuje jediná a jednoznačná definice biomateriálů.

- 1) "Je to materiál, který se přirozeně vyskytuje v živých organismech nebo je navržený k obnově poškozených funkcí částí lidského těla." [1]
- 2) „Biomateriál je neživý materiál používaný v lékařských zařízeních, který je určen k interakci s biologickými systémy.“ [2]

Tato definice by se dala dále rozšířit zobecněním,

3) „Biomateriál je materiál určený k interakci s biologickými systémy.“
ale k tomu je potřeba přidat ještě podmínku biokompatibility. "Biokompatibilita je schopnost materiálu pracovat s přiměřenou odezvou hostitele ve specifických aplikacích." [2] Biomateriálem může být

- 4) „... materiál použitý k výrobě zařízení k nahrazení části nebo funkce těla bezpečným, spolehlivým, ekonomickým a psychologicky akceptovatelným způsobem.“ [3]

Jedna z novějších definic říká,

- 5) „Biomateriál je jakýkoliv materiál, přírodní nebo uměle vyrobený, který vylepšuje nebo nahrazuje celé živé struktury nebo jejich části.“ [4]

Používá se mnoho definic, a jejich znění se v průběhu času a poznání mění, upravuje a zobecňuje. Společným základem všech ale zůstává požadavek na biokompatibilitu, tedy žádanou specifickou interakci s živou tkání, což může znamenat například rezistenci proti kolonizaci bakteriemi nebo zabránění usazování krevních sraženin v případě katétrů nebo umělých srdečních chlopní [5], schopnost rozložit se po určité době (vstřebatelné chirurgické nitě) nebo se naopak v těle nerozkládat a nekorodovat (kloubní náhrady) [3]. Po vložení biomateriálu do živé tkáně může mezi buňkami a povrchem materiálu nastat interakce dvojího druhu: nespecifická, pouze na základě morfologie, smáčivosti, elektrického náboje,... nebo specifická interakce mezi chemickými sloučeninami cíleně navázanými na povrch biomateriálu a molekulami v živých buňkách. Záleží na konkrétním případě, kdy za žádanou interakci považujeme adsorpci, adhezi, biochemickou interakci s buňkami živé tkáně, nebo naopak je potřeba vložený materiál před adhezí buněk ochránit [5].

1.2. Rozdělení

Tab. 1 – Rozdělení biomateriálů

Materiál	Výhody	Nevýhody	Příklady
Polymery (nylon, silikon, PES, PTFE, PE)	Houževnaté, tvárné	Nižší pevnost, deformace v čase, mohou degradovat	Chirurgické nitě, katétry, srdeční chlopně, kloubní jamky, náhrady chrupavek, šlach a vazů
Kovy (Ti, V, Al a jejich slitiny, Co-Cr slitiny, zlato, stříbro, nerezová ocel)	Pevné, obtížně deformovatelné	Vysoká hustota, mohou korodovat, obtížně zpracovatelné	Kloubní náhrady, dentální náhrady, nosné konstrukce bionických implantátů, kostní výztuhy, šrouby, dráty
Keramiky a skla (zirkonové keramiky, hydroxyapatit, karbonové keramiky)	Vysoce biokompatibilní	Křehké	Ortopedické a dentální implantáty, oční protézy [3,5], pyrexové trubičky pro dakryocystorinostomii [6]
Kompozity (uhlíkové, vláknové, PMMA kompozity, silikon-kolagenové)	Pevné, vytvářené „na míru“	Obtížná příprava	Kostní tmely, dentální pryskyřice, náplasti, kožní regenerační štěpy,
Biologické materiály (kolagen, chitosan, celulóza, kyselina hyaluronová, deriváty biologických materiálů a jejich hydrogely, zvířecí a lidské transplantované orgány a tkáně)	Vysoce biokompatibilní, vstřebatelné, pružné	Nízká pevnost, obtížně sterilizovatelné	Hemodialyzer umělé ledviny, oční implantáty, materiály pro výrobu léčiv a tkáňové inženýrství [3,5]

V posledních letech se mění situace u kompozitních materiálů, protože dnes již zpracovatelnost zlepšuje například 3D tisk [7]. Tab. 1 nabízí stručné rozdělení

biomateriálů, jejich hlavních pozitiv, negativ a možností použití. Nabízejí se i jiné způsoby rozdělení biomateriálů, například na anorganické a organické. Anorganické materiály mají vysokou celkovou hodnotu povrchové energie a hodnoty její polární složky výrazně převyšují nepolární složku. U organických materiálů záleží na konkrétním chemickém složení, tedy na funkčních skupinách na povrchu materiálu. Například většina komoditních plastů jako polyethylen, polypropylen, polymethylmetakrylát, které jsou tvořené z větší části uhlovodíkovým řetězcem, je celková povrchová energie nízká, přičemž nepolární složka nabývá oproti polární vyšších hodnot [3,8]. Dále lze uvést rozdělení podle způsobu použití a zpracování na tvrdé (kovy, keramiky, skla, plasty) a měkké (plasty, pryže, hydrogely) materiály [5,9]. Všechny z uvedených látek se používají *in vivo* i *in vitro*, v lékařských nástrojích či přístrojích pro výrobu částí, které přicházejí do styku s živou tkání. Často je potřeba je před použitím sterilizovat, což se v závislosti na konkrétních případech provádí nejčastěji filtrací (pouze kapaliny), vysokou teplotou, desinfekčními lázněmi, vodní párou, γ -zářením, působením etylenoxidu a v neposlední řadě také plazmatem [3,10].

1.3. Požadované vlastnosti

Základními požadavky na biomateriály jsou biokompatibilita a s tím související farmaceutická přijatelnost (materiály nesmí být toxické, hemolytické, alergenní, imunogenní, karcinogenní, mutagenní, pyrogenní, atd.), chemická stabilita (s regulovatelnou mírou degradace v čase), mechanické vlastnosti (tvrdost, pevnost, pružnost, odolnost proti opotřebení a cyklickému namáhání), přesný design, adekvátní hustota a hmotnost, vysoká reprodukovatelnost a sestrojitelnost [3]. Kromě těchto obecných požadavků se na biomateriály kladou samozřejmě ještě i mnohé další, plynoucí z konkrétních aplikací, jako například smáčivost u polyethersulfonových mikropórezních membrán [11], kontaktních čoček, nízká míra tření u kloubních pouzder a hlavíc, aj. [5]. Některé funkce však nemohou být plně nahrazeny umělými materiály, proto se využívá transplantátů. Tkáně z jiných živých organismů se však mohou setkat s odmítavou reakcí imunitního systému, proto je trendem současnosti a budoucnosti tkáňové inženýrství, tedy snaha o vypěstování vlastní živé tkáně na podpůrném syntetickém nosiči, „scaffoldu“, který by po ukončení růstu tkáně buď zůstal v těle, nebo by byl rozložen a vstřebán [3]. Na vlastnosti biomateriálů jsou kladeny vysoké kvalitativní nároky, aby dostaly certifikaci od příslušných kontrolních orgánů dle norem a zavedených postupů analýz. V České republice povoluje použití různých materiálů a výrobků v lékařství Státní ústav kontroly léčiv Praha (SÚKL) [12], v USA: United States Food and Drug Administration (FDA) [3]. Přestože ještě zdaleka u mnoha materiálů nejsou podrobně prozkoumány dlouhodobé dopady na živé buňky a tkáně, je na základě dostupných poznatků možné vyrábět, schvalovat a používat biomateriály, pokud při zvážení rizik a přínosu pro léčbu nebo nahrazení orgánů nebo tkání převažují pozitiva nad riziky. Do požadovaných a konečných vlastností biomateriálů a výrobků z nich vyrobených se promítají jak vědecké poznatky různých oborů fyziky, chemie, biologie a medicíny, tak i etická hlediska použití některých materiálů [5].

1.4. Základní charakteristika vybraných materiálů

1.4.1. Polyestery

Polyestery jsou velkou skupinou polymerů obsahujících esterovou vazbu v hlavním řetězci. Vyrábějí se polykondenzací. Skupinu dělíme na lineární termoplastické (např. estery kyseliny tereftalové a kyseliny uhličitě) a rozvětvené reaktoplastické [13].

Polyethylentereftalát (PET)

Nejznámějším lineárním polyesterem je polyethylentereftalát (PET). Molekulová hmotnost základní stavební jednotky je 192 g.mol^{-1} , polymerní řetězec dosahuje molekulové hmotnosti $3\text{--}8 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$, PET má hustotu $1,41 \text{ g.cm}^{-3}$, teplotu skelného přechodu $69\text{--}81 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplotu tání $265 \text{ }^\circ\text{C}$, proto je za mez použití PET považováno $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [13,14]. Semikrystalický PET může obsahovat až 40 % krystalické fáze. Transparentní amorfnní fáze přechází při zahřátí nad T_g na bílou křehkou krystalickou fázi. PET se používá zejména na obalové materiály a vlákna. Vlákna se dluží z taveniny, folie se vyrábí vytlačováním a následnou biaxiální orientací, láhve vstřikovacím vyfukováním. PET fólie se díky své pevnosti a nízké propustnosti pro plyny používají zejména jako obalový materiál [13]. V lékařství je PET používán ve tkané i netkané formě například pro tvorbu cévních štěpů [15].

Polykarbonát (PC)

Polykarbonáty jsou polyestery kyseliny uhličitě, molekulová hmotnost základní stavební jednotky je 254 g.mol^{-1} , polymerní řetězec dosahuje typicky molekulové hmotnosti $1,1 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$, PC má hustotu $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$, teplotu skelného přechodu $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [14]. PC jsou dobře obrobitelné, svařitelné a je možno je lepit. Odolnost proti UV záření, proti hydrolyze do $120 \text{ }^\circ\text{C}$ a možnost použití $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ až $120 \text{ }^\circ\text{C}$ je předurčuje k výrobě produktů namáhaných za zvýšených teplot [13]. V lékařství se používají například polykarbonát-uretany pro výrobu komponent kloubních jamek [16], přičemž biokompatibilita a její zlepšování přídavkem nitro- a aminoskupin na povrch je dále zkoumána [17].

1.4.2. Polystyren (PS)

Polystyren (PS) ataktický amorfnní transparentní polymer, molekulová hmotnost základní stavební jednotky je $104,15 \text{ g.mol}^{-1}$, polymerní řetězec dosahuje typicky molekulové hmotnosti $1\text{--}4 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ [13], PS má hustotu $1,04\text{--}1,127 \text{ g.cm}^{-3}$ podle podílu krystalické fáze, teplotu skelného přechodu $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplotu tání $240 \text{ }^\circ\text{C}$ [14]. Málo ohebné řetězce předurčují vysoký modul pružnosti. Křehkost, fotooxidační stárnutí a vznik trhlin koroze za napětí omezuje možnosti použití. Jako hlavní výrobní proces se používá vstřikování a to při teplotě $180\text{--}240 \text{ }^\circ\text{C}$. PS se používá na výrobu spotřebních předmětů, částí elektrotechnických součástek, potravinových nádob. Pro své optické vlastnosti a odolnost proti vodě, alkoholům, olejům a zředěným anorganickým kyselinám se využívá také k výrobě jednorázových laboratorních nádob

[13,18]. Možnosti modifikací povrchu PS a jeho interakce s živými buňkami jsou i nadále podrobeny výzkumu [19,20].

1.4.3. Polybuten-1 (PB-1)

Polybuten-1 (PB-1) patří do skupiny poly-alfa-olefinů, je to semikrystalický polymer se stupněm krystalinity 48–55 %, základní stavební jednotkou je struktura $[-CH_2CH(C_2H_5)-]$ s molekulovou hmotností 56,11 g/mol, polymerní řetězec dosahuje typicky molekulové hmotnosti $7-7,5 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$, PB-1 má hustotu $0,859 \text{ g.cm}^{-3}$, teplotu skelného přechodu $-17-(-25)^\circ\text{C}$ a izotaktický teplotu tání $101-138^\circ\text{C}$ v závislosti na struktuře, vyniká tuhostí, pevností a oděruvzdorností zejména při zvýšených teplotách [14]. PB-1 se používá zejména pro výrobu potrubních systémů pro rozvod pitné studené i horké vody, dále jako obalový materiál, součást tavných lepidel a k modifikaci polypropylénových vláken. Byl poprvé syntetizován v roce 1954 a průmyslově se začal vyrábět od roku 1964 [21].

1.4.4. Hyaluronát sodný (Na-HA)

Mukopolysacharid hyaluronan (HA) neboli kyselina hyaluronová poprvé extrahovaná Mayerem a Palmerem v roce 1934 [22] se přirozeně vyskytuje v živých tkáních vyšších živočichů ve formě sodné soli, hyaluronátu sodného (Na-HA). Nejvyšší koncentrace jsou přítomny v měkkých pojivových tkáních. Vyskytuje se v tkáních ve formě gelu nebo volně plovoucí v roztoku v závislosti na stupni polymerizace, koncentraci, a okolních podmínkách jako jsou pH, přítomnost okolních proteinů [23], kladně nabitých iontů [24]. Lineární polymerní řetězec HA se skládá z disacharidových jednotek obsahujících N-acetyl-D-glukosamin a D-glukoronid [25]. HA extrahovaná z živých tkání je polydisperzní vysoce hydrofilní s molekulovou hmotností v řádech milionů g.mol^{-1} . Vodný roztok je vysoce viskoelastický, v nesátované HA vznikají sekundární struktury pomocí vodíkových můstků [26,27]. Hyaluronát sodný je široce používán ve formě roztoků a gelů v lékařství a kosmetice [23].

2. PLAZMA

2.1. Definice

Od poloviny 19. století, kdy poprvé použil Jan Evangelista Purkyně pojem protoplazma (později plazma) pro čistou kapalinu vzniklou odfiltrováním částicového materiálu z krve [28,29], uplynula přibližně polovina století, kdy ve 20. letech 20. století Irving Langmuir použil tento pojem pro směs elektronů, iontů a neutrálních částic v ionizovaném plynu [10,29–31]. Slovo plazma přejaté z řečtiny se od padesátých let dvacátého století používá v českém jazyce ve významu, v jakém jej použil I. Langmuir, v rodu středním, v ostatních významech zůstává v rodu ženském [32]. Podle současných znalostí astrofyziků je více než 99 % viditelného vesmíru tvořeno plazmatem. Na Zemi se však výskyt plazmatu omezuje na ojedinělé přírodní případy (blesk) a plazma uměle vytvořené člověkem (termonukleární reakce, lasery, fluorescenční lampy, zobrazovací technika, přístroje na povrchové úpravy materiálů, atd.) [33]. S rostoucí teplotou se mění skupenství látek v pořadí: pevné → kapalné → plynné, přičemž může dojít k přeskočení prostředního bodu a dojít k sublimaci. Dalším zvyšováním teploty plynu dochází k jeho ionizaci. S rostoucí teplotou se zvyšuje počet ionizovaných v poměru k počtu neutrálních částic. Volné elektrické náboje způsobují elektrickou vodivost této směsi a její interakci s elektromagnetickým polem [33,34]. Plazma bývá často označováno jako čtvrté skupenství hmoty, což ale z termodynamického hlediska není pravda, protože lze dokázat, že nejde o fázový přechod prvního druhu [35]. Nelze říci, že plazma je jakýkoliv ionizovaný plyn, kde alespoň jeden elektron není poután vazbou na atom či molekulu a tím dává vzniknout kationtu, protože k tomuto jevu dochází u jakéhokoliv plynu i za normálních podmínek [36,37]. V ohraničeném prostoru dochází na rozhraní směsi ionizovaných částic a hranice prostoru (např. stěny reaktorové komory, elektrody,...) k tvorbě tzv. obálky, kde není zachován stejný počet kladných a záporných nábojů. I sám Irving Langmuir proto zpřesnil svou definici a plazmatem nazval "směs elektronů, iontů a neutrálních částic, kde je vyrovnaný poměr kladných a záporných nábojů." [33] V současnosti se používá definice „*Plazma je kvazineutrální směs nabitých a neutrálních částic, která vykazuje kolektivní chování.*“ [36]

2.2. Základní parametry

2.2.1. Kvazineutralita

Kvazineutralitou rozumíme rovnost mezi počtem kladných a záporných nábojů. Tato skutečnost nastane, pokud je Debyeova stínící délka mnohonásobně menší, než charakteristický rozměr celého systému [36,38,39]. Rekombinace elektronů na stěnách systému je totiž výrazně rychlejší než rekombinace kationtů, proto stěny získávají záporný náboj a plazma mírně kladný náboj. Avšak tato nerovnováha se díky Debyeovu stínění nešíří do celého objemu plazmatu, ale omezuje se jen na elektrickou dvojrivrstvu, tzv. obálku (angl. *sheath*) [30,40] o tloušťce několika Debyeových délek [36].

2.2.2. Debyeova délka

Debyeovým stíněním se rozumí schopnost plazmatu odstínit vložené elektrické potenciály tím, že jsou okamžitě po vložení obaleny částicemi s opačnými náboji. Prostor s převahou kladného náboje pak odděluje katodu od vlastního objemu plazmatu a analogicky prostor s převahou záporného náboje odděluje anodu od vlastního objemu plazmatu. Vznikají elektrické dvojvrstvy s výrazným potenciálovým spádem [41].

$$\lambda_{De} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}\right)} \quad (2.1)$$

ε_0 ... permitivita vakua [$8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]

k_B ... Boltzmannova konstanta [$1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$]

T_e ... teplota elektronů [K]

n_e ... koncentrace elektronů [m^{-3}] nazývaná elektronová hustota [36,42]

Debyeova stínící délka λ_D je mírou stínící vzdálenosti neboli tloušťky elektrické dvojvrstvy. Při nárůstu koncentrace nabitých částic se λ_D zmenšuje. Rovnice (2.1) definuje elektronovou Debyeovu stínící délku λ_{De} , pro iontovou Debyeovu stínící délku λ_{Di} platí obdobný vztah se záměnou indexů, Mechanismus Debyeova stínění platí za předpokladu výskytu dostatečného počtu nabitých částic [43]. Průměrné množství částic v Debyeově sféře je dáno tzv. plazmatickým parametrem N_D , který v případě ideálního plazmatu nabývá hodnot $N_D \gg 1$.

$$N_{De} = n_e \cdot \frac{4}{3} \pi \lambda_{De}^3 \quad (2.2)$$

λ_{De} ... elektronová Debyeova stínící délka [m]

n_e ... koncentrace elektronů [m^{-3}] nazývaná elektronová hustota

Pro počet elektronů v Debyeově stínící sféře je pak definován plazmatický parametr N_{De} (2.2), přičemž kvůli různým teplotám platí $N_{De} \neq N_{Di}$ [43,44].

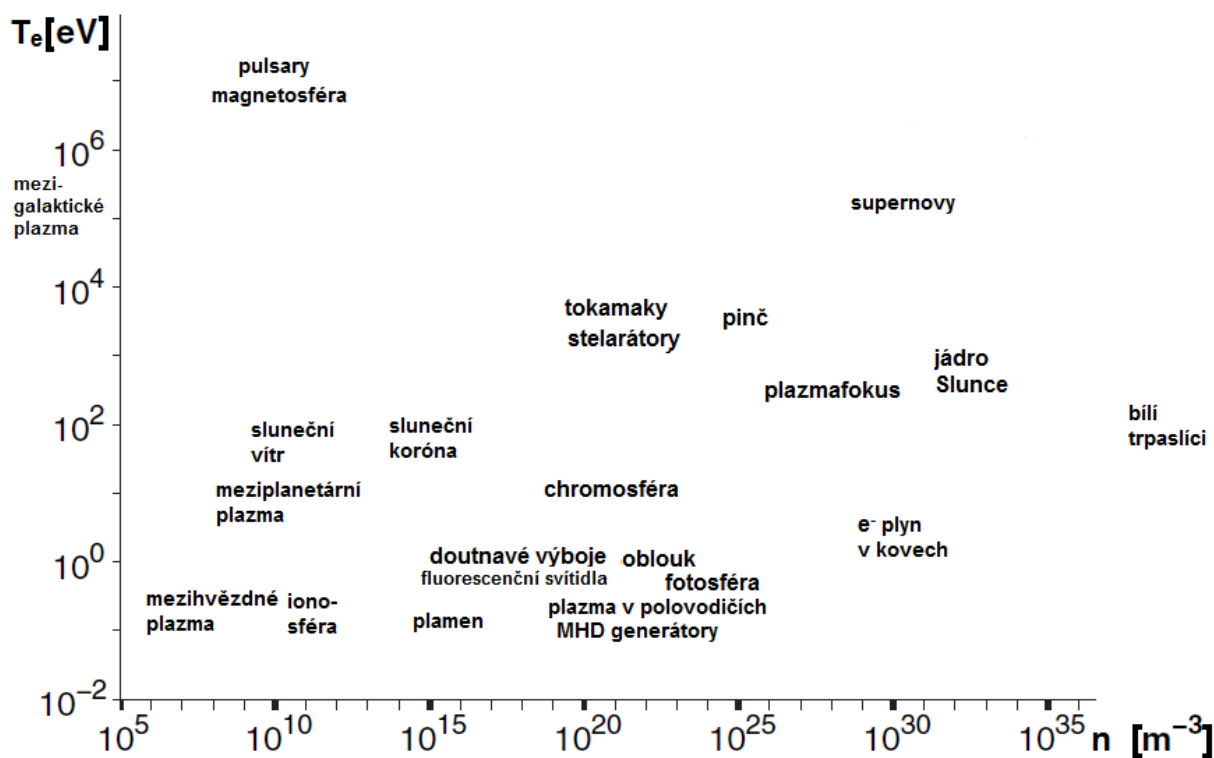
2.2.3. Kolektivní chování

Jestliže částice ovlivňují nejen bezprostředně nejbližší, ale i vzdálenější částice, pak vykazuje ionizovaný plyn kolektivní chování. Neutrální plyn tuto vlastnost nemá, protože v něm dochází k interakcím kolizemi, při kterých převažují van der Waalsovy síly působící na krátkou vzdálenost, ale v plazmatu převažují Coulombické síly dlouhého dosahu, takže částice při průletu prostorem interaguje současně s mnoha částicemi [43,44].

2.2.4. Teplota plazmatu

Teplota plazmatu, běžně udávaná v kelvinech nebo elektronvoltech, je mírou kinetické energie částic a je dána průměrem energií všech částic v něm obsažených a všemi

jejich energetickými stavy (translačními, rotačními, vibračními). Proto může být plazma jako vícesložkový systém charakterizován současně více teplotami [33]. Teplota elektronů v částečně ionizovaném plazmatu při vyšších tlacích je 5 000 – 15 000 K, úplně ionizovaného $\sim 100\,000$ K. Vyjádřeno ve střední energii částic: 0,5 – 10 eV (1 eV $\sim 11\,600$ K) [34]. Jako první se v elektrickém poli zahřívají elektrony, které prostřednictvím srážek předávají energii těžším částicím, dochází k Joulovskému ohřevu [33]. Podle relativní teploty elektronů, iontů a neutrálních atomů je plazma klasifikováno jako izotermické a neizotermické. V izotermickém plazmatu mají elektrony a těžké částice stejnou teplotu (jsou v teplotní rovnováze) V neizotermickém plazmatu mají ionty a atomy výrazně nižší teplotu než elektrony [36,45]. Posloupnost teplot v neizotermickém plazmatu je následující: $T_e \gg T_v > T_r \sim T_i \sim T_0$, kde T_e je teplota elektronů, T_v teplota excitace ve vibračních hladinách molekul. Nejnižší teplotu mají neutrální atomy (T_0), ionty (T_i) a rotační stavy molekul (T_r). Dále podle stupně ionizace rozlišujeme plně ionizované plazma, kde stupeň ionizace může dosahovat až 100 %, a částečně ionizované se stupněm ionizace přibližně do 10 %. Pro částečně ionizované plazma se rozšířil název nízkoteplotní plazma a pro potřeby této práce bylo používáno neizotermické nízkoteplotní plazma. Jeho zahřívání v zařízeních na úpravu povrchu je pomalé a téměř zanedbatelné díky chlazení plazmatu komorou a elektrodami [33,36]. Je třeba mít také stále na paměti, že elektrony nemají dostatek kinetické energie, aby v těchto typech zařízení dokázaly srážkami výrazně urychlit kationty a neutrální částice, protože elektrony mají přibližně o 3 řády nižší klidovou hmotnost [46]. Praktické využití mají typy plazmatu s elektronovou hustotou 10^6 – 10^{18} cm⁻³ a elektronovou teplotou 1–20 eV [36].



Obr. 1 – Typy plazmatu podle koncentrace částic n a elektronové teploty T_e [44]

2.2.5. Stupeň ionizace

Jak již bylo zmíněno výše, s vyšší teplotou se zvyšuje poměr mezi počtem ionizovaných vůči počtu všech přítomných částic. Právě tento poměr se nazývá stupeň ionizace [47], který je z kinetického pohledu dán bilancí mezi ionizačními a rekombinačními srážkami vysokoenergetických částic [37]. O úplně ionizovaném plazmatu hovoříme například v souvislosti s hvězdami, tokamaky, stelarátory a epicentry výbuchů vodíkových pum, kde se stupeň ionizace blíží jedné [33,48,49]. Laboratorně a průmyslově použitelné plazmochemické systémy na povrchové úpravy materiálů mají stupeň ionizace v rozsahu 10^{-7} – 10^{-4} , což je slabě ionizované plazma [33].

K určení stupně ionizace napomáhá Sahova rovnice, která dává poměr počtu iontů o dvou určitých po sobě jdoucích násobnostech ionizace jako funkci koncentrace a teploty elektronů.

$$\frac{n_{z+1,1}}{n_{z,1}} = \frac{g_{z+1,1}}{n_e \cdot g_{z,1}} \cdot \frac{2(2\pi m_e k_B T_e)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{\frac{-\chi_z}{k_B T_e}} \quad (2.3)$$

$n_{z+1,1}$... koncentrace $z+1$ -násobně ionizovaných iontů [m^{-3}]

$n_{z,1}$... koncentrace z -násobně ionizovaných iontů [m^{-3}]

n_e ... koncentrace elektronů [m^{-3}]

$g_{z+1,1}$... statistická váha hladiny $z+1$ [m^{-3}]

$g_{z,1}$... statistická váha hladiny z [m^{-3}]

T_e ... teplota elektronů [K]

χ_z ... ionizační energie iontů v ionizačním stavu z [J]

h ... Planckova konstanta [$6,626 \times 10^{-34}$ J.s]

m_e ... klidová hmotnost elektronu

k_B ... Boltzmannova konstanta [$1,38 \times 10^{-23}$ J.K $^{-1}$] [44]

2.2.6. Plazmová frekvence

Lokální poruchy v plazmatu způsobují tlumené harmonické kmity, které mají kruhovou frekvenci ω (s^{-1}). Nazýváme ji plazmová frekvence a je přímo úměrná odmocnině z koncentrace nosičů náboje. Rozlišujeme plazmovou frekvenci iontů ω_{pi} , kterou se vyznačují zvukové vlny ovlivněné přítomností magnetického pole, proto jim někdy říkáme magnetoakustické vlny.

$$\omega_{pi} = \sqrt{\left(\frac{e^2 n_i}{m_i \epsilon_0}\right)} \quad (2.4)$$

kde e je elementární náboj, n_i koncentrace iontů v m^3 , ϵ_0 permitivita vakua a m_i klidová hmotnost iontu.

Kvůli nižší hmotnosti elektronů v porovnání s hmotností iontů hrají v nízkoteplotním plazmatu výraznější roli oscilace elektronů související s přítomnými elektromagnetickými vlnami. Tyto vlny se nacházejí v radiové či optické oblasti spektra. Frekvenci oscilací elektronů říkáme plazmová frekvence elektronů ω_{pe} :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\left(\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}\right)} \quad (2.5)$$

kde e je elementární náboj, n_e koncentrace elektronů v m^3 , ϵ_0 permitivita vakua a m_e klidová hmotnost elektronu [37,50,51].

2.2.7. Tři podmínky pro plazma

Aby se o ionizovaném plynu dalo říci, že se jedná o plazma, musí být plněny 3 podmínky. Charakteristický rozměr systému musí být mnohonásobně větší, než je Debyeova délka, v Debyeově sféře musí být dostatek částic a součin plazmové frekvence a střední doby mezi srážkami s neutrálními atomy musí být větší než jedna, aby převládaly elektrostatické interakce nad klasickými kinetickými procesy v plynech [36]. Tyto tři zmíněné podmínky by se daly vyjádřit vztahy: $\lambda_D \ll L$, $N_D \gg 1$, $\omega \cdot \tau > 1$, kde λ_D je Debyeova délka, L je charakteristický rozměr systému, N_D je parametr plazmatu, ω je plazmová frekvence (viz kapitola 2.2.6.) a τ je střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy [36,38,39,43].

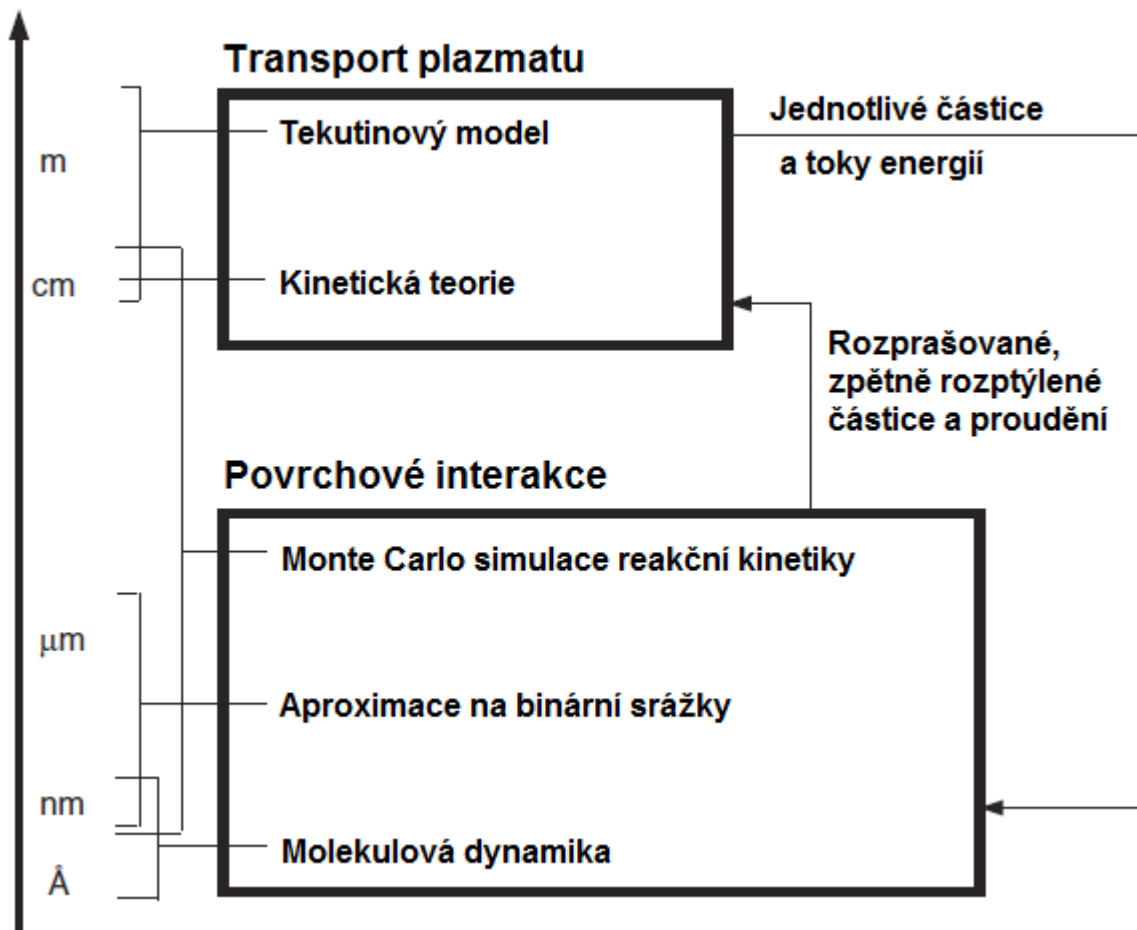
2.3. Základní pohledy na modely plazmatu

2.3.1. Kinetický model

V rámci kinetického modelu se pohlíží na plazma jako množinu jednotlivých částic. U každé z nich se zvlášť počítají rovnice charakterizující jejich pohyb. Simulace však vyžadují rychlou výpočetní techniku využívající numerických metod a trvají dlouho, proto jsou použitelné spíše u nízkoteplotního plazmatu v malých systémech a pro krátké časové intervaly. Gyrační poloměr pohybu iontu je přibližně v řádu milimetrů a u elektronu desítek mikrometrů, ale charakteristické rozměry plazmatických systémů jsou v řádech desítek centimetrů až jednotek metrů. Při simulaci je potřeba brát v úvahu pružné i nepružné srážky, 3D prostor, vývoj lokálních nestabilit v hustotách plazmatu, teplotách a rychlostech částic v čase. Proto v kinetickém modelu pojetí plazmatu při zjednodušujících výpočtech často předpokládáme, že částice spolu neinteragují a jejich vlastní pole jsou zanedbatelná, ale tato zjednodušení zase vnášejí do výsledků chybu [36,37,44].

2.3.2. Tekutinový model

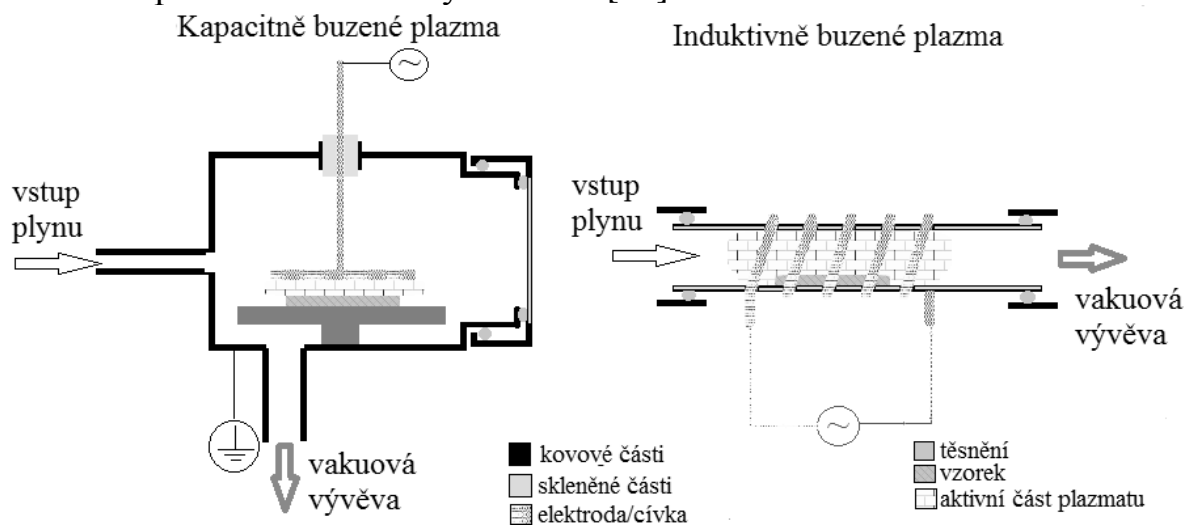
Pro rozměrné a vysokoteplotní systémy se pak využívají modely vycházející z mechaniky tekutin, kde neřešíme každou částici zvlášť, ale jejich soubor ovlivňovaný vnějším elektrickým a magnetickým polem [36,37,44]. Roku 1970 získal švédský fyzik a astrofyzik Hannes Alfvén (1908 – 1995) Nobelovu cenu za práce v oblasti magnetohydrodynamiky (MHD) [52]. Model MHD poté jako první použil pro popis plazmatu [53]. Modely se používají i kombinovaně a jsou přizpůsobovány geometrii a poloze v systému (děje v objemu plazmatu, interakce v elektrické dvojvrstvě) [44].



Obr. 2 – Typy modelování plazmatu v závislosti na rozměru systému [44]

2.4. Typy průmyslově využívaného plazmatu

Nejčastější zařízení používaná v laboratoři a průmyslových procesech na úpravu povrchů materiálů lze rozdělit na kapacitně buzené, induktivně buzené a mikrovlnné výboje v plynu [33]. Jedná se o nízkoteplotní plazma, které je široce využíváno pro povrchové modifikace jako např. plazmatické leptání, aktivaci povrchu, tvorbu funkčních skupin a nanášení tenkých vrstev [44].



Obr. 3 – Schématické znázornění kapacitního a induktivního RF reaktoru

V případě použití kapacitního reaktoru uvažujeme 2 elektrody, na které je přivedeno napětí. Typ vzniklého výboje je pak ovlivněn zejména tlakem a typem plynu mezi těmito elektrodami, velikostí přiloženého napětí a jeho typem (stejnoseměrné, střídavé). Elektrody mohou být umístěny v evakuované komoře. Při tlacích desítek až stovek pascalů, vysokém přiloženém napětí a obvodu s vysokým odporem vzniká vysokonapěťový nízkoproudý nízkoteplotní nízkotlaký výboj široce používaný v průmyslových procesech i k výzkumu. Při vyšších tlacích včetně atmosférického vzniká nízkoteplotní korónový výboj a to zejména na ostrých hranách a dalších místech hromadění elektrického náboje. Korónový výboj je široce používán při velkoplošných povrchových úpravách polymerních materiálů, jako jsou tkaniny nebo fólie. Při odstranění odporové ochrany v obvodu a vložení nevodivého dielektrika mezi elektrody vzniká dielektrický bariérový výboj (DBD) využitelný podobně jako korónový výboj. Při odstranění přídavného dielektrika mezi elektrodami dochází při napětí překonávajícím dielektrickou pevnost plynu k prudkému nárůstu elektrického proudu v obvodu a hovoříme o vzniku elektrického oblouku používaného například při svařování a řezání kovů. Elektrický oblouk je již zástupcem izotermického plazmatu. Stále více využívaným je klouzavý obloukový výboj, který spojuje výhody obloukového výboje a nízkoteplotního korónového výboje. Dále rozlišujeme stejnosměrné (DC) a střídavé (AC) typy buzení. Střídavý výboj má vyšší ionizační účinnost než DC a při stejném příkonu zdroje jej lze generovat za nižších tlaků. Minimální tlak klesá s růstem frekvence. Impedance výboje klesá s rostoucí frekvencí [34,54]. Pokud přiložíme AC napětí na elektrody například naprašovacího reaktoru, rozlišujeme 2 hlavní typy frekvenčně závislých dějů:

1) $f < \text{cca } 50 \text{ kHz}$ - ionty jsou dostatečně pohyblivé, aby se mohl ustavit kompletní výboj v každé půlperiodě cyklu. Podmínky podobné jako při DC naprašování se budou u každé elektrody střídát - elektrody se budou chovat střídavě jako katoda a anoda. Obě se budou rozprašovat [34,54].

2) $f > \text{cca } 50 \text{ kHz}$ - oscilující elektrony začnou získávat dostatek energie, aby mohly ionizovat plyn, a redukuje tak potřebu sekundárních elektronů z katody nutných pro udržení výboje (jak je tomu u DC výbojů). Kapacitní reaktance nevodivého terče se zároveň sníží na přijatelnou hodnotu a zvýší se elektrický proud tekoucí plazmatem. Dojde k nesymetrickému rozdělení spádu napětí v oblastech blízko elektrod. Pro účinné naprašování v radiofrekvenčním (RF) plazmatu lze použít záporné předpětí terčové elektrody, což pak umožňuje její bombardování kladnými ionty podobně jako u DC výboje [34,54]. Pro úpravu malých částic (práškových materiálů) v plazmatu existuje více typů reaktorů s různými principy, jak jsou modifikované částice proháněny plazmatem. Mezi nejpoužívanější patří fluidní, cirkulační fluidní, rotační bubnový, dávkovací [55] a reaktor založený na pádu částic vlivem gravitačního pole. Doba setrvání částic v plazmatu se pak odvozuje od průtoku plynu, počtu rotací zásobního bubnu nebo počtu cyklů propadů částic aktivním výbojem [55,56]. Mezi mnoha typy plazmatu se tato práce zaměřuje zejména na nízkoteplotní a nízkotlaké radiofrekvenční plazma, které má nezastupitelné využití jak elektrotechnickém průmyslu, tak při úpravách polymerních materiálů [33]. Jako radiofrekvenční (RF) se označuje elektromagnetické záření ve frekvenčním rozsahu 3 kHz až 300 GHz [57]. Pojmenování jednotlivých frekvenčních pásem v tomto rozsahu je stanoveno vyhláškou [58]. Nejčastěji používanými budícími frekvencemi jsou 40 kHz,

13,56 MHz, 27 MHz a 2,45 GHz, které ale nemají fyzikální opodstatnění, protože při porovnání účinností frekvencí by se pro rozličné procesy našly energeticky výhodnější frekvence. Tyto frekvence byly vyhrazeny mezinárodní komisí pro telekomunikaci (FCC) [59] pouze proto, aby nedocházelo k rušení telekomunikačních sítí. Vyhrazené frekvence pro průmyslové, vědecké a lékařské aplikace (ISM) jsou závazné pro členy Mezinárodní telekomunikační unie (ITU), ve které je i ČR, kde dohled vykonává Český telekomunikační úřad (ČTÚ) [58,60].

2.5. Srážky v plazmatu

Základní procesy v plazmatu lze rozdělit na pružné a nepružné srážky. U pružných srážek se nemění vnitřní energie částic ani suma jejich kinetických energií, u neelastických srážek (např. ionizace) se kinetická energie částic mění na vnitřní energii. Následně může být tento přebytek vnitřní energie dále přeměněn zpět na kinetickou energii, například emisí elektronu [33,37]. V plazmatu dochází k rozličným typům chemických reakcí. Lze je rozdělit podle počtu reagujících částic na mono-, bi- nebo trimolekulární. Každá z reakcí má svou kinetiku, tedy rychlost, směr a energetickou bilanci. Rozlišujeme dále jednoduché reakce nebo simultánní, které mohou probíhat zvrtně, následně nebo bočně [61]. Ke kvantifikaci počtu srážek částic z mikroskopického hlediska se užívá veličina účinný průřez vyjadřovaný v m^2 nebo násobcích $\pi \cdot a_0^2$, kde a_0 je Bohrovův poloměr ($a_0 = 0,592 \text{ \AA}$). Pro makroskopický popis je snadnější použít rychlostní konstanty reakce.

Např. pro bimolekulární reakci:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] \cdot [B] \quad (2.6)$$

kde $[A]$ a $[B]$ jsou koncentrace látek A a B, k_1 je rychlostní konstanta. V praxi lze pak koncentrace nabitých částic změřit např. pomocí Langmuirových sond (viz kapitola 2.6.3.) [61].

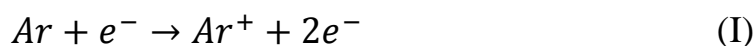
2.5.1. Reakce uvnitř plazmatu

V plazmatu probíhají excitace, deexcitace, ionizace a disociace molekul, vznik a zánik iontů, rekombinace molekul a iont-molekulové reakce.

K ionizaci molekul dochází mnoha způsoby:

a) elektronem

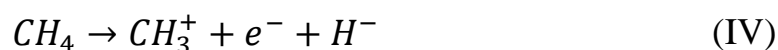
např. pro atom argonu:



u víceatomových molekul dochází k bočním reakcím:

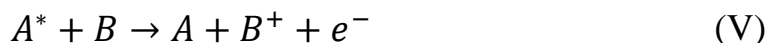
např. případ metanu:





aj.

b) jinou molekulou

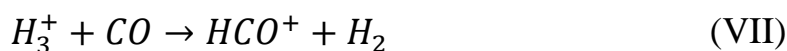


kde A^* je excitovaná molekula.

Nebo dojde k asociativní ionizaci molekulou:



c) kationtem



H_3^+ je velmi běžný iont, který snadno předává H^+ , respektive proton, jiným molekulám.

d) fotonem



e) termicky

Rekombinace:



Disociativní ionizace:



V plazmatu mohou vznikat a zanikat také stabilní anionty:

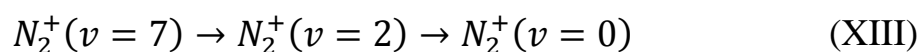
Na stěnách dochází hlavně k rekombinaci díky rychlejším a lehčím elektronům



v objemu zejména k iontové rekombinaci



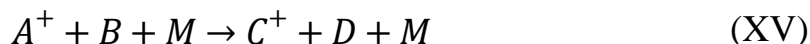
Velká rodina iont-molekulových reakcí se dá rozdělit na **monomolekulární**:



(v je vibrační kvantové číslo), **bimolekulární**:



a trimolekulární:



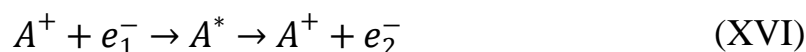
kde se molekula M reakce účastní jako katalyzátor.

Iont-molekulové reakce se popisují pomocí rychlostních konstant reakce a u všech víceatomových molekul dochází v plazmatu k široké škále bočných reakcí, u kterých zastoupení výsledných produktů závisí na reakčních kinetikách jednotlivých reakcí. Obdobně, jak jsou nastíněny příklady reakcí molekul, lze odvodit i nesčetné příklady pro neutrální atomy a ionty [62,63,64].

2.5.2. Interakce plazmatu s okolím

Děje v plazmatu nelze brát jako izolované, protože jsou v neustálé interakci se všemi okolními materiály, ze kterých je složena komora aktivní oblasti příslušného zařízení. Stále dochází k rekombinacím, neutralizaci iontů a vyražení sekundárních elektronů.

a) Neutralizace kationtu a následná emise sekundárního elektronu



b) Adsorbce a desorbce

Dochází k fyzikální sorpci



pomocí slabých van der Waalsových interakcí. Takto naadsorbované molekuly mají velkou volnost pohybu po povrchu, vytvářejí se v několika vrstvách. Při chemisorbci dochází k vytvoření chemické vazby a jednovrstvému pokrytí povrchu materiálu. U molekul s násobnou vazbou dochází k rozbití násobné vazby



a u molekul s jednoduchou vazbou může při tzv. disociativní chemisorbci dojít k navázání každé části molekuly na povrch zvlášť



c) Fragmentace

Při nárazu ionizovaných nebo neutrálních molekul na povrch materiálu může dojít k rozbití těchto molekul na části.

d) Odprašování

S pomocí plazmatu dochází také k tzv. odprašování. Jedná se o vyražení atomů z povrchu materiálu pomocí primárních iontů [61].

2.6. Diagnostické metody

Nezastupitelnou částí procesu povrchových úprav v plazmatu je jeho diagnostika. Před samotným procesem je známo materiálové zastoupení uvnitř reaktorové komory, složení procesních plynů a další procesní parametry (výkon, frekvence, tlak a průtok plynu, aj.). Po ukončení procesu analyzujeme samotný upravovaný materiál, abychom zjistili, zda opravdu došlo k efektům, které se teoreticky předpokládaly. Diagnostika plazmatu *in situ* dokáže okamžitě odhalit případné závady v technice nebo monitoruje jeho správný předpokládaný průběh nebo slouží k získání nových poznatků při dosud neověřeném průběhu experimentu. Teoretické a metodické poznatky a postupy jsou velmi rozsáhlé a staly se již téměř samostatným vědeckým odvětvím [65].

2.6.1. Vstupní a výstupní veličiny

Parametry, které lze měřit v průběhu plazmatických procesů, rozdělujeme na nezávislé vstupní (kontrolní), plazmatické a závislé výstupní parametry.

a) Nezávislé vstupní parametry

Procesní plyn (typ, poměrné zastoupení ve směsi, průtok, tlak), geometrie systému (prostorové rozmístění plynu, tvar a rozměry elektrod, pozice, tvar a rozměry upravovaného materiálu), generátor (výkon, frekvence, tvar pulzů, předpětí na waferu).

b) Parametry plazmatu

Elektronová hustota, teplota, distribuce částic a jejich tok.

c) Závislé výstupní parametry

Selektivita, směrovost, uniformita, rychlost reakcí [54].

2.6.2. Rozdělení diagnostických metod

Souhrnně můžeme diagnostické metody parametrů plazmatu rozdělit na kontaktní a bezkontaktní. U kontaktních metod je plazma vždy částečně ovlivněno, protože do něj něco vkládáme (sondu nebo záření), a dochází k interakci [65]. Mezi metody, které narušují plazma, patří např. měření sondou/sondami. Použití hmotnostní spektrometrie nebo optické emisní spektrometrie plazma téměř nenarušuje [66]. U každé metody je důležitý jak počet veličin, které je možno měřit, tak velikost chyby způsobená ovlivněním plazmatu a konkrétního měřeného parametru. Diagnostických metod je velmi mnoho a jejich rozdělení se může řídit tím, jaké informace jsme schopni z měření získat nebo na jakém principu tyto metody pracují [65].

Obvyklejší je dělení podle druhého způsobu, kde rozlišujeme:

- 1) Magnetická měření – pomocí cívek nebo sond snímáme uvnitř nebo zvenčí plazmatu rozmístění a změny magnetického pole.
- 2) Měření toku částic – měření pohybu částic pomocí sond, které jsou s plazmatem v přímém kontaktu (sondové metody).
- 3) Měření indexu lomu plazmatu při různých vlnových délkách elektromagnetického záření vyslaného a procházejícího plazmatem (optické metody).
- 4) Měření elektromagnetických emisí volných elektronů (optické a vysokofrekvenční metody).

- 5) Měření elektromagnetických emisí vazebných elektronů – měření záření vycházejícího z atomů a iontů, které nejsou plně ionizovány (optické a vysokofrekvenční metody)
- 6) Rozptyl elektromagnetického záření, které je vysíláno do plazmatu, kde dochází k interakci (optické a vysokofrekvenční metody).
- 7) Analýza neutrálních atomů – součást korpuskulárních metod, kam patří hmotnostní spektrometrie (MS) [42,65]

2.6.3. Sondové metody

Nejstarším typem sondových metod je jednosondová Langmuirova metoda, kde se používá elektroda určitého vybraného tvaru [40]. Na výběr tvaru, materiálu a velikosti sondy jsou kladeny vysoké nároky, aby se zamezilo nežádoucímu nadměrnému ovlivnění diagnostikovaného plazmatu. Po přiložení napětí na sondu můžeme z voltampérové charakteristiky určit například elektronovou teplotu a z ní vypočítat koncentraci elektronů nebo kationtů. Pomocí vícesondových měření lze měřené parametry přesněji mapovat v prostoru. Sondové metody jsou použitelné zejména u nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu, protože při rostoucí teplotě narážíme na fyzikální problém plynoucí z teploty tání materiálu, ze kterého je sonda vyrobena, a při rostoucím tlaku je potřeba provádět korekce na srážky nabitých částic s neutrálními [65]. Chybu měření a znesnadnění interpretace dat způsobují u této metody srážky v obálce plazmatu, protože v okolí sondy dochází stejně jako na stěnách reaktoru a elektrodách k tvorbě elektrické dvojvrstvy [67]. Sondová měření dále ovlivňuje přítomnost aniontů a více druhů kationtů, anizotropní přesuny částic vlivem magnetizace plazmatu, nutnost kompenzací, RF amplitudy na sondě v RF plazmatu a depozice částic na sondu [44].

2.6.4. Vysokofrekvenční metody

Vysokofrekvenční (mikrovlnné) metody využívají elektromagnetické záření s vlnovou délkou v rozsahu jednotek metrů po milimetry. U aktivního typu mikrovlnné diagnostiky, jako je například mikrovlnná interferometrie, vystavíme plazma poli o vysoké frekvenci různých hodnot a na základě interakce (odrazu, průchodu, změny frekvence a intenzity) lze určit plazmovou frekvenci a z ní následně koncentraci částic. Pasivním typem vysokofrekvenční diagnostiky je možno zjistit elektronovou teplotu plazmatu [44].

2.6.5. Optické metody

Optické metody analyzují spektrum záření vycházejícího z plazmatu ve viditelné oblasti a částečně zasahují do ultrafialové (UV) a infračervené (IR) oblasti. U pasivního typu diagnostiky analyzujeme pouze záření vzniklé v plazmatu. U aktivní diagnostiky provádíme rozbor záření pocházejícího z plazmatu a z externího zdroje. Jedna z hlavních metod je optická emisní spektrometrie (OES) analyzující záření vzniklé při excitaci částic v plazmatu [44]. Měření pomocí optické emisní spektrometrie je možné pouze skrz materiál s optickou propustností v odpovídajících vlnových délkách (např. křemenné sklo). Světelné záření je pak sbíráno optickým

vláknem s nebo bez kolimační čočky a přes rozptylový element (mřížku nebo hranol) vedeno na CCD senzor nebo fotonásobič [66]. Jednoduchost experimentálního měření je vyvážená některými úskalími plynoucími z následné analýzy získaných dat. Vyhodnocení linií v OES spektru není jednoduché zvláště při nižších rozlišeních kvůli překryvu signálů a jejich následné dezinterpretaci při přítomnosti široké škály projevujících se jevů, jako jsou kolizní excitace elektronů ze základního stavu a různých excitačních a metastabilních stavů, rekombinace a vyzáření kvant energie při přechodu zpět do nižších stavů [44]. Další používané optické metody jsou založeny na rozptylu laserového nebo rentgenového záření v plazmatu. Lze z nich získat informace o hustotě a teplotě elektronů, iontů a jejich excitačních stavů. Výhodou optických metod je množství získaných informací a nízká míra ovlivnění plazmatu [44].

3. POVRCH

3.1. Definice povrchu

V běžném životě se často hovoří o povrchu věci, jako o svrchní části, kterou přímo vidíme, kde můžeme zhodnotit drsnost, barvu, lesk a další vlastnosti [68]. Kvalitativně by se dal povrch definovat jako „diskontinuální hranice mezi dvěma fázemi“ [3], čemuž odpovídá i další typ definice říkající, že povrch je "fázové rozhraní mezi plynou a kondenzovanou (tj. kapalnou nebo tuhou) fází"[69]. Kvantitativně se ale význam slova povrch a rozlišení "povrchu" a „tenkého filmu“ od "vlastního objemu" různí zpravidla podle konkrétní metody, která se používá k jeho analýze, protože v některých technologiích a analytických metodách rozhoduje cca 2–10 svrchních atomárních nebo molekulových vrstev (rozměrově přibližně 0,5–3 nm), u některých hovoříme o povrchu v hloubkovém intervalu 3–100 nm popřípadě až do řádu jednotek mikrometrů a teprve pak hovoříme o objemové fázi [70]. Stejně tak i významy pojmů "tenký" a "tlustý" film se stávají velmi variabilní řádově od desetin nanometrů po desítky mikrometrů, přičemž tloušťka monoatomární vrstvy odpovídá řádově desetinám nanometru [68]. Dalo by se shrnout, že povrch je část hmoty interagující s jejím okolím, přičemž síly působící mezi molekulami či atomy uvnitř materiálu jsou zcela jiného charakteru ve srovnání s interakcemi molekul nebo atomů, které jsou v přímém kontaktu s jinou látkou.

3.2. Vlastnosti povrchů biomateriálů

Přibližně od 60. let 20. století se začal významně rozvíjet výzkum povrchových vlastností biomateriálů. Bez ohledu na vlastnosti materiálu v objemu jsou vlastnosti povrchu biomateriálu zodpovědné za veškeré interakce s živou tkání (např. adhezi buněk). Právě tohoto faktu se využívá v případech, kdy objemová fáze splňuje mechanické požadavky, ale neinteraguje požadovaným způsobem s živou tkání. Proto se povrch dodatečně upravuje, aby měl správnou morfologii, povrchovou energii a chemické složení, tedy unikátní požadované vlastnosti [5].

4. VYBRANÉ METODY ANALÝZY POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ

Obecně lze říci, že anorganické materiály jsou díky jednoduššímu složení snáze charakterizovatelné analytickými metodami, ale kvůli vyšší povrchové energii ve většině případů také snáze kontaminovatelné než organické materiály, které zase při nabití povrchu elektrickým nábojem znesnadňují nebo znepřesňují měření. Je tedy zřejmé, že nelze opomenout ochranu povrchu analyzovaných vzorků před znečištěním, zamezení abrazivnímu poškození, dotyku balícího materiálu při přepravě. Uchování vzorku v adekvátních podmínkách mezi úpravou a měřením (vlhkost, složení ochranné atmosféry) je tedy nedílnou součástí teoretické znalosti a praktické manipulace u všech analytických metod. Měřicí metody různou mírou poškozují nebo znečišťují vzorky: např. mikrotvrdost, nanotvrdost, adheze lepeného spoje (mechanické poškození a znečištění), kontaktní úhel smáčení (znečištění a chemické změny), skenovací elektronová mikroskopie (změny vlhkosti a chemického složení vlivem vysokého vakua a naprášení kovové vrstvy na povrch vzorku), rentgenová fotoelektronová spektroskopie (změny vlhkosti vzorku vlivem ultra vysokého vakua). Biologické a polymerní materiály jsou náchylnější k mechanickému poškození povrchu analytickými metodami ve srovnání se sklem, keramikou a kovy [5,70].

4.1. Povrchová energie

4.1.1. Povrchové napětí a povrchová energie

Povrchové napětí je důsledek přitažlivých sil mezi molekulami látky, u kapaliny je to její schopnost vytvářet povrch s vlastnostmi elastického filmu. Například v případě vody mezimolekulární přitažlivé síly v podobě vodíkových můstků zásadně ovlivňují některé základní fyzikální vlastnosti jako teplotu tání a varu (výrazně vyšší v porovnání např. se sirovodíkem, který za normálních podmínek při 0 °C a 101325 Pa není v kapalném skupenství). Vysoké povrchové napětí vody ($72,8 \times 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ při 20 °C a normálním tlaku) se snižuje přítomností příměsí a nečistot. Povrchové napětí vody a vodných roztoků hraje klíčovou roli ve fungování všech buněk, tkání a orgánů živých organismů a potažmo i jejich interakcích s okolními materiály [71]. Z fyzikálního hlediska jsou povrchové napětí a povrchová energie zaměnitelné veličiny. Povrchové napětí/povrchová energie se dá matematicky vyjádřit dvěma způsoby [72]. Ze silového hlediska je povrchové napětí dáno silou, která působí na jednotku délky rozhraní, a to kolmo k této délce, a v rovině povrchu.

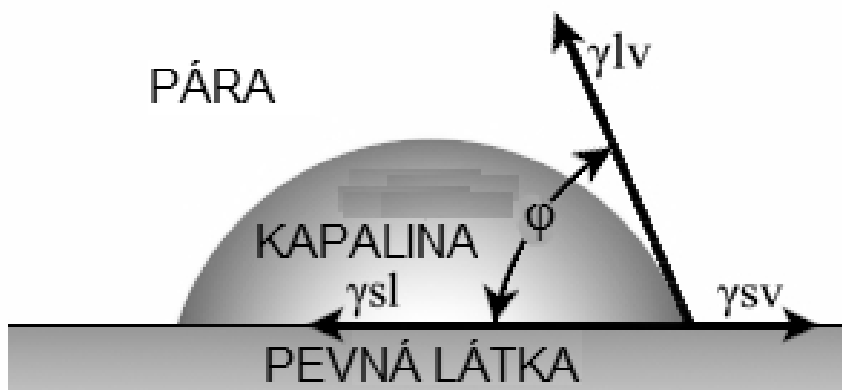
$$\gamma = \frac{F}{L} \quad (4.1)$$

kde F je síla [N], L délka [m] a povrchové napětí γ je uváděno v jednotkách N.m^{-1} (nebo $\text{dyn.cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$) [72,73]. Podle druhého pohledu je povrchová energie definována jako práce, kterou je nutno vynaložit ke zvětšení plochy povrchu.

$$\gamma = \frac{dG}{dA} \quad (4.2)$$

kde G je volná povrchová energie [J], A je plocha [m^2] a povrchová energie γ je uváděna v jednotkách [$\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$] [72,74].

4.1.2. Kontaktní úhel smáčení a povrchová energie



Obr. 4 – Kontaktní úhel smáčení φ [75], upraveno

Kontaktní úhel smáčení φ je kvantitativním matematickým vyjádřením termodynamické rovnováhy, která se ustálí mezi silami působícími na mezifázových rozhraních kapalina-pevná látka, kapalina-plyn, pevná látka-plyn. Poslední zmíněnou interakci většinou ve výpočtech zanedbáváme, protože zpravidla (výjimkou jsou např. extrémní hodnoty vzdušné vlhkosti) ovlivňuje výsledek méně, než odchylka samotné měřicí metody [76]. Velikost kontaktního úhlu přímo závisí zejména na rovnováze mezi kohezními silami molekul kapaliny a adhezivními silami mezi molekulami kapaliny a povrhu pevné látky [77]. U kontaktního úhlu smáčení rozlišujeme 3 mezníky: 0° (dokonalá smáčivost), 90° (mez mezi smáčivým a nesmáčivým povrchem) a 180° (dokonale nesmáčivý povrch) [76].

Jak již bylo zmíněno, rovnováha se ustaluje mezi povrchovým napětím kapalina-pára γ_{lv} a mezifázovým napětím pevná látka-kapalina γ_{sl} při určitém kontaktním úhlu mezi kapalinou a povrchem, což vyjadřuje Youngova rovnice (4.3) [78]. Z ní se dá poté při použití více testovacích kapalin kvantitativně určit povrchová energie rozhraní pevná látka-pára γ_{sv} .

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\varphi \quad (4.3)$$

Rovnice 4.3 obsahuje dvě neznámé, proto je potřeba využít extrapolaci k nulovému kontaktnímu úhlu pomocí Zismanovy metody pro výpočet kritického povrchového napětí [79].

Na základě měření kontaktního úhlu smáčení lze pevný vzorek charakterizovat pomocí hodnoty kontaktního úhlu smáčení při použití vody jako testovací kapaliny. Z toho nepřímo úměrně plyne míra smáčivosti povrchu, což je samo o sobě důležitá vlastnost materiálu. Při použití nepolární kapaliny lze z tohoto měření odvodit druhý základní parametr, kterým je hodnota kritického povrchového napětí jako maximálního

povrchového napětí kapaliny, při kterém ještě kapalina dokonale smáčí pevnou látku. Pro kritické povrchové napětí se také používá název volná povrchová energie, která při dokonalém smáčení známou kapalinou odpovídá povrchovému napětí pevné látky [76].

4.1.3. Rozdělení metod měření kontaktního úhlu smáčení

Používaná měření kontaktního úhlu smáčení a potažmo výpočty povrchových napětí a energií vycházejí ze dvou základních principů měření, optické tenziometrie (goniometrie) a silové tenziometrie. U optické metody provádíme obrazovou analýzu kapky (u metody sedící kapky) nebo bubliny (u metody přisedlé bubliny) a u silové metody měříme mezifázová silová působení mezi s kapalinou a pevnou sondou (např. Wilhelmyho metoda [80]). Měřicí metody se také dělí na statické a dynamické v závislosti na tom, zda jsou nebo nejsou zaznamenávány změny měřeného parametru v čase, s proměnnou silou působení nebo proměnnou vzájemnou polohou například testovací kapaliny a pevné látky. Využívá se hlavně 4 konkrétních základních nejpoužívanějších metod měření kontaktního úhlu smáčení: přisedlá kapka, přisedlá bublina, kapilární metoda a Wilhelmyho metoda [74]. Zvláštním případem dynamické metody je Washburnova metoda [81] měření kontaktního úhlu smáčení pórovitých nebo práškových materiálů, kde měřená hmotnost absorbované kapaliny je funkcí její hustoty, viskozity a povrchového napětí [76]. Washburnova metoda sleduje pronikání kapaliny do pórovité struktury materiálu, což se dá využít také při měření kontaktního úhlu smáčení vláken. Nejprve je potřeba stanovit tzv. kapilární konstantu pomocí kapaliny, která teoreticky dokonale smáčí konkrétní materiál. Poté se provede měření kapalinou, jejíž kontaktní úhel má být určen. Vychází se ze vztahu:

$$m^2 = \frac{\cos\varphi \cdot \rho^2 \cdot \gamma \cdot c}{\eta} \cdot t \quad (4.4)$$

kde m je hmotnost [kg], η dynamická viskozita kapaliny [Pa.s], ρ hustota kapaliny [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], γ povrchové napětí kapaliny [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$], t čas [s], c kapilární konstanta [m^5] a φ je kontaktní úhel [°] mezi kapalinou a zkoumaným materiálem [82].

4.1.4. Příklady metod výpočtu povrchové energie

Pro vyhodnocení volné povrchové energie existuje poměrně mnoho matematických přístupů a metod jako např. Zismanova metoda [79], Girifalco-Good-Fowkes-Young (GGFY) [83], rozšířená GGFY, Neumannova stavová rovnice [84], Owens-Wend teorie [85], Wuova teorie [86], Lewisova acido-bazická/van Oss-Good-Chaudhury [87], Peterson a jejich kombinace [5,88]. Energie povrchu je přímo spjatá se smáčivostí, takže měření kontaktního úhlu smáčení je základní metoda pro předpověď, zda adheze mezi živými buňkami a biomateriálem je dostatečná (v případě scaffoldů) nebo naopak nadměrná (nežádoucí např. v případě srážení krevních destiček na umělých srdečních chlopních) [5].

4.1.5. Hlavní faktory ovlivňující měření

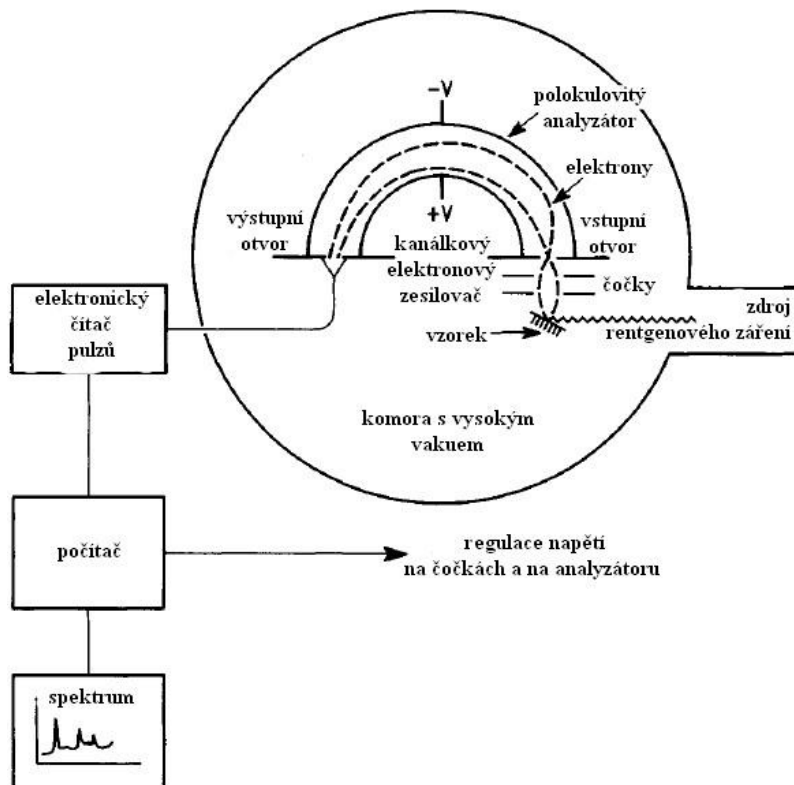
Pro měření kontaktního úhlu smáčení a následné vyhodnocení se využívá jedné či více testovacích kapalin v závislosti na metodě použité k vyhodnocení volné povrchové energie. Směs kapalin nelze použít, protože jednotlivě mají různé afinity k povrchu pevné látky a také vytvářejí směs s jiným poměrem kapalin na fázovém rozhraní kapalina-pevná látka a jiným poměrem v objemu směsi. Důležitá je také morfologie povrchu pevné látky, nehomogenity v chemickém složení jejího povrchu a správný výběr metody výpočtu volné povrchové energie, protože metody nejsou univerzálně bezchybně použitelné současně pro polární nebo nepolární materiály. Proto je výběr správné metody potřeba přizpůsobit předpokládanému charakteru pevného vzorku a kontrolních kapalin, aby byla zmenšena odchylka výsledku od skutečnosti [88,89]. Měření kontaktního úhlu je základní, instrumentálně nejjednodušší a nejlevnější metoda pro přibližnou analýzu změn povrchu materiálu, která je použitelná v laboratoři. Nízká cena a jednoduchost instrumentace je však vykoupená množstvím faktorů, které je potřeba brát v potaz, protože mohou ovlivnit výsledky měření. Těmito faktory jsou: přesnost provedení operátorem, drsnost povrchu vzorku, heterogenity na povrchu, čistota a teplota měřící kapaliny, reorientace, botnění nebo rozpouštění vzorku měřící kapalinou a absorpce kapaliny do vzorku, atd. [5]

4.2. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS), také nazývaná elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA), je metoda pro získání informací o složení povrchu materiálu. Rentgenové záření interaguje s elektrony vnitřních slupek elektronového obalu atomu prvku. Tyto vnitřní elektrony jsou poté emitovány mimo obal atomu a na základě měření jejich energií se určí jejich původ. Základní energetickou bilanci popisuje rovnice:

$$E_b = h\nu - E_k \quad (4.5)$$

kde E_b je vazebná energie elektronu v atomu, E_k je kinetická energie tohoto elektronu vyraženého z elektronového obalu a $h\nu$ je známá hodnota energie použitého rentgenového záření. Výhodami XPS je množství informací o složení povrchu materiálu a jednoduchost přípravy vzorku. Nevýhodou jsou komplikace s dosažením ultravysokého vakua u některých typů vzorků, kde dochází k uvolňování plynů nebo par, a vzorků které jsou hydratované. Měření takových vzorků je možné v komoře upravené pro kryogenická měření. Ze svrchních cca 10 atomárních vrstev na povrchu vzorku dokáže XPS identifikovat všechny prvky kromě vodíku a helia při koncentracích od 0,1–1 %, kvantitativně analyzovat atomární složení povrchu, kvalitativně a semikvantitativně určit oxidační stavy a přítomné typy vazeb mezi atomy. Při změně úhlu, pod jakým dopadají na vzorek budící fotony, se dá provádět nedestruktivní profilová analýza prvních atomárních vrstev na povrchu, při použití přídatného iontového děla na odprašování povrchu relativně destruktivní analýza až do hloubky 1 μm [5].



Obr. 5 – Schéma XPS [68], upraveno

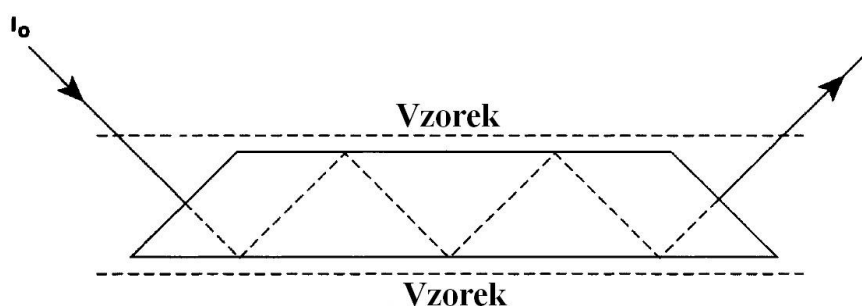
4.3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je nezastupitelná metoda k zobrazení morfologie povrchu při velmi dobrém rozlišení (typicky až 40 Å) a hloubce ostrosti. V základním módu je po řádcích vysílán svazek vysokoenergetických elektronů (5–100 keV) na povrch vzorku, což způsobí emisi nízkoenergetických sekundárních elektronů z atomů na povrchu. Emitované elektrony jsou poté analyzovány. Intenzita snímaného signálu je funkcí složení povrchu a jeho morfologie. Nevodivé vzorky se před vlastním měřením pokryjí tenkou vrstvou (> 200 Å) kovu (např. zlato), aby se eliminoval elektrický náboj na povrchu. Tím se zamezí i vzniku potenciální nepřesnosti a šumu v signálu vlivem různorodého složení povrchu. Při velkých rozlišeních může mít ale pokrytí kovovou vrstvou opačný efekt, dojde ke ztrátě původní informace o jemných rozdílech v morfologii. Pro studium nevodivých materiálů se dá použít také nízkonapěťová technika SEM a přístroj environmentální skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop (ESEM), kde se energie k akceleraci elektronů sníží a nedochází k nabíjení povrchu rušivým elektrickým nábojem, který je odváděn, a vzorek není nutno pokovovat [5].

4.4. Infračervená spektroskopie (IRS)

Infračervená spektroskopie (IRS) je standardní analytická metoda poskytující informace o vibracích a rotacích chemických vazeb, na základě čeho se dá identifikovat a analyzovat chemické složení vzorku. Pro povrchově upravené

materiály je významná zejména metoda ATR-FTIR, kdy infračervené záření proniká v povrchu do hloubky řádově jednotek mikrometrů [5].



Obr. 6 – Vzorek s krystalem ATR [68], upraveno

Přesná hloubka penetrace záření (evanescentní vlny) ze zdroje a tedy hloubka sběru informace je závislá na vlnové délce. Pro ultratenké filmy lze použít mód infračervené odrazově-absorpční spektroskopie (IRAS). Tato metoda však vyžaduje, aby se bezprostředně pod ultratenkým filmem nacházela vysoce odrazivá vrstva [5].

4.5. Mikroskopie skenující sondou (SPM)

Skupina metod mikroskopie skenující sondou (SPM) se rozvíjí od počátku 80. let 20. stol. Hlavní rozdělení metod spočívá v typech interakcí snímaných hrotem sondy. Skenovací tunelovací mikroskopie (STM) vyžadující vodivý vzorek měří velikost tunelovacího proudu mezi hrotem a vzorkem, na které je přiloženo elektrické napětí. Zpětná vazba poté udržuje hrot a vzorek v takové vzdálenosti, aby byl tunelovací proud konstantní. Vzdálenosti jsou poté vyneseny do plošné sítě bodů a přepočítány na 3D obraz morfologie povrchu. Je možný i mód konstantní vzdálenosti a proměnného elektrického proudu [90]. K tunelovému jevu dochází v případě, kdy se elektron navzdory nízké energii dostane za potenciálovou bariéru [91]. U mikroskopie atomárních sil (AFM), pro kterou lze použít vzorky vodivé i nevodivé, je snímána velikost vratné deformace nosníku, na kterém je umístěn měřicí hrot. Deformaci vyvolávají van der Waalovy a elektrostatické interakce, kapilární, solvatační a Casimirovy síly mezi atomy měřicího hrotu a povrhu vzorku. Rozlišení měření AFM je výrazně ovlivněno poloměrem křivosti hrotu a jeho tvarem. S tenčím ostřejším hrotem se dá dosáhnout lepšího rozlišení (až atomárního), ale takový hrot je náchylnější k mechanickému poškození. Kontaktní režim měření je nejvhodnější pro tvrdé vzorky, poklepový a bezkontaktní pak pro měkké, například biologické materiály. Z různých typů a módů mikroskopie skenující sondou lze z povrchu materiálu získat širokou škálu informací: topografie povrchu, mechanické vlastnosti povrchu, distribuci povrchového napětí, elektrostatického potenciálu, magnetických domén, elektrické a teplotní vodivosti, kapacitance. AFM lze použít i k lokální modifikaci povrchu [5,90].

5. POVRCHOVÉ ÚPRAVY

Existuje celá řada metod úpravy povrchů materiálů: opalování v plameni (kovy), termická-zahřáním nebo ochlazením (kovy, keramiky, skla), chemická inkorporace iontů na povrch (polymery, nebo např. u skla výměna Na^+ za K^+) [3], modifikace v plazmatu. Oproti chemické modifikaci povrchu v případě plazmatické modifikace není nutno odstraňovat rezidua rozpouštědel. Plazma se pak v mnoha případech stává efektivnějším prostředkem, jak dosáhnout na povrchu materiálu požadované změny [54,92,93].

5.1. Využití plazmatu

Pro úpravy povrchů biomateriálů jsou použitelné zejména doutnavý výboj při nízkém tlaku, radiofrekvenční indukční a kapacitní výboj při nízkém tlaku, mikrovlnný výboj při nízkém tlaku a z výbojů při normálním tlaku korónový a dielektrický bariérový [33]. Z důvodů technologické proveditelnosti plyne, že nízkotlaké plazma se používá spíše pro specifické modifikace jako je například vytvoření konkrétních funkčních skupin, polymerizace, anizotropní leptání atd., zatímco plazma při normálním až zvýšeném tlaku pro nespecifické jako např. čištění nebo změnu smáčivosti povrchu [33,94]. Jak bylo řečeno již v kapitole 2.5, děje v plazmatu nelze brát izolovaně, ale dochází při nich k interakci plazmatu s okolím, které tvoří například stěny reaktoru, měřicí sondy, vložené modifikované materiály. Interakce plazmatu s modifikovaným povrchem pevného materiálu ovlivňuje zejména povrchovou energii, smáčivost, potiskovatelnost, adhezi, morfologii, stabilitu povrchu, chemické složení povrchu, elektrický náboj, krystalinitu povrchu, povrchový elektrický odpor, dielektrické vlastnosti, katalytickou aktivitu povrchu, tribologické parametry a schopnost propouštět nebo ad/absorbovat plyny [5,33]. Na povrchu dochází k adsorpci nebo odebrání monovrstev, změně povrchového náboje, chemickým reakcím a k následné změně chemického složení povrchu [54].

5.2. Interakce plazmatu s povrchem pevného materiálu

Plazma je velmi reaktivní díky přítomnosti velkého množství elektronů, aniontů a kationtů, excitovaných stavů atomů a molekul, radikálů a UV fotonů. Každý typ částic má svou reakční kinetiku. Elektrony jako první získávají energii z vnějšího elektrického pole a předávají ji ostatním částicím. Ionty a nabitě těžké částice pak mají díky své velké energii největší podíl na samotných chemických procesech odehrávajících se na povrchu upravovaných materiálů. Při energiích kolem 1 eV se v běžných plynech, jako je dusík a oxid uhličitý, uplatňuje vibrační excitace, u molekul kyslíku zase elektronová excitace, což způsobuje tvorbu velmi reaktivních singletních a tripletních kyslíků [33].

5.2.1. Polární a nepolární funkční skupiny

Plazmatem lze na povrchu materiálů vytvořit chemické funkční skupiny, které se dělí do dvou základních skupin:

1. Skupiny s vysokou povrchovou energií:
Polární, tvořící vodíkové můstky, ionizované, hydrofilní skupiny:
-OH, -NH₂, -COOH, -OSO₃H
-NH₃⁺, -COO⁻, -OSO₃⁻

2. Skupiny s nízkou povrchovou energií:
Nepolární, hydrofobní:
-C_nH_{2n+1} -uhlovodíky
-CH₃
-(R₂Si-O)- -silikony
-C_nF_{2n+1} -fluorované uhlovodíky [95].

Kyslíkové a OH radikály jsou významným prekurzorem oxidačních a hydrofilizačních procesů na površích materiálů, protože slouží k vytvoření například karbonylových, hydroxylových a karboxylových skupin způsobujících zvýšení smáčivosti [54]. Pro tento účel se jako procesní plyny využívají O₂, N₂, vzduch, argon, nebo jejich směsi [3]. Při použití kteréhokoliv z nich se další funkční skupiny obsahující kyslík vytvoří na povrchu materiálu ještě po vyjmutí z reaktoru jako následek chemických reakcí s atmosférickým vzduchem. U úprav, kde je použití kyslíku v plazmatu a jeho následné navázání na povrch nežádoucí, se jedná naopak o kontaminaci a vzorky je nutno chránit ochrannou atmosférou inertního plynu [33].

5.3. Příklady úprav biomateriálů v plazmatu

5.3.1. Rozdělení modifikací

Úpravy v plazmatu lze rozdělit podle upravovaného materiálu (tenké filmy, tkaniny, masivní kusy, přírodní nebo syntetická vlákna). Podle efektu vyvolaného na povrchu materiálu rozdělujeme plazmatické procesy na čištění (dekontaminaci, sterilizaci), leptání, zvýšení povrchové energie, zlepšení adheze, úpravu elektrických nebo mechanických vlastností povrchu, navázání funkčních skupin a inkorporaci iontů. Upravovaný povrch může být vystaven plazmatu aktivně (je sám jednou z elektrod), což se využívá u vodivých materiálů, anebo pasivně v případě nevodivých materiálů [54].

5.3.2. Plazmatické čištění, dekontaminace a sterilizace

Pro kvalitu homogenní úpravy je určující čistota povrchu. Po provedení čištění například mechanickou a chemickou cestou lze použít ještě čištění v plazmatu, což se dá využít pro odstranění vrstev či objektů o velikosti menší než stovky nanometrů. U větších rozměrů by se už nejednalo o plazmatické čištění ale o leptání. Čištění chemickými roztoky není možné v některých případech kvůli riziku reziduí na povrchu materiálu nebo kvůli bezpečnostnímu riziku. "Mokrou" chemickou cestou často nelze odstranit nánosy o tloušťce několika atomárních vrstev, které jsou pro následnou úpravu rozhodující, dokonce se oxidační vrstva může naopak vytvořit (např. v parním autoklávu), a zde je pak plazma dokonce nejvhodnější možností odstranění nežádoucích sloučenin z povrchu [96].

Ať už jde o nečistoty na jakémkoliv typu materiálu, dochází po čištění v plazmatu znovu k rekontaminaci vzduchem během určité doby v závislosti na typu materiálu, plynů a podmínek v plazmatu, proto je potřeba na tento efekt brát ohled při plánování dalších úprav nebo využití upraveného materiálu. Ukázalo se, že například odstraňování organických nečistot z kovů je rychlejší, pokud je kovový substrát vystaven plazmatu pasivně, tedy není sám jednou z elektrod [54]. Čištění skleněných, nerezových [97], hliníkových [98,99,100], křemíkových substrátů a sterilizace kovových medicínských nástrojů od organických nečistot lze provádět za sníženého tlaku v mikrovlnném a radiofrekvenčním plazmatu ale také v atmosférickém plazmatu [100]. Průběh procesu je dobře sledovatelný pomocí optické emisní spektrometrie [99]. Situace se ale komplikuje tím, že i samotný provoz reaktoru způsobuje jeho znečištění, jak bylo prokázáno měřeními Langmuirovými sondami, takže i ten je potřeba odpovídajícím způsobem čistit nebo měnit jeho části za nové [101]. Za organickou nečistotu lze považovat i mikroorganismy (bakterie, spory, houby a viry), takže odstranění jejich částí nebo celků pomocí plazmatu působí jako sterilizace a je možno ji provádět jak za sníženého tlaku, tak i za atmosférických podmínek při minimální spotřebě energie, krátkých časech a vysoké efektivitě [100]. Mechanismus likvidace mikroorganismů je v případě nízkoteplotního plazmatu založen zejména na chemických reakcích jejich ochranného obalu s plazmatem, odstranění tohoto obalu, odumření mikroorganismu a jeho částečném nebo úplném odstranění z povrchu sterilizovaného materiálu pomocí částic přítomných v plazmatu. Dalším vlivem je zvýšení teploty, které způsobuje denaturaci proteinů a tím dochází k odumírání mikroorganismů, které pak už nemají schopnost vyvolat infekci [54]. Nejpoužívanějšími plyny pro čištění [99] nebo sterilizaci jsou kyslík (potažmo atomární kyslík nebo ozón) a ionizovaný vzduch kvůli účinnosti a dostupnosti [102]. Dosahuje se stejně dobré nebo lepší sterilizace jako při použití běžných metod (sterilizace v autoklávu nebo působení etylenoxidu), což je využitelné zejména v medicíně nebo obalové technice pro potravinářský průmysl.

5.3.3. Aktivace a zvýšení hydrofility povrchu

Další důležitá úprava se využívá na fólie, vlákna a tkaniny pro zvýšení hydrofility (např. pro zlepšení potiskovatelnosti). Jedná se o velkoformátové plazmatické reaktory pracující buď při atmosférickém tlaku, nebo za sníženého tlaku, přičemž role s fólií je umístěna přímo do vakuové komory. Úprava při použití atmosférického tlaku je kontinuální proces a nelze zamezit vniknutí okolní atmosféry do systému (dokonce to ani není potřeba) a úprava ve vakuu je diskontinuální proces, u kterého je výhoda v možnosti volby procesních plynů a nevýhoda v časové náročnosti vyrovnání tlaků s okolím, výměny rolí a opětovného vytvoření vakua. Účelem modifikace povrchu je většinou zvýšení povrchové energie či zlepšení smáčivosti materiálu, čehož se dá obecně dosáhnout setrváním materiálu po dobu řádově sekund až minut v argonovém, kyslíkovém, dusíkovém nebo vzduchovém plazmatu. Vytvoření povrchu s vyšší smáčivostí se vysvětluje dvěma modely. Prvním je "model připojení polárních skupin", který zdůrazňuje vliv vytvoření kovalentních chemických vazeb mezi atomy na upravovaném povrchu materiálu a atomárním kyslíkem nebo jinými polárními molekulárními fragmenty (např. -OH, CO) pocházejících z plazmatu. Druhým je

"model rotace polárních skupin", použitelný u polymerních materiálů, které již obsahují polární skupiny. Tento model předpokládá rotaci molekul na povrchu upravovaného materiálu zejména vlivem elektrických polí tak, že dojde k naorientování nepolární částí směrem do objemové fáze a polární částí na povrch, kde mohou pomocí vodíkových můstků interagovat s molekulami vody [54].

5.3.4. Komplexnost použití plazmatu

Povrchové vlastnosti kovových nebo polymerních výrobků pocházejících přímo z výroby (vstřikování, vytlačování, lisování, vyfukování,...) často nejsou vhodné pro biomedicínské aplikace, protože nesplňují podmínky biokompatibility. Proto je nutná úprava jejich povrchu. Od 80. let 20. století se k tomuto účelu využívá i plazma [103]. Do spektra úprav, o které se jedná, patří aktivace, kdy účelem změny chemického složení povrchu je zejména ovlivnění smáčivosti, dále plazmaticky iniciované roubování. Další neméně důležitou úpravou je plazmatická depozice, u které se jedná o nanášení vrstev přímo plazmatem. Ve většině případů je jen několik molekulárních monovrstev dostačujících a zároveň rozhodujících. Bez ohledu na budící frekvenci generátoru plazmatu (kHz až GHz) a tlaku (nízkotlaké, středotlaké plazma, plazma při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku) lze říci, že např. pro výrazné zlepšení smáčivosti se ukazuje jako nejúčinnější plazma kyslíkové nebo kyslík obsahující s dobou působení již v řádech desítek sekund [54]. Efektivitu plazmatického leptání, čištění, depozice a ostatních procesů rozhodujícím způsobem ovlivňuje typ reaktoru, budící frekvence generátoru, frekvence a šíře pulzů v případě pulzního výboje [104], tlak, průtok a typ plynu, geometrie reaktoru [54]. V návaznosti na fundamentální parametry se závisle na vlastnostech plazmatu mění morfologie a drsnost povrchu, adheze, antistatické vlastnosti, aj. Antistatické vlastnosti jsou důležité např. pro obalovou techniku elektronických přístrojů, smáčivost, drsnost a adheze při potiskování barvami na bázi vody, lepení nebo pro předúpravu plniv (vláken, tkanin) kompozitů. Rostoucí velikost povrchově modifikovaných předmětů obecně znesnadňuje technickou proveditelnost úpravy ve vakuované komoře a využívá se spíše kontinuální úpravy plazmatem při atmosférickém tlaku. Všechny změny povrchu materiálu působením plazmatu však v čase podléhají změnám v důsledku reakcí povrchu s okolní atmosférou nebo difuzí atomů a molekul z objemové části upravovaného materiálu na jeho povrch. Tento jev se nazývá „stárnutí“ povrchové modifikace [54].

5.3.5. Úprava kovů pro medicínské účely

Jak již bylo obecně naznačeno, plazma se při úpravě rozličných (kovových, nekovových, kompozitních) biomateriálů používá k různým konkrétním účelům. Například z kovových biomateriálů lze uvést úspěšné snahy o inkorporaci kyslíkových, dusíkových [105] nebo uhlíkových [106] (z acetyleny) iontů do NiTi slitin pro použití v ortopedii, aby bylo docíleno menší míry uvolňování Ni ze slitiny do okolních tkání. Princip omezení uvolňování niklu spočívá ve vytvoření povrchové bariérové vrstvy obsahující vazby Ti-C, Ti-N nebo Ti-O. XPS profilová analýza ukázala, že až do hloubky 50 nm došlo na povrchu slitiny po úpravě v acetylenovém a dusíkovém plazmatu k poklesu koncentrace atomů niklu z 50 % na 8 %. Ionty se tedy

nedostávají příliš hluboko, proto je tato technika úpravy využitelná zejména u částí implantátů, které nejsou vystaveny oděru. Elektrochemický korozivní test podle ASTM G5-94 vykázal také výrazně vyšší odolnost slitiny s plazmaticky implantovaným uhlíkem, dusíkem nebo kyslíkem [105,106]. Implantace vápenatých iontů zase zvyšuje biokompatibilitu, protože po jejich interakci s tělními tekutinami dochází ke zvýšení drsnosti a tvorbě hydroxyapatitu podobného přirozenému tělnímu [107]. Uhlíkové vrstvy byly pro zvýšení biokompatibility upravovány v plazmatu vybuzeném ve směsi argonu a dusíku, kde se ukázalo signifikantní, v jakém poměru se zmíněné plyny používají [108]. Při tom bylo sledováno také množství příměsí obsažených v substrátu, např. když substrátem byl pyrolitický grafit nebo diamantu podobný uhlík (DLC) a příměsí dusík nebo fosfor. U fosforu se zvýšení biokompatibility, konkrétně hemokompatibility, vysvětluje částečným omezením interakce s některými bílkovinami přítomnými v krvi [109].

5.3.6. Hydrofilita vs. hydrofobita

Mezi již používané úpravy pro medicínské účely patří např. aktivace a zvýšení hydrofility polystyrenových kultivačních destiček pro uchycení a růst buněk, aktivace polyetylenových a teflonových katétrů pro navázání heparinu nebo jiných protisrážlivých látek, aktivace substrátů pro navázání specifických chemických sloučenin pro analytické účely [54]. Občas konkrétní aplikace vyžaduje vytvoření kompaktní dále upravitelné mezivrstvy, čehož se dá docílit například plazmatickou polymerací pomocí acetylenu v nosné směsi argonu a dusíku, jak bylo provedeno na křemíkovém substrátu. Technika je vhodná pro pokrývání složitějších tvarů, vzniklá vrstva je homogenní, hydrofobní, ale vhodná k další úpravě, pokud je zapotřebí hydrofilní povrch [110]. Stejně jako pro plazmatické leptání křemíku pro elektroniku [44] se i pro zvýšení hydrofobity používají uhlovodíky s vysokým obsahem fluorových atomů ve formě prekurzoru. Pro nanášení teflonu podobných vrstev se využívá ale také naprašování z teflonového terče, přičemž je jako u všech procesů v plazmatu potřeba správně zvolit vstupní parametry, aby v celkové bilanci reakčních kinetik místo depozice nedocházelo k leptání [111].

5.3.7. Úprava nanočástic

V poslední době získávají na popularitě filmy, vlákna a částice mající alespoň jeden z 3 rozměrů v řádech nanometrů. Například uhlíkové nanotrubičky nalézají uplatnění v různých oborech jako součást kompozitních materiálů. Aktivace jejich povrchu v argonovém, kyslíkovém, nebo plazmatu ze směsi plynů může napomoci adhezi a následnému zvýšení rázové houževnatosti výsledného kompozitu [112]. Dostaly se už i do oblasti biomateriálů. Tam se zvýšení biokompatibility napomáhá úpravou v plazmatu buzeném v amoniaku [113,114] nebo ve směsi argonu a amoniaku [115]. Za určitou dobu závislou na konkrétních procesních parametrech se ustálí nasycení povrchu skupinami obsahujícími dusík a konkrétně i aminoskupinami. Na základě změn chemického složení se ustaluje i změna makroskopických vlastností (smáčivosti). Degradaci nanotrubeček v plazmatu amoniaku lze sledovat pomocí optické emisní spektrometrie na vlnové délce 388 nm charakteristické pro C-N vazbu a identifikaci primárních aminů na povrchu pomocí analýzy produktu vzešlého

z Schiffovy reakce aldehydicke skupiny pentafluorobenzaldehydu s modifikovaným povrchem nanotrubiček [114].

5.3.8. Zlepšování biokompatibility

Pokusy s plazmatickou syntézou amoniaku z vodíku a dusíku naznačily, že by tuto směs bylo možno použít také k inkorporaci aminoskupin na povrch substrátu, přesto se ukázalo, že plazma s amoniakem jako procesním plynem je stále účinnější. Jako důkaz přítomnosti a množství aminoskupin na povrchu polyetylenového substrátu byla použita derivatizace 4-trifluoromethyl-benzaldehydem. Energie v průběhu modifikace byly měřeny Langmuirovými sondami a atomární složení povrchu pomocí XPS. Již po 5 s modifikace se v nízkotlakém mikrovlnném plazmatu vytvořilo velké množství aminoskupin na povrchu PE a maxima dosáhlo po 30 s modifikace [116]. Jiná studie o mikrovlnném čpavkovém plazmatu uvádí, že kromě fluorovaných polymerů byly přibližně stejně dobře modifikovatelné všechny ostatní zvolené druhy polymerů. Na površích se po optimalizaci parametrů vytvořilo do 5 % přídavných dusíkových funkčních skupin, z čehož okolo 2 % byly aminoskupiny. Za optimální dobu modifikace se ukázalo 40 s, po kterých nejvíce klesl kontaktní úhel smáčení a dále už neklesal. Byl zkoumán a zohledňován také vliv atmosférického vzduchu po vyjmutí vzorků z reaktoru a množství následně navázaného kyslíku, což se ukazuje jako nedílná součást procesu povrchové úpravy v plazmatu u vzorků, které nejsou celou dobu od úpravy po aplikaci v ochranné atmosféře bez přístupu vzduchu [117]. Obecně lze říci, že existence aminoskupin na povrchu substrátu může zvyšovat jeho biokompatibilitu. Na tuto komplexní vlastnost je kladen důraz zejména u nosných konstrukcí určených pro růst buněk tzv. „scaffoldů“. Na jejich přípravu lze použít jak syntetické, tak přírodní materiály. Scaffoldy na bázi celulózy [118] lze upravit v plazmatu pro zvýšení smáčivosti [119]. Dalším použitelným materiálem je kyselina polymléčná, na které už byly mnohými autory úspěšně zkoušeny úpravy v různých druzích plazmatu, zejména čpavkovém, za účelem zlepšení smáčivosti a potažmo uchycení a množení buněk, přičemž bylo nutno volit vstupní parametry tak, aby nedošlo k přílišné degradaci scaffoldu [120,121]. Totéž tvrzení se potvrdilo i u chitosanu, který byl již také úspěšně vystavován plazmatu za stejným účelem [122,123]. Podíl dusíkových skupin na povrchu při tom narostl ze 4,6 % na 9,9 % [124]. Pro farmaceutický průmysl byly také s úspěchem zkoušeny povrchové modifikace škrobových granulí za účelem jejich částečné bezodpadové dextrinizace [125].

5.3.9. Plazmatická aktivace pro následné modifikace

Plazma je také často používáno pro předúpravu povrchu pro imobilizaci molekul [93] nebo buněk. Samotná aktivace povrchu argonovým plazmatem o atmosférickém tlaku zvyšuje míru uchycení buněk na polyuretanu jako zástupci syntetických polymerů [126]. Po aktivaci povrchu lze zvolit ještě dodatečné úpravy podle toho, jaký konečný efekt požadujeme. Použití argonového plazmatu na kopolymer mléčné a glykolové kyseliny a následné navázání β -1,3/1,6 glukanu zvyšuje míru uchycení buněk o desítky procent a jejich růst o stovky procent [127]. Pokrytí povrchu substrátu

malým množstvím (5 %) imunoglobulinu G chrání povrch arteriovenózních cév před ukládáním krevních destiček. Naopak pokrytí fibrinogenem ukládání podporuje [5].

5.3.10. Plazmaticky iniciované vzorkování

Poměrně novým způsobem využití plazmatu v biotechnologiích je plazmatem iniciované vzorkování, kdy po nanesení krycí masky je například kyslíkem aktivován povrch substrátu v určitém požadovaném vzoru, maska je odstraněna a pak je možno nanést specifické molekuly či dokonce mikroorganismy, které se orientují podle zvoleného vzoru, což lze využít například v toxikologické nebo mikrobiologické analýze či v tkáňovém inženýrství [128]. Už i v biotechnologiích byla dosažena přesnost vzorkování v rozměrech řádu nanometrů [129].

5.3.11. Nejdůležitější výhody a nevýhody použití plazmatu

Povrchová úprava prováděná pomocí plazmatu je komplexní proces, který lze pozitivně ovlivnit širokou škálou vstupních parametrů. Při úpravách všech polymerních materiálů je například potřeba brát v potaz i skutečnost, že plazma leptá amorfní část polymeru snadněji než krystalickou [130] a po modifikaci dochází v čase k relaxaci molekul na povrchu a takzvanému „stárnutí“ povrchové úpravy, jak bylo demonstrováno např. na vnitřním povrchu teflonových cévních náhrad [131]. Právě tato změna v čase se dá považovat za negativum. Změna se urychluje zvláště v případě, že je po vyjmutí z plazmatu materiál vystaven působení okolní atmosféry. Přesto převládají pozitiva, mezi která lze řadit rychlost, efektivitu a energetickou nenáročnost.

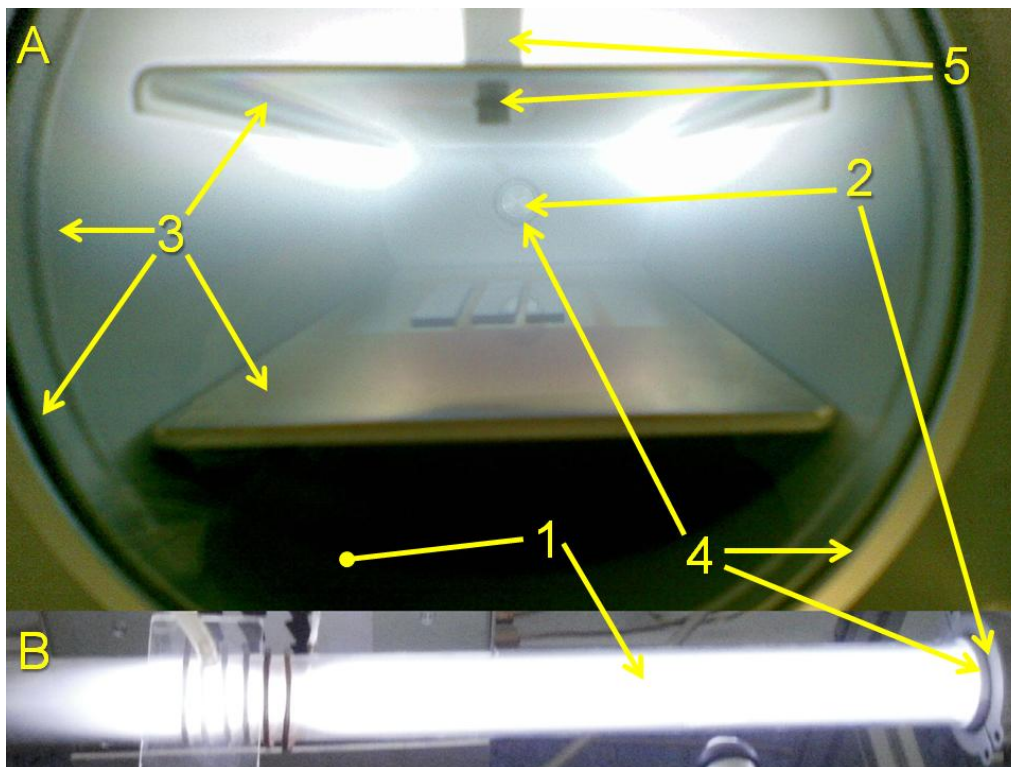
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6. A – PRACOVNÍ HISTORIE KOMORY PLAZMOVÉHO REAKTORU A POVRCHŮ UPRAVOVANÝCH MATERIÁLŮ

Jak již bylo řečeno, pro styk s živou tkání je potřeba u materiálů zachovat podmínku biokompatibility. Úprava povrchu má ovlivnit jeho vlastnosti požadovaným způsobem, tedy zachovat stejnou biokompatibilitu na delší časový interval, nebo ji zlepšit. Toho lze u plazmatických úprav dosáhnout tehdy, pokud je dodržen optimalizovaný postup. U jednoúčelových reaktorů pracujících při stejném tlaku, teplotě, se stejnými materiály a procesními plyny dojde po ustálení vnitřních podmínek a poté je možné dodržet stejné procesní parametry a dosahovat stejné povrchové úpravy. Avšak v případě víceúčelových komerčních i nekomerčních reaktorů je základním problémem pracovní historie všech jeho částí, které jsou v přímém kontaktu s plazmatem. Dochází zde k chemickým reakcím na jejich površích, v případě plazmatického leptání dochází k uvolňování částic z reaktoru a ty mohou znečistit upravovaný povrch, v případě depozice na modifikovaný materiál, dochází i k depozici na ostatních místech komory reaktoru, mění se např. jejich permitivita a tím je ovlivněn tvar a intenzita elektrického pole v plazmatu. Zpravidla dochází k oběma jevům současně, kinetiky jednotlivých chemických reakcí pak v lokálních částech prostoru reaktoru rozhodují o tom, který jev převažuje. Žádoucí je ustálený stav. Experimentální část A se zaměřuje na identifikaci míst možné kontaminace, ovlivněním povrchové úpravy předchozím použitím reaktoru a identifikací nežádoucí kontaminace způsobené uvolňujícími se aditivami obsaženými v samotném upravovaném materiálu. Konkrétně se jedná o kontaminaci PET a PB-1 fluorem po použití oktafluorocyklobutanu a aditiva používaná jako stabilizátory v PS a PC.

6.1. Čistota komory reaktoru

Úprava povrchů materiálů tedy vyžaduje sledování určitých částí komory reaktoru, které jsou v kontaktu s plazmatem. Experimentálně byly v této práci využity reaktory s kapacitně vázaným plazmatem, kde jsou uvnitř přítomny i kovové elektrody a jejich příchytné části, a indukčně vázaným plazmatem s cívkou vně komory. Oba typy mají svá pozitiva i negativa. Pro konkrétní aplikaci je nutné volit správné materiály pro skleněné části komory, příruby a potrubí, části elektrod, stěny komory a uzávěru, těsnění, šroubení a distanční izolátory (obr. 7). Výměna nebo čištění (mechanické, chemické, plazmatické) těchto částí se pak stává nezbytnou součástí postupu plazmatických úprav povrchů materiálů.



Obr. 7 – Mezifázová rozhraní komora-plazma (A – kapacitně vázané plazma, B – indukčně vázané plazma; 1 – skleněné části komory, 2 – vnitřní plochy přírub a potrubí, 3 – kovové části elektrod, stěn komory a uzávěru, 4 – těsnění, 5 – ostatní: šroubení, distanční izolátory, ...)

6.1.1. Ovlivnění procesu předchozím cyklem – rezidua fluoru na PET a PB-1 deskách

Materiál a metody

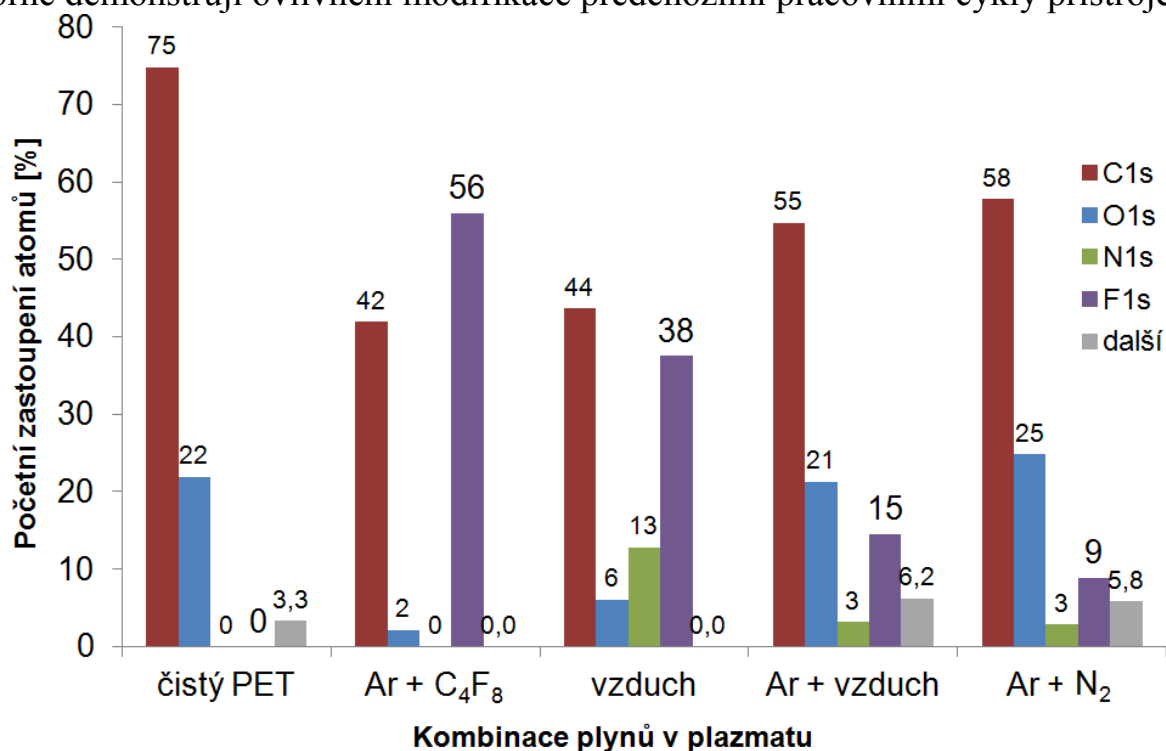
Desky z termoplastického polyesteru pod obchodním názvem AXPET® (Bayer AG) o tloušťce 1 mm byly nařezány na obdélníkové vzorky o rozměrech 10 × 80 mm a očištěny oplachováním v ethanolu a destilované vodě, usušeny v laboratorní sušárně. Stejný postup byl uplatněn i u vzorků z polybutenu-1. Povrchová modifikace probíhala 60 s v plazmovém reaktoru Diener Femto UHP s kapacitně vázaným plazmatem a pracovní frekvenci 13,56 MHz. Impedance je regulována manuálně pomocí integrovaného ladícího obvodu. Válcová komora reaktoru vyrobená z nerezové oceli o průměru 10 mm a délce 280 mm obsahuje buzenou hliníkovou elektrodu o rozměrech 230 × 80 × 1 mm a vyjímatelnou hliníkovou elektrodu o rozměrech 255 × 90 × 3,5 mm, která je v přímém vodivém kontaktu s uzemněnou komorou. Průzor reaktoru je vyměnitelný, k dispozici jsou průzory z borosilikátového nebo křemenného skla. Rotační olejová vývěva zajišťuje požadovaný podtlak v komoře reaktoru. V reaktoru byl k experimentům použit tlak 30 Pa. Maximální možný průtok procesního plynu je limitován na 45 sccm jehlovým ventilem, přičemž ke směšování více plynů se připojuje externí směšovač. Procesní čas se reguluje analogovým časovačem obsahujícím automatický vypínač. Při experimentech byl

použit průtok plynu 5 sccm, přičemž u směsí plynu se jednalo o celkový průtok a dvojice plynů byla na externím směšovači v poměru 1:1.

Vzorky byly analyzovány rentgenovým fotoelektronovým spektroskopem TFA (Physical Electronics). Bod o průměru 400 μm byl ozářen monochromatickým $\text{Al K}_{\alpha 1,2}$ zářením s energií 1486,6 eV pod úhlem 45° k normále na rovinu povrchu vzorku. Pro přehledová spektra byla použita průchozí energie 187,85 eV s krokem 0,4 eV, pro spektrum C1s s vysokým rozlišením průchozí energie 11,75 eV s krokem 0,05 eV. Základní referencí pro spektra neobsahující fluor byla hodnota 284,8 eV pro vazbu uhlíkových atomů v C1s píku, pro spektra obsahující fluor pak hodnota 291,8 eV příslušející CF_2 . Náboj na povrchu byl neutralizován elektronovým dělem. Zastoupení atomů a chemických vazeb bylo určeno pomocí MultiPak 7.3.1. software (Physical Electronics).

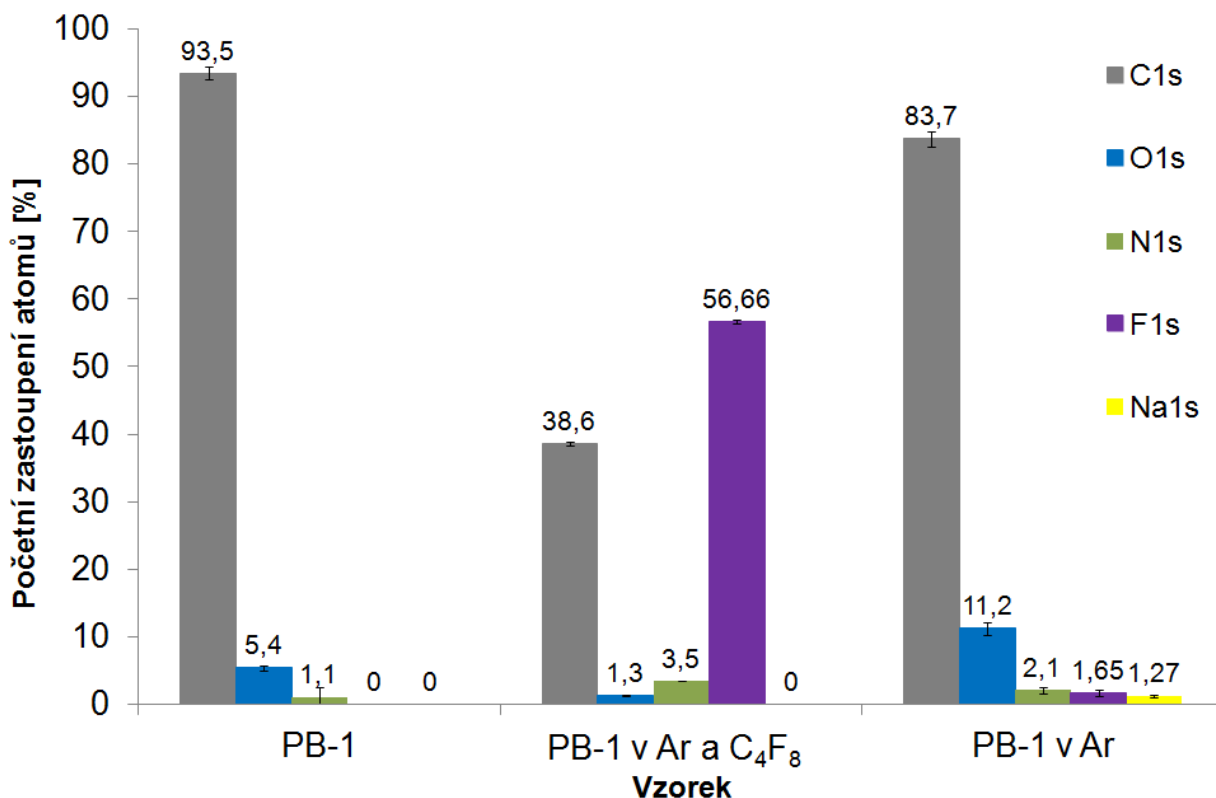
Výsledky a diskuze

Úprava v nízkotlakém zařízení je diskontinuální proces, protože časový sled úkonů je složen z manipulace s modifikovanými materiály, uzavřením a evakuací pracovního prostoru, regulací a ustálením procesních parametrů, samotného procesu modifikace, následné vyrovnání tlaku s okolím, otevřením pracovního prostoru a případnou přípravou na další pracovní cyklus. U použitého zařízení lze pro manipulaci započítat 30 s, evakuaci 2 minuty, regulaci vstupních parametrů 1 minutu, ustálení parametrů 1 minutu, pak doba pro samotnou úpravu a 30 s na opětovný nárůst tlaku a otevření komory reaktoru. Cyklus pak trvá 5 minut plus doba samotné úpravy, která v tomto konkrétním případě činila 1 minutu, celkem tedy 6 minut. Následující výsledky názorně demonstrují ovlivnění modifikace předchozími pracovními cykly přístroje.



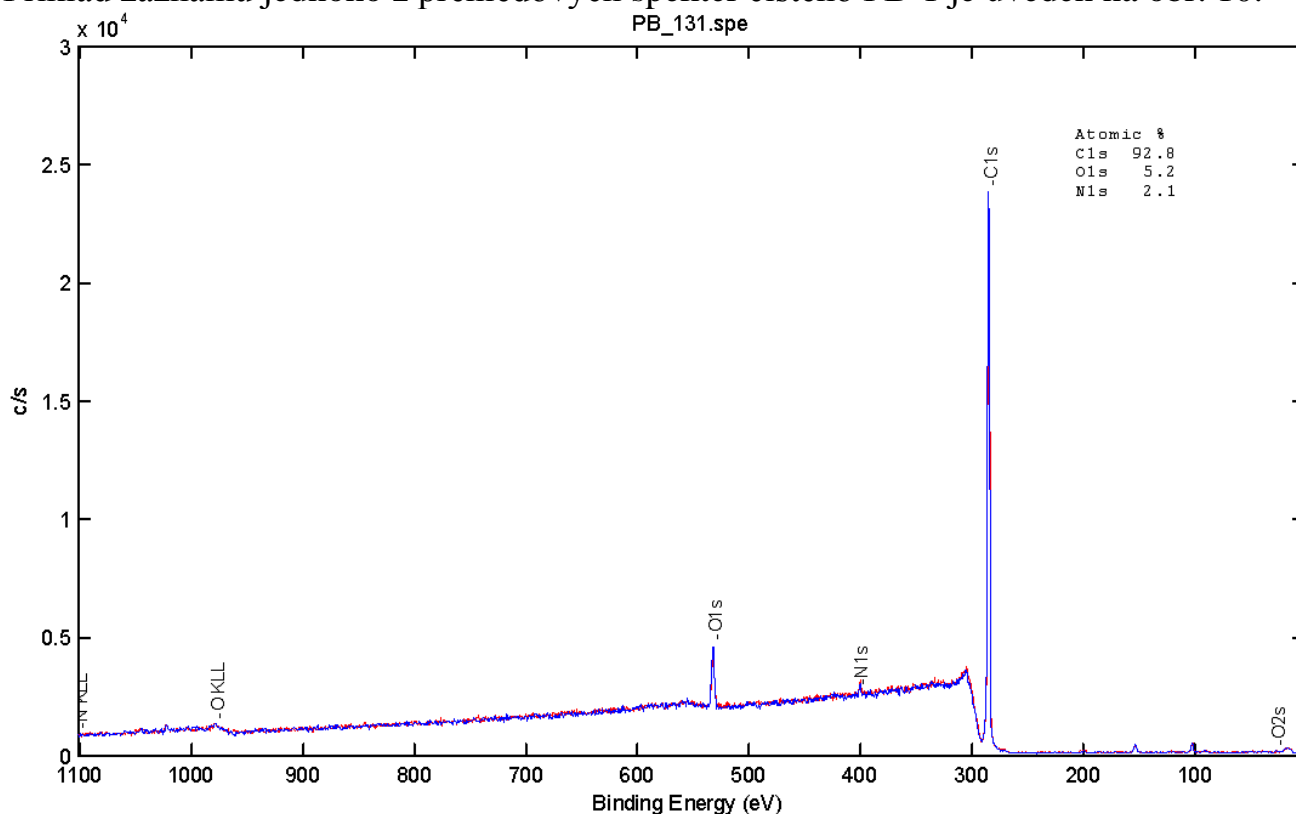
Obr. 8 – XPS měření - procentuální zastoupení prvků na povrchu PET

Při výše zmíněné posloupnosti úkonů byl v prvním pracovním cyklu upraven povrch PET v plazmatu směsi argonu a oktafluorocyklobutanu. Bezprostředně poté následovaly další cykly s jinými kombinacemi plynů bez čištění komory reaktoru. Jednalo se o plazma ve vzduchu (atmosférický vzduch přítomný v laboratoři), směsi vzduch-argon a směs argon s dusíkem. Procentuální zastoupení atomů prvků na površích takto modifikovaných vzorků (obr. 8) zřetelně ukazuje, jak pracovní historie komory ovlivňuje jednotlivé experimenty. Při sledování trendu obsahu fluoru na povrchu PET sledujeme postupné ubývání kontaminace při dalších pracovních cyklech reaktoru, při nichž bylo do procesu zapojeno 60 s plazma, a 5 minut zabraly manipulační úkony. Přestože ovlivňuje dekontaminaci také atmosférický vzduch, který se do komory napouští při opětovném vyrovnávání tlaku s okolím, rozhodující vliv mají reaktivní částice ve výboji. Obdobný efekt nastává u jakéhokoliv polymeru, který se vystaví plazmatu plynů v posloupnosti začínající plynem s obsahem fluoru, jako je vidět na případě PB-1 (obr. 9). Pokud je procesním plynem C_4F_8 , vysoká elektronegativita fluoru a pevnost vazby C-F zabraňuje v navázání ostatním plynům jak po vyjmutí materiálu z komory reaktoru do prostředí atmosférického vzduchu, proto povrch PET obsahoval pouze 2 % kyslíku, téměř žádný dusík (obr. 8) a povrch PB-1 pouze 1,3 % kyslíku v době XPS analýzy. Avšak na povrchu PB-1 nedošlo k zamezení navázání dusíku, jehož bylo na povrchu 3,5 % (obr. 9). Úprava v ostatních plynech a jejich kombinacích způsobuje navázání plynů nejen přímo v komoře reaktoru, ale také vytvoření radikálů na povrchu materiálu a následnou reakci s plyny a parami (např. vzdušná vlhkost) po vyjmutí z komory. Vzdušná vlhkost hraje významnou roli také při použití atmosférického vzduchu jako procesního plynu.



Obr. 9 – Procentuální zastoupení prvků na povrchu PB-1

Příklad záznamu jednoho z přehledových spekter čistého PB-1 je uveden na obr. 10.



Obr. 10 – Procentuální zastoupení prvků na povrchu neupraveného PB-1 – příkladový snímek záznamu software MultiPak

Postupný nárůst obsahu uhlíku a kyslíku a pokles obsahu fluoru s každým dalším pracovním cyklem (obr. 8 a obr. 9) byl poté využit k načasování plazmatického čištění plazmatem vzduchu nebo směsí argonu a kyslíku. Tím v komoře reaktoru vznikají naopak rezidua kyslíkatých a dusíkatých skupin, které jsou na závadu v povrchové úpravě kovů nebo polovodičů, ale v případě úpravy biomateriálů za účelem zvyšování biokompatibility neznamenaají překážku.

6.1.2. Uvolňující se aditiva a jejich identifikace pomocí OES

Po eliminaci vlivu kontaminace komory reaktoru a při osvědčené čistotě procesních plynů zbývá jako zdroj kontaminace samotný upravovaný vzorek. Z něj se mohou uvolňovat v případě polymerů např. nezreagované monomery, absorbované plyny nebo aditiva. Uvolňování těchto látek lze indikovat pomocí optické emisní spektrometrie. V tomto případě byla snímána spektra kyslíkového a argonového plazmatu v době, kdy byly vloženy polystyrenové nebo polykarbonátové vzorky.

Materiál a metody

Polystyrenová vložka o tloušťce 0,8 mm tvarově tvořila část pláště válce o hloubce 260 mm, poloměru 50 mm a úhlu 150°. Polykarbonátová vložka byla o 5 mm kratší a měla tloušťku 2 mm. Do tohoto tvaru byly PS (GPPS, Spur, s.r.o.) vložky přizpůsobeny při 110 °C a PC (Macrolon, Bayer) při 140 °C na vyhřívané hliníkové válcové formě. Z každého materiálu byly připraveny dvě vložky. Tyto polymerní vložky byly střídavě vloženy do horní části komory reaktoru Diener Femto 13,56 MHz

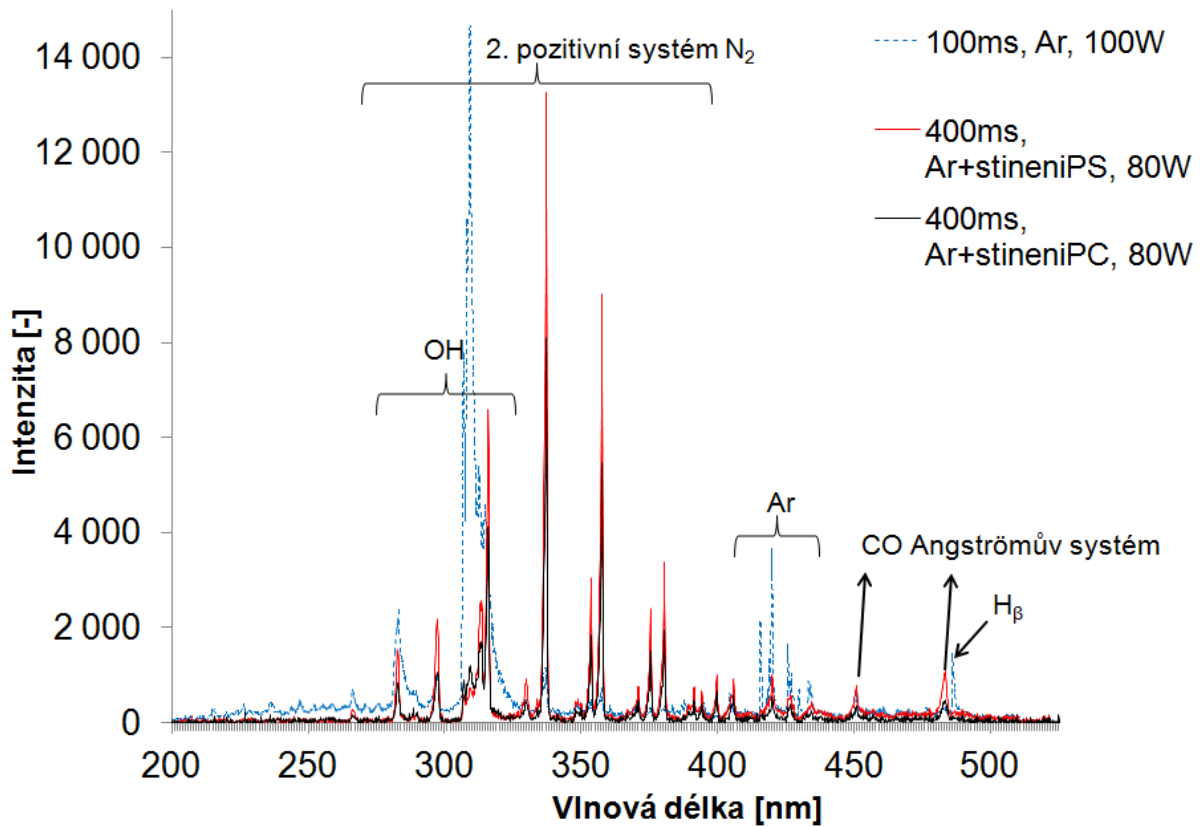
(specifikace viz kapitola 6.1.1.) a připevněny mezi plášť komory a horní elektrodu. Borosilikátový průzor byl odejmut a vyměněn za poklop z křemenného skla kvůli propustnosti při nižších vlnových délkách. Měření emisních spekter probíhalo pomocí třídetektorového spektrometru Jaz Combo (Ocean Optics) umožňující snímání v rozsahu 200–1100 nm a rozlišením pod 0,5 nm (1. detektor 195,21–526,16 nm, 2. detektor 512,97–846,72 nm, 3. detektor 838,39–1100,09 nm). Každé spektrum bylo průměrováno z pěti skenů. Vstupní štěrbina má šířku 10 μm , 16 bitový A-D převodník zajišťuje digitalizaci dat s dostatečným rozlišením a k přenosu emitovaného záření byla použita tři optická vlákna s průměrem 600 μm . Optická vlákna byla zafixována ve směru kolmo k průzoru z křemenného skla 18 mm nad dolní elektrodu respektive 24 mm od horní elektrody. Poté byl každý polymerní díl v reaktoru vystaven pětiminutovému působení kyslíkového nebo argonového plazmatu při průtoku procesního plynu 5 sccm při tlaku 30 Pa. Byl použit argon o čistotě 4.6 (SIAD) a kyslík o čistotě 5.0 (SIAD). Následují údaje hodnoty výkonu generátoru a integračních časů jednotlivých detektorů optického emisního spektrometru (tab. 2).

Tab. 2 – Nastavení reaktoru a optického emisního spektrometru

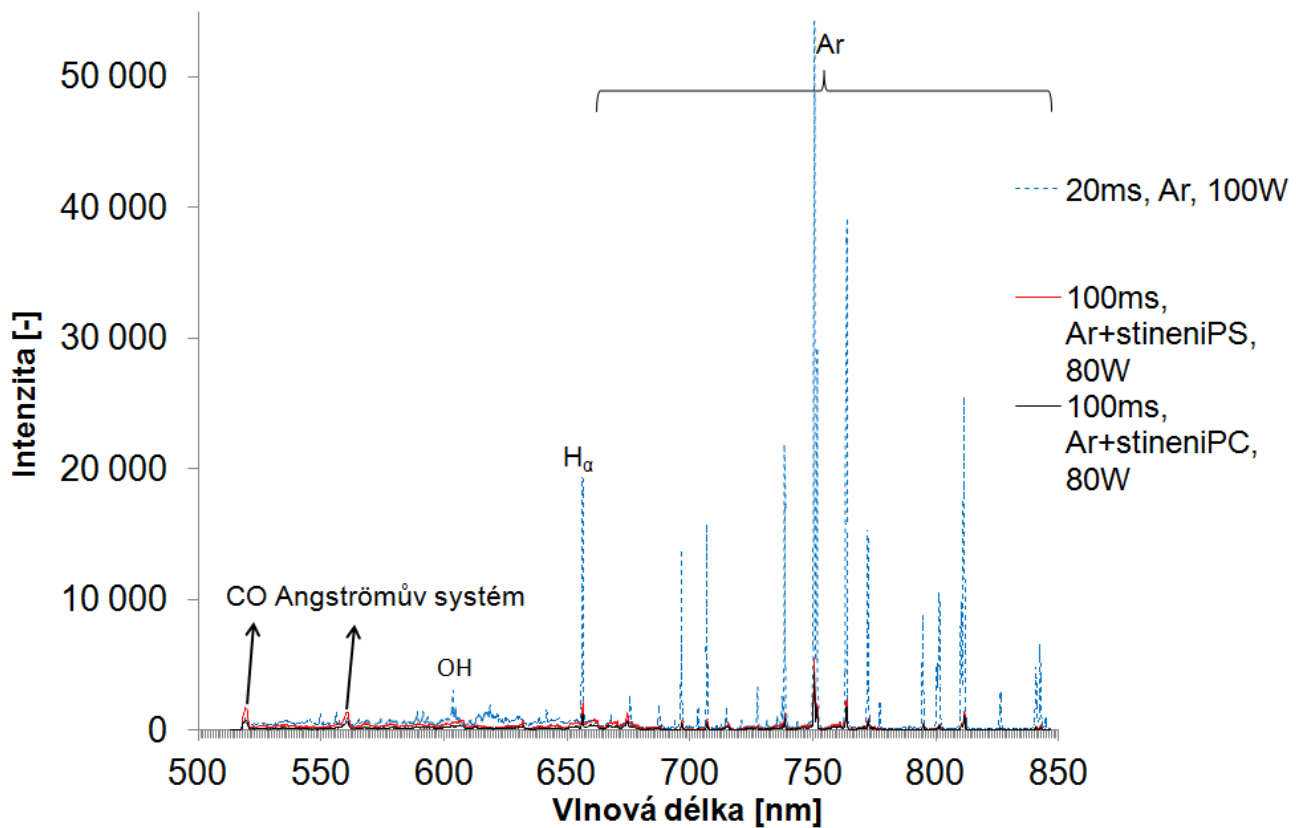
Spektrum	Int.čas 1. detektoru	Int.čas 2. detektoru	Int.čas 3. detektoru	Výkon	Odražený výkon	Nastavení vyrovnávacího kondenzátoru
	[ms]			[W]	[%]	[%]
Ar	100	100	100	100	18	8,5
Ar s PS	400	100	200	80	8	8,5
Ar s PC	400	100	200	80	8	8,5
O ₂	200	200	200	100	10	19,5
O ₂ s PS	400	100	200	80	2	19,5
O ₂ s PC	400	100	200	80	8	19,5

Výsledky a diskuze

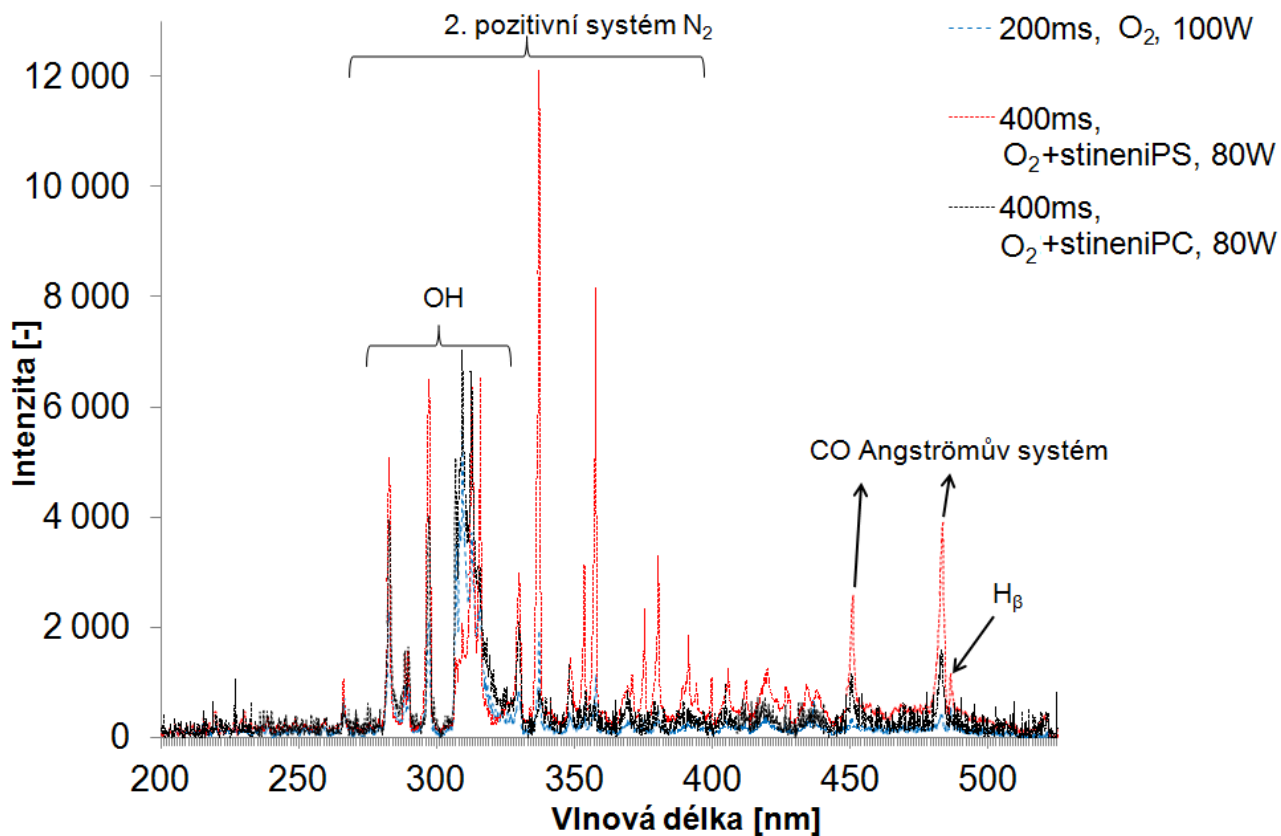
Následující spektra (obr. 11 až 14) reprezentují identifikaci kontaminace plazmatu reaktorovou komorou i samotným vloženým vzorkem. Na emisních spektrech plazmatu s použitím argonu jako procesního plynu (obr. 11 a obr. 12) pořízených prvním a druhým detektorem ve 4. minutě působení plazmatu byly identifikovány pásy argonu v oblasti mezi 400–450 nm a od 680 nm dále [132]. Při absenci polymerních vložek lze vysvětlit výskyt OH pásu s maximem na 309 nm [132] a linií H _{α} (656,3 nm) a H _{β} (486,1 nm) [116,133] jako kontaminaci komory vlhkostí nebo látkou obsahující hydroxylové funkční skupiny. Po aplikování polymerních vložek se projevil pás CO Angströмова systému mezi 450–570 nm [134,135] a 2. pozitivní systém dusíku s nejvýraznějším píkem na 337,1 nm [116,133]. Při použití kyslíku jako procesního plynu (obr. 13 a obr. 14) lze snadno nalézt charakteristické píky kyslíku na 777 nm a 844 nm [132]. Polohy pásů CO, N₂, OH, linií H _{α} a H _{β} jsou obdobné jako v předchozím případě s argonem.



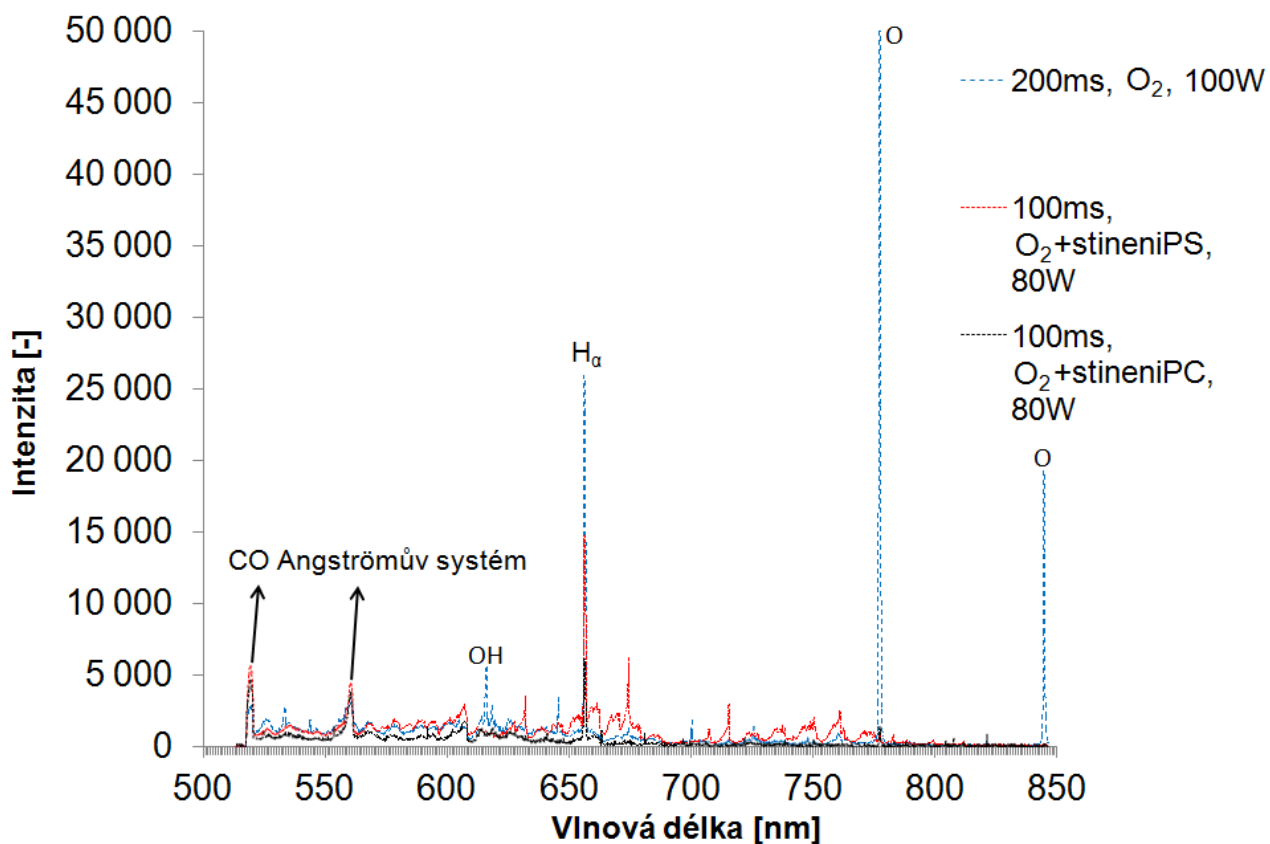
Obr. 11 – OES spektrum Ar plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC – 1. detektor



Obr. 12 – OES spektrum Ar plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC – 2. detektor

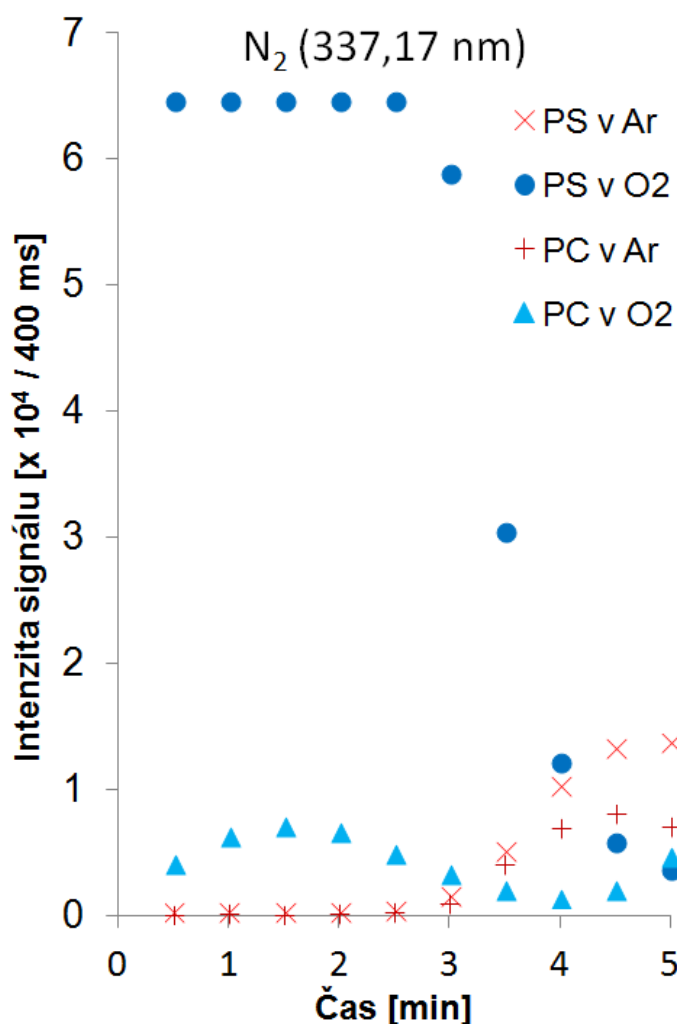


Obr. 13 – OES spektrum O₂ plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC – 1. detektor



Obr. 14 – OES spektrum O₂ plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC – 2. detektor

Avšak zřetelné pásy dusíku v případech, kdy jsou uvnitř komory reaktoru připevněny polymerní vložky, lze předpokládat pouze po krátkém časovém intervalu jako vliv zbytku dusíku po manipulaci a uzavírání komory. Vysvětlením by mohlo být uvolňování a degradace stabilizátorů z povrchů obou materiálů. Když byl použit argon jako procesní plyn, tak z PC i PS se po 2,5 minutách začala aditiva uvolňovat a došlo k rapidnímu nárůstu intenzit pásů dusíku. V případě použití kyslíku nabývala intenzita pásů dusíku u polystyrenu již od počátku vysokých hodnot a pak se snižovala na své minimum ve sledovaném čase. U polykarbonátu intenzita emisních pásů dusíku kolísá. Zakolísání i ostatních křivek ve stejném čase naznačuje změny jak na povrchu materiálu tak náhlou kompletní změnu v plazmatu samotném. Dalo by se očekávat, že tvorba CO emisních pásů se při použití argonu jako procesního plynu projeví spíše u polykarbonátu, protože má kyslíkové funkční skupiny ve své struktuře na rozdíl od polystyrenu, což se však měřením nepotvrdilo. Při použití kyslíku jako procesního plynu je znatelně intenzivnější tvorba CO pásů u polystyrenu.



Obr. 15 – OES spektrum Ar a O₂ plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC

Složení plazmatu uvnitř komory reaktoru tedy výrazně ovlivňuje chemické složení vzorků a jejich případná aditiva, která se mohou uvolňovat v průběhu povrchové úpravy a opět také kontaminovat komoru reaktoru.

7. B - POVRCHOVÉ ÚPRAVY

7.1. Jedno- a vícevkrové úpravy povrchu

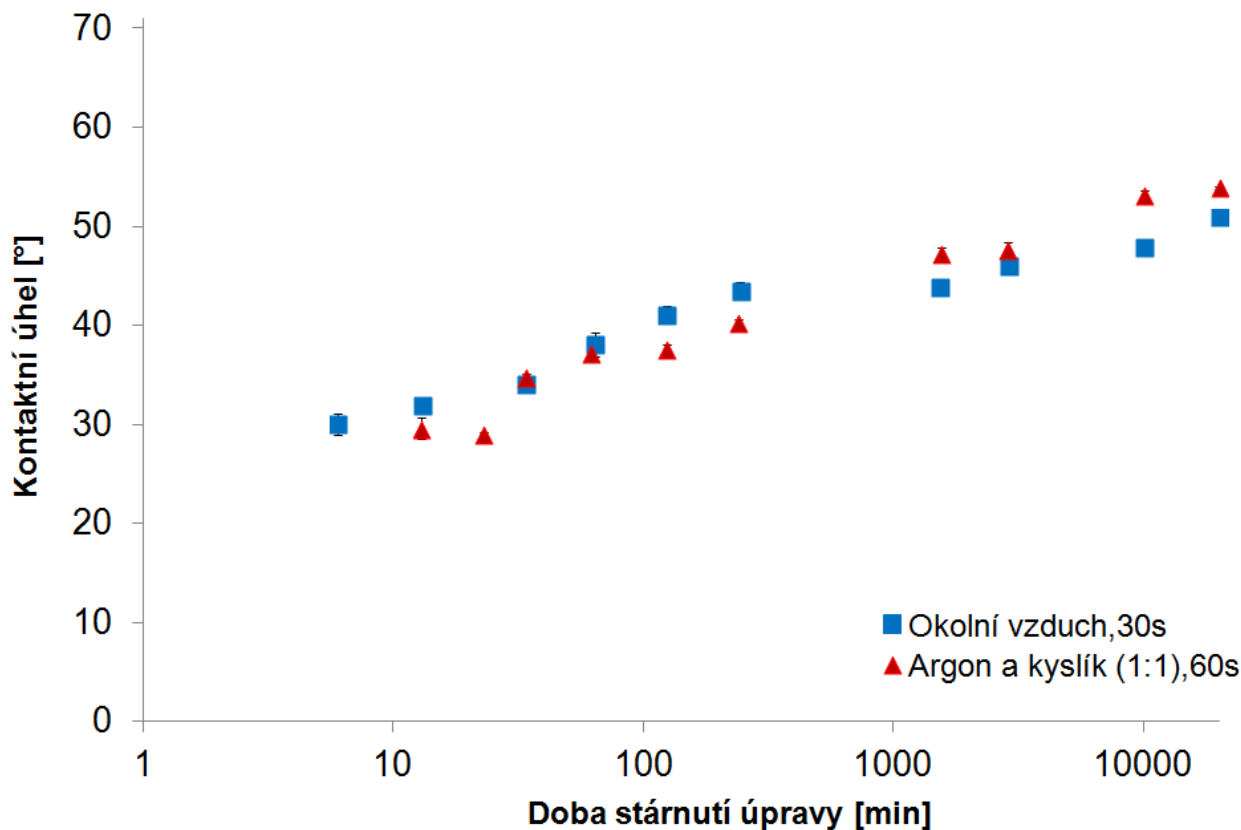
Pro povrchovou úpravu nízkoteplotním plazmatem za sníženého tlaku se používají dva hlavní přístupy. K úpravě dojde buď v jednom kroku přímo při vystavení povrchu materiálu plazmatu, nebo ve více krocích, kdy v prvním kroku dojde k tzv. aktivaci, při níž se na povrchu vytvoří reaktivní radikály, které pak tvoří chemickou vazbu s atomy či molekulami plynů, par nebo kapalin, kterým se následně materiál vystaví.

Materiál a metody

Povrch PET desek byl aktivován v reaktoru Diener Femto 13,56 MHz (stejný typ materiálu a reaktoru jako v kapitole 6.1.1.) jednou po dobu 30 s v plazmatu, kde jako procesní plyn byl použit okolní vzduch a podruhé po dobu 60 s v plazmatu, kde procesním plynem byla směs argonu o čistotě 4.6 (SIAD) a kyslíku o čistotě 5.0 (SIAD) v poměru 1:1. Pro měření kontaktních úhlů smáčení metodou sedící kapky byl použit laboratorní goniometr, deionizovaná typu I - ultračistá voda (měrný odpor 18,2 M Ω .cm při teplotě 25 °C), kapky o objemu 3 μ l, hodnoty kontaktních úhlů byly vyhodnoceny softwarově.

Výsledky a diskuze

Na obr. 16 je logaritmicky znázorněno 14denní stárnutí aktivace. Kontaktní úhel pro čistou neupravenou PET desku měl hodnotu 70,4 °. Aktivací v plazmatu klesl pod 30 ° a pak od okamžiku vyjmutí materiálu z reaktoru kontaktní úhel opět rostl, v řádu minut až hodin prudce, v řádu dnů až týdnů pozvolna.



Obr. 16 – Kontaktní úhly smáčení PET desek upravených plazmatem

V průběhu stárnutí úpravy je na obr. 16 vidět rozdíl v použití suchých plynů z tlakových lahví a okolního vzduchu obsahujícího vodu ve formě vzdušné vlhkosti. Při použití okolního vzduchu dojde v plazmatu na povrchu PET ke vzniku radikálů a zároveň k navázání kyslíkatých funkčních skupin pomocí chemických vazeb díky přispění vody obsažené ve vzduchu. Kontaktní úhel smáčení tedy z nejnižší hodnoty ihned narůstá. Při použití směsi argonu s kyslíkem došlo také k vytvoření radikálů na povrchu, vytvoření kyslíkatých skupin, ale stále je povrch dostatečně reaktivní a po vyjmutí z komory reaktoru má navíc tendenci vyrovnat se s okolím o určité vlhkosti tím, že ji na sebe adsorbuje, proto dochází k pozdějšímu nárůstu kontaktního úhlu smáčení.

7.2. Dvoukroková úprava – navazování allylaminu na aktivovaný povrch PET

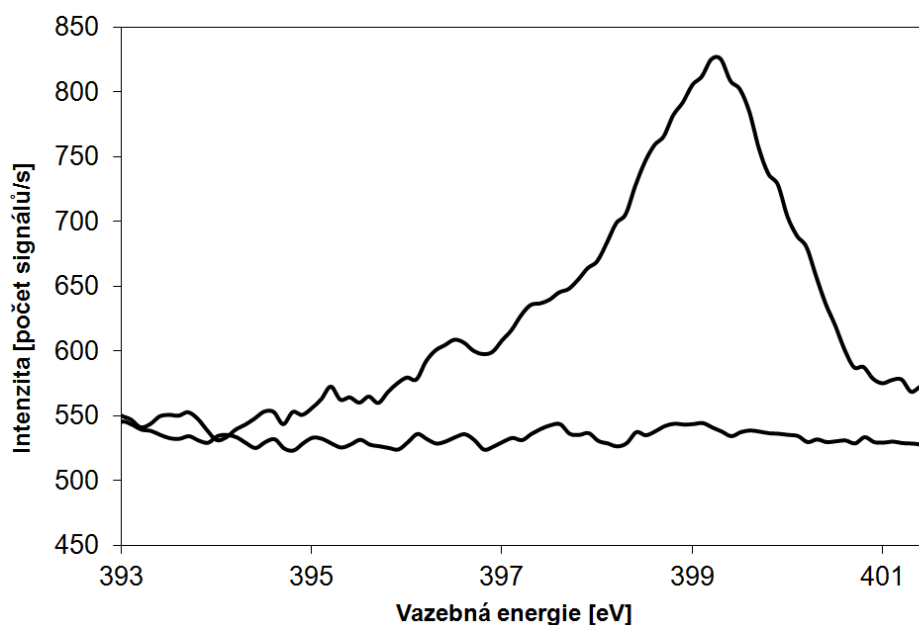
Výše zmíněnou reaktivitu povrchu pak lze využít při aktivaci a následné modifikaci v parách, jako v tomto případě, kdy byla PET vlákna vystavena působení argonového nebo dusíkového plazmatu a poté parám allylaminu za účelem navázání molekuly s aminoskupinou, což je jedna z klíčových funkčních skupin pro biokompatibilní materiály s následným využitím pro vázání aminokyselin, immobilizaci proteinů, apod.

Materiál a metody

PET vlákna byla povrchově modifikována v plazmovém reaktoru Diener Femto UHP s kapacitně vázaným plazmatem a pracovní frekvenci 40 kHz. Komora reaktoru a

průzor jsou vyrobené z borosilikátového skla, ostatní vnitřní části, které jsou ve styku s plazmatem, jsou vyrobeny z nerezové oceli. Budící elektrody tvaru válcových poloplášťů jsou umístěny vně skleněné cely. Jako procesní plyn byl použit argon (Linde Gas, čistota 3.1) nebo dusík (Linde Gas, 3.1). Poté byly vybrané vzorky po dobu 24 h vystaveny parám allylaminu (čistota 99,5%, Sigma Aldrich). Mezi úpravou v plazmatu a uzavření do nádoby s allylaminem byly vzorky vystaveny 1 minutu okolnímu vzduchu. Kontaktní úhel smáčení vláken byl stanoven Washburnovou metodou tenziometrem Tensiometer K12 (Krüss). Měření bylo prováděno v držáku vzorků dodaném firmou Krüss pro metodu Sorption. Ze zkoumaného materiálu byly vyseknuty kruhové vzorky o průměru cca 12 mm. Do držáku byly umístěny tři vzorky na sebe.

Pro stanovení kapilární konstanty byl použit n-heptan ($\eta = 0,409 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\rho = 684 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\gamma = 20,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), byla stanovena hodnota kapilární konstanty $c = (2,32 \pm 0,09) \times 10^{-5} \text{ cm}^5$. Pro stanovení kontaktních úhlů smáčení pak byla použita deionizovaná voda ($\eta = 1,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\rho = 998 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\gamma = 72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Spektra IR byla pořízena na přístroji Shimadzu FTIR-8201 pomocí ATR metody s ZnSe krystalem při rozlišení 4 cm^{-1} . XPS analýza byla provedena spektrometrem EA 125 DAR 400 (Omicron). Vzorky byly vystaveny monochromatickému Mg K_{α} záření s energií 1253,6 eV a konstantní průchozí energii 15 eV. Vazebnou energii N1s lze vidět na obr. 17. Morfologie čistých a upravených PET vláken byla pozorována skenovacím elektronovým mikroskopem VEGA/LMU (TESCAN).



Obr. 17 – XPS měření – Vazebná energie N1s na upraveném PES

Výsledky a diskuze

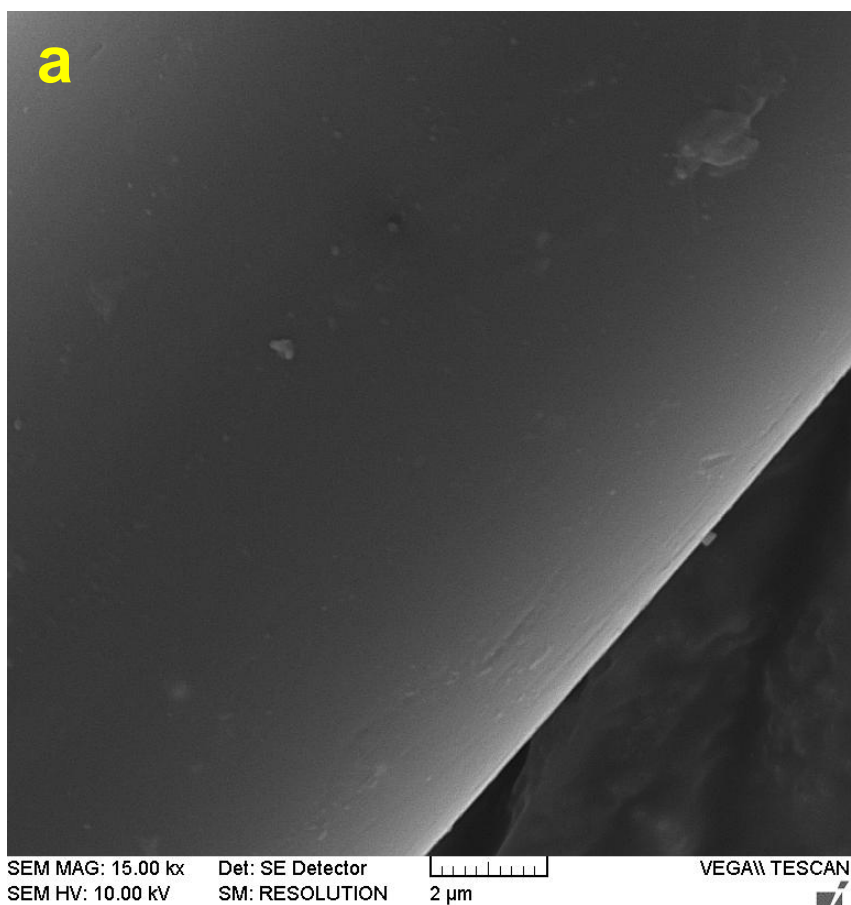
Kontaktní úhly smáčení pro deionizovanou vodu na různých vzorcích jsou shrnuty v tab. 3. Porovnáním kontaktních úhlů na neupravených vláknech s vlákny vystavenými plazmatu a těmi, která byla následně upravena v allylaminu, je zřejmé,

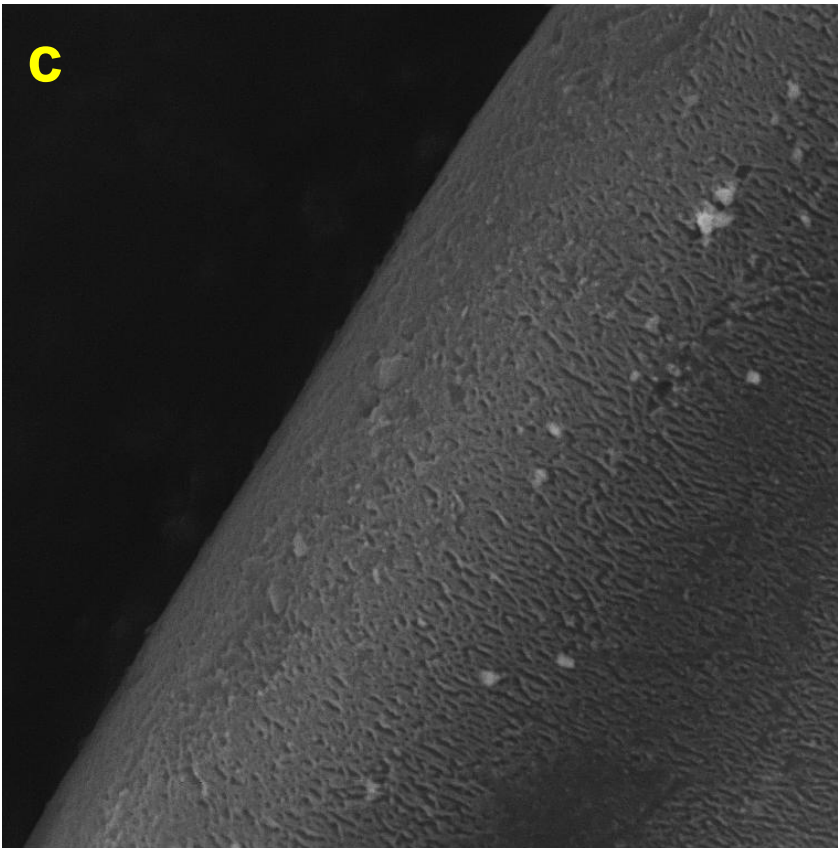
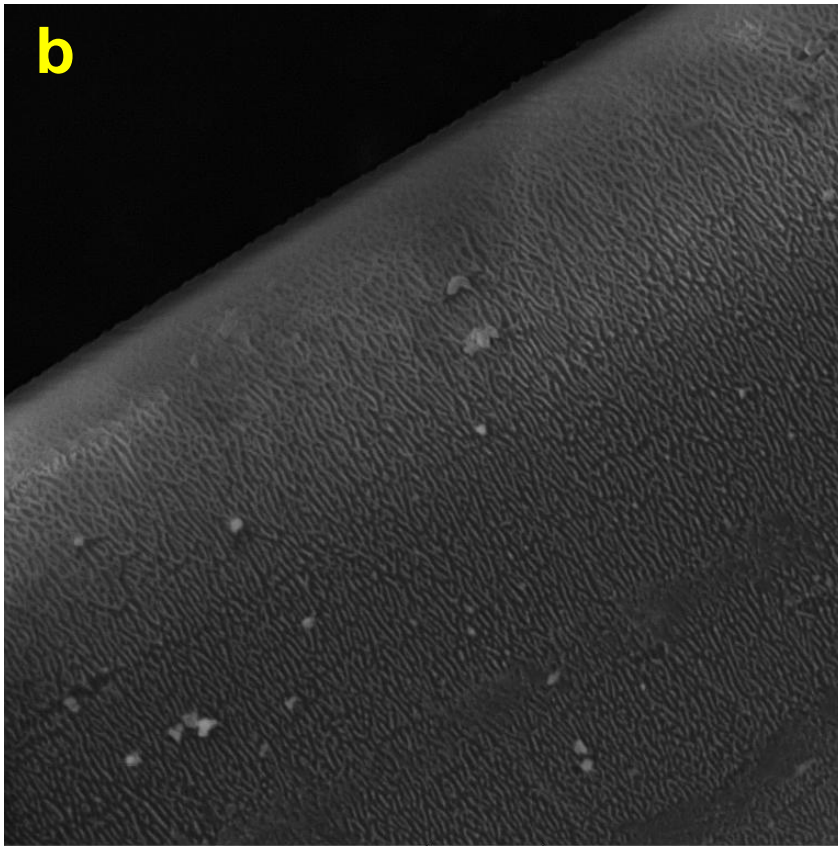
že výrazně rozdílné hodnoty vůči neupravenému PET se objevují až po úpravě v allylaminu.

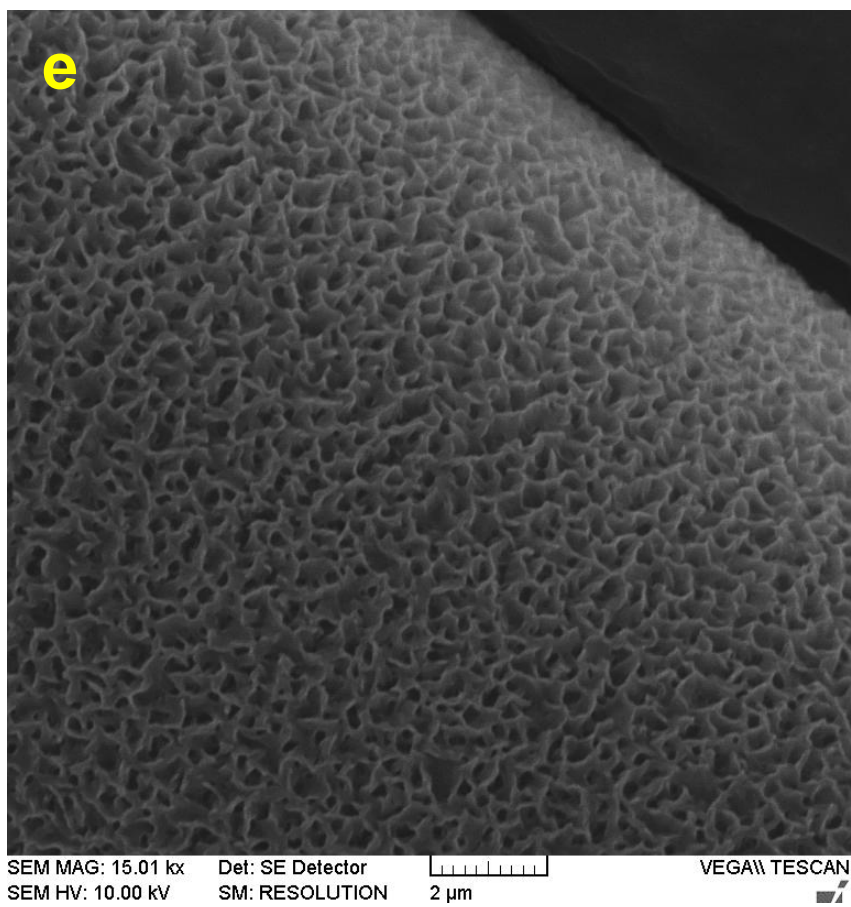
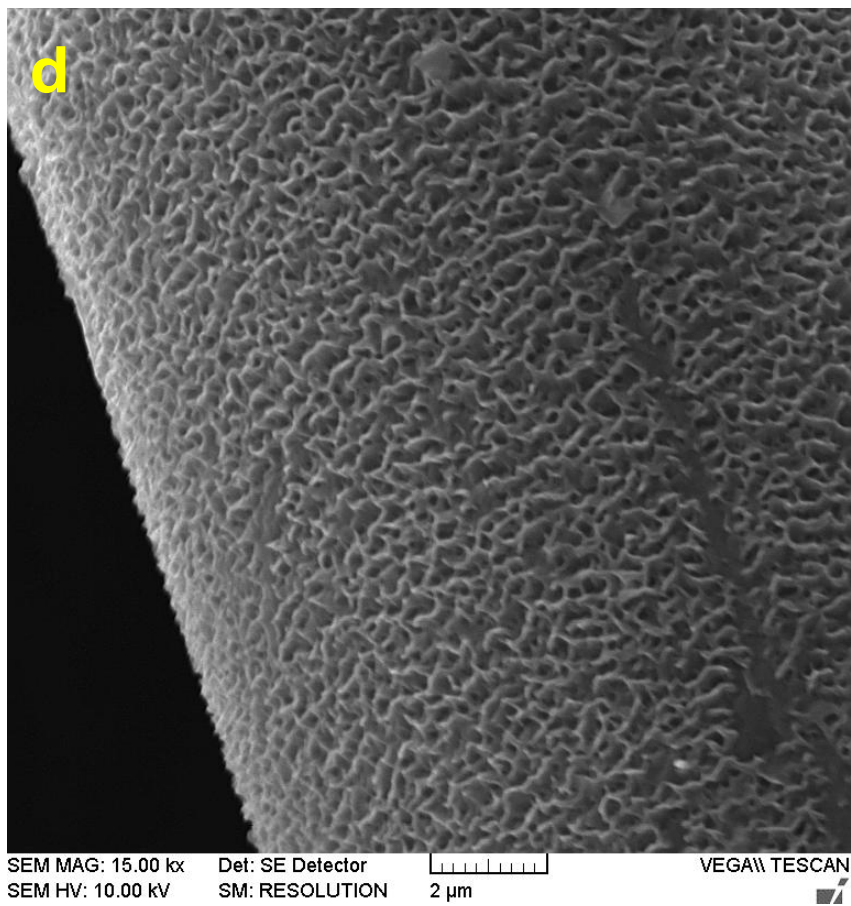
Tab. 3 – Kontaktní úhly smáčení upravených PES vláken

Vzorek	Čistý PES	PES v N ₂	PES v Ar	PES v Ar, allylamin	PES v N ₂ , allylamin
Kontaktní úhel [°]	66 ± 2	65 ± 3	66 ± 1	87 ± 1	85 ± 2

Také snímky z elektronového mikroskopu souhlasí (obr. 18a – e), ukazují výrazné změny právě na těchto vzorcích, kde je možné pozorovat výrazně zvrásněná struktura na povrchu, která také přispěla ke zvýšení kontaktního úhlu smáčení.







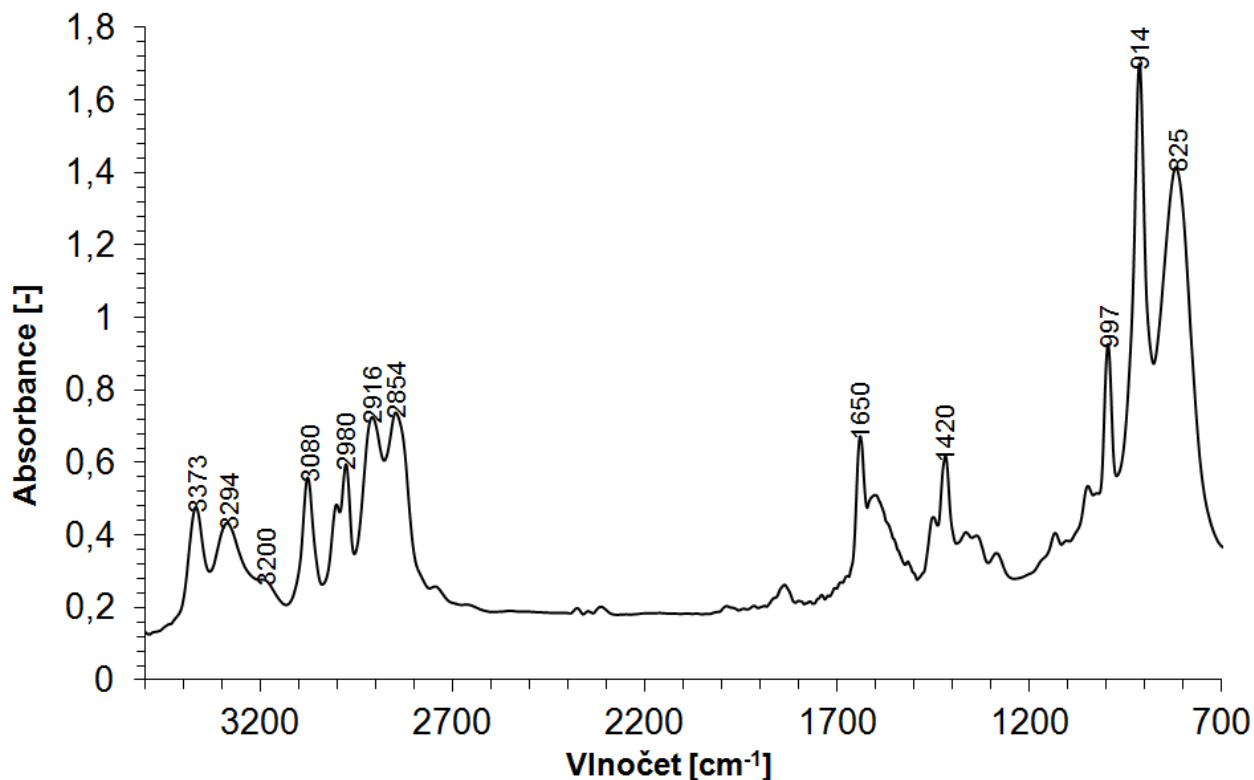
Obr. 18 – Snímky PES vláken ze SEM - a) čistý PET, b) PET v Ar, c) PET v N₂, d) PET v N₂, poté v allylaminu, e) PET v Ar, poté v allylaminu

Analýza povrchu pomocí XPS se tedy zaměřila na vzorky upravené v plazmatu a poté vystavené allylaminu, kde došlo k nárůstu obsahu dusíku v povrchu přibližně o 5 % (tab. 4). Použití dusíku a argonu jako procesních plynů pro předúpravu s sebou v těchto případech neslo odlišnost, která se projevila ve výsledném atomárním složení na povrchu vzorků. Při použití argonu došlo ve finále k nárůstu zastoupení kyslíku a výraznějšímu poklesu uhlíku na povrchu. Nasvědčovalo by to hypotéze, že po argonovém plazmatu došlo k navázání allylaminu spíše na uhlík z ethylenové části PET a po dusíkovém plazmatu spíše na kyslík z karbonylové skupiny, čemuž nasvědčuje porovnání píků C-O-C a C=O skupiny na ATR-FTIR měření. Dále mohlo ovlivnit rozdíl ve složení povrchu také výraznější navázání vzdušného kyslíku na vzorky při jednodominutové prodlevě mezi úpravou v plazmatu a allylaminu.

Tab. 4 – Procentuální složení povrchu upravených PES vláken

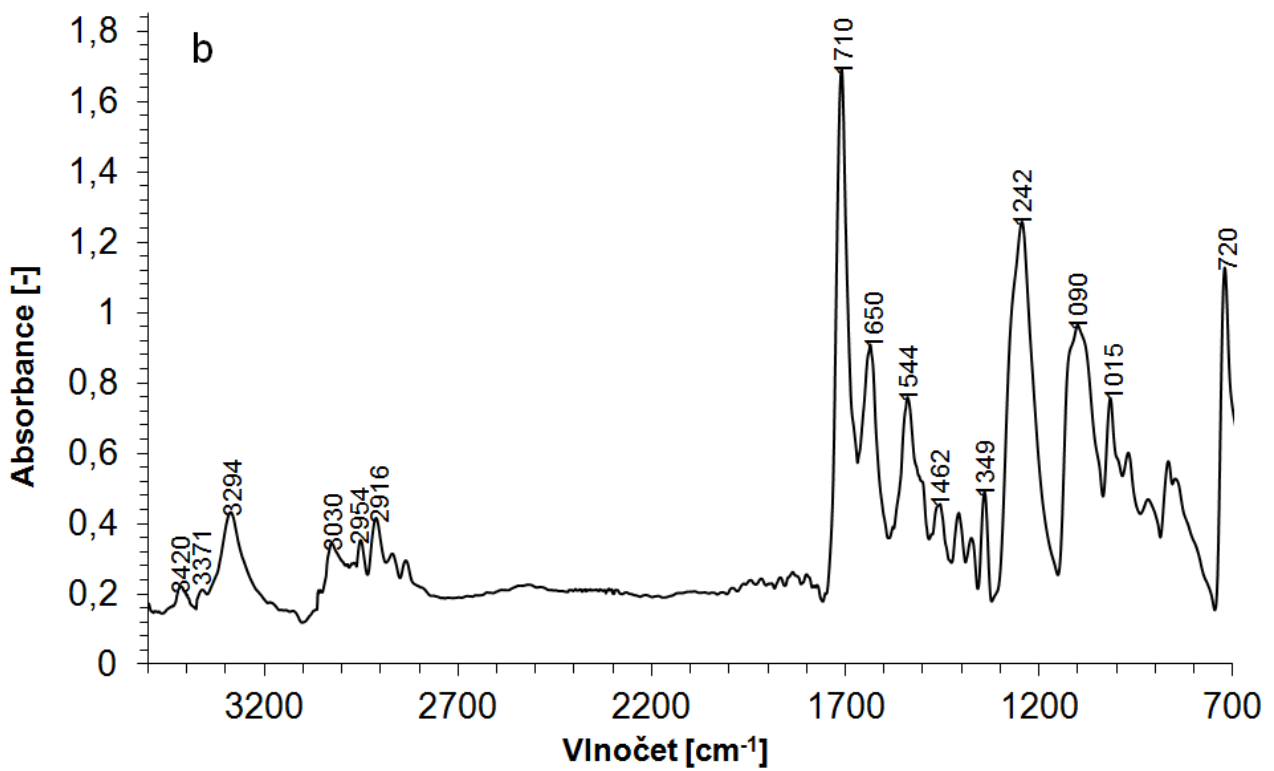
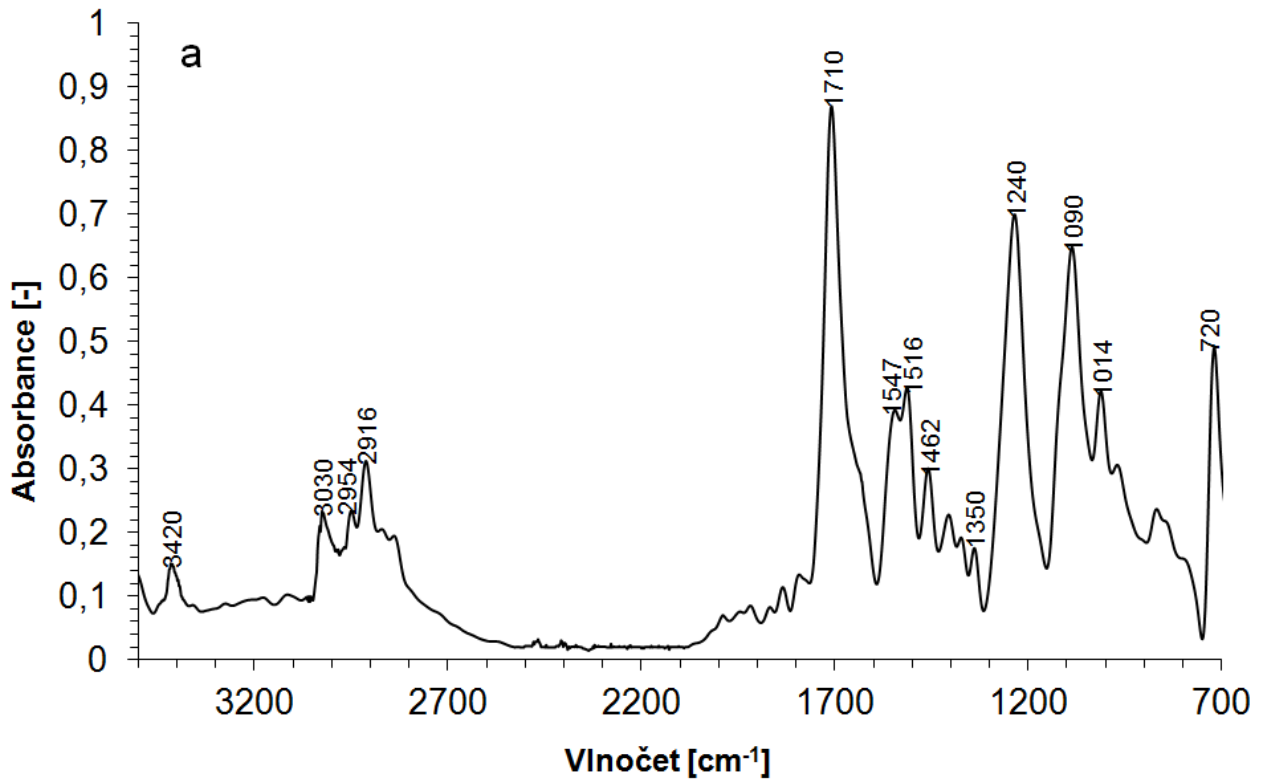
Vzorek	C1s	O1s	N1s
Čistý PES	85 ± 3	15,4 ± 0,3	0
PES v Ar, allylamin	78,1 ± 1,8	16,5 ± 0,6	5,40 ± 0,09
PES v N ₂ , allylamin	84 ± 2	10,8 ± 0,4	5,0 ± 0,1

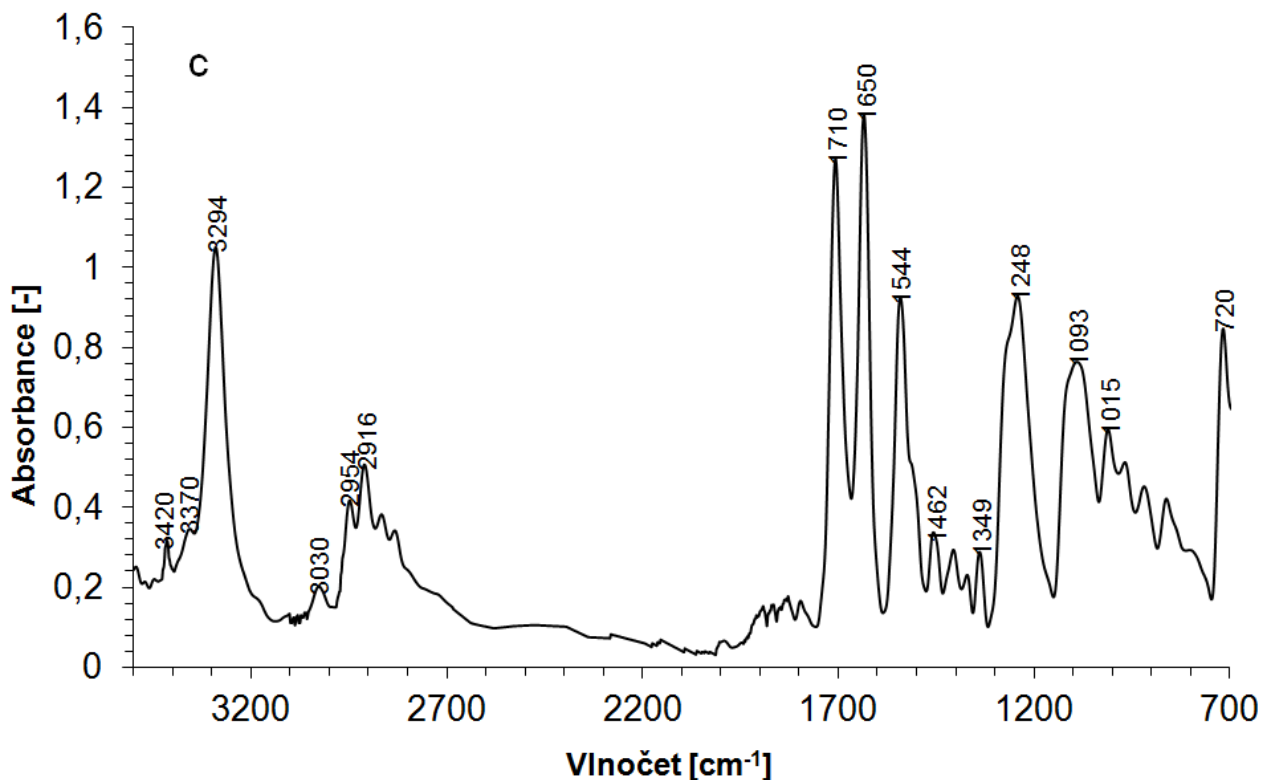
IR spektrum allylaminu obsahuje charakteristické valenční vibrace asymetrického (3373 cm⁻¹) a symetrického (3294 cm⁻¹) aminu, pík na 3200 cm⁻¹ je overtonem deformační vibrace NH₂ umístěné na 1650 cm⁻¹. Asymetrická valenční vibrace dvojné vazby mezi uhlíky je umístěna na 3080 cm⁻¹. Valenční vibrace jednoduché vazby pak nalzáme na 2980, 2916 a 2854 cm⁻¹. Deformační vibrace NH₂ na 1650 cm⁻¹ překrývá slabý pás vazby C=C. Deformace C-H pozorujeme na 1420 cm⁻¹. Mimorovinné deformační vibrace C-H jsou umístěny na 997, 914 a 825 cm⁻¹ [136].



Obr. 19 – IR spektrum čistého allylaminu

Na spektru čistých polyesterových vláken (obr. 20a) se na vlnočtu 3420 cm^{-1} projevuje overtone silné valenční vibrace $\text{C}=\text{O}$ z 1710 cm^{-1} příslušící esterové skupině. Valenční vibrace aromatického kruhu se nalézá na 3030 cm^{-1} , dále jsou viditelné výrazné píky asymetrické (2954 cm^{-1}) a symetrické (2916 cm^{-1}) valenční vibrace $\text{C}-\text{H}$ vazby nasyceného alifatického uhlovodíku. Deformační vibrace benzenového jádra přísluší 1547 cm^{-1} a 1516 cm^{-1} , deformace $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ ethylenové skupiny se nacházejí na 1462 cm^{-1} . Deformační $\text{C}-\text{H}$ vibrace jsou na 1350 cm^{-1} , asymetrické valenční vibrace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ na 1240 cm^{-1} a valenční $\text{O}-\text{C}$ vibrace na 1090 cm^{-1} . Rovinné $\text{C}-\text{H}$ vibrace jsou umístěny na 1014 cm^{-1} a kývavé vibrace CH_2 mají absorpční pík na 720 cm^{-1} . Při porovnání čistého neupraveného PET (obr. 20a) s vlákny upravenými v argonovém plazmatu a poté vystavenými parám allylaminu (obr. 20b) a s vlákny s obdobnou úpravou s dusíkovým plazmatem (obr. 20c) jsou u upravených vzorků viditelné absorpční pásy asymetrických (3373 cm^{-1}) a symetrických (3294 cm^{-1}) valenčních vibrací aminoskupiny a také její deformační vibrace (1650 cm^{-1}). Přítomnost těchto pásů je zapříčiněna chemickým navázáním allylaminu na povrch PET vláken [136].





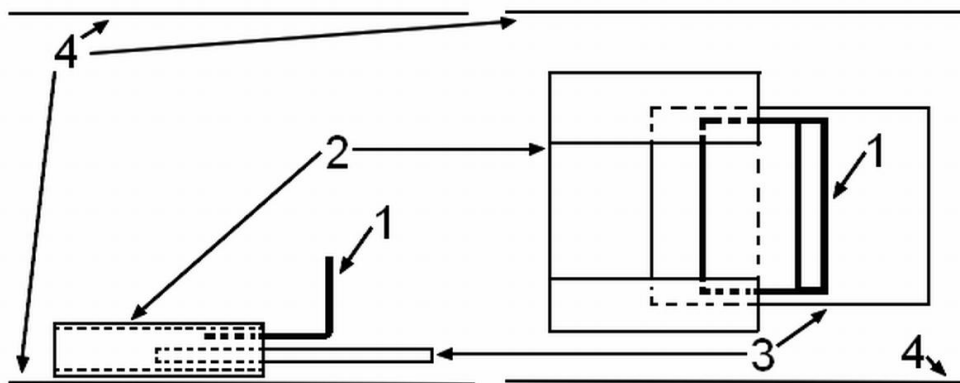
Obr. 20 – IR spektrum upravených PES vláken – a) čistý PET, b) PET v Ar, poté v allylaminu, c) PET v N₂, poté v allylaminu

7.3. Jednokroková úprava – navazování aminoskupin na povrch Na-HA fólie v plazmatu amoniaku

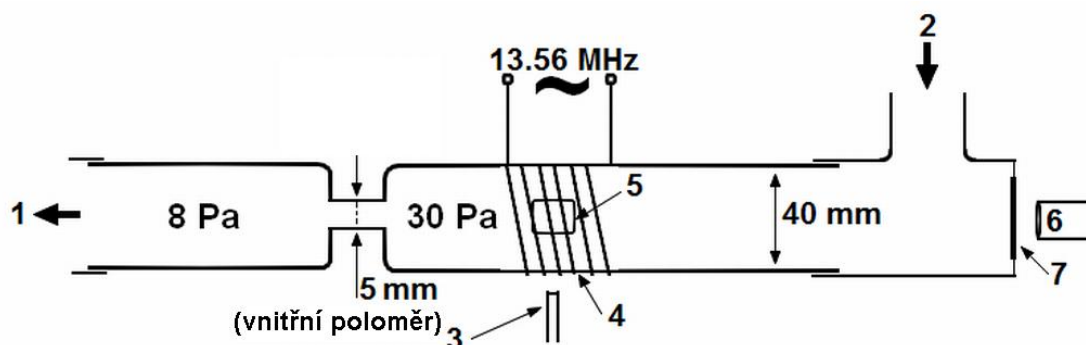
Jak již bylo zmíněno v teoretické části, přídavné aminoskupiny na povrchu polysacharidu způsobují zlepšení biokompatibility a s jejich přispěním lze dosáhnout síťování, což dále rozšiřuje možnosti jeho využití. Předchozí úprava na povrchu PET vláken sestávala z aktivace a následné úpravy, což s sebou nese i nevýhody manipulace s materiálem v okolní atmosféře a ovlivnění povrchu také vzdušným kyslíkem a vlhkostí. Protože je žádoucí se těmito vlivům vyhnout, lze provést modifikaci v jednom kroku. Následuje jedнокroková modifikace filmů hyaluronátu sodného v plazmatu, kde byl procesním plynem amoniak.

Materiály a metody

Hyaluronát sodný o molární hmotnosti $1,124 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ (produkt HyActive, Contipro Group a.s., ČR) v práškové formě byl rozpuštěn v destilované vodě o teplotě 25 °C a míchán 24 hodin. Vodný 1% roztok byl následně sušen na skleněných Petriho miskách 24 hodin při teplotě $(45 \pm 5) \text{ °C}$. Vzniklé přibližně 50 μm tlusté filmy byly nařezány na čtvercové vzorky o rozměrech 10 × 10 mm, které byly použity pro úpravu v plazmatu s amoniakem jako procesním plynem. Vzorek byl vždy uchycen ve svépomocně vyrobeném skleněném držáku (obr. 21) v trubicové komoře z křemenného skla, která byla součástí reaktoru s indukčně vázaným plazmatem dle obr. 22.



Obr. 21 – Upevnění vzorku ve skleněném držáku – 1 – vzorek, 2 – držák vzorku–první část, 3 – držák vzorku–druhá část, 4 – stěny komory reaktoru



Obr. 22 – Schéma použitého reaktoru s indukčně vázaným plazmatem – 1 – výstup plynu do vývěvy, 2 – vstup plynu, 3 – optické vlákno emisního spektrometru, 4 – cívka, 5 – vzorek, 6 – ruční IR pyrometr, 7 – NaCl průzor

Amoniak proudil komorou rychlostí 10 sccm při tlaku 30 Pa v komoře se vzorkem a tlaku 8 Pa v komoře za zúžením blíže k vývěvě. Generátor Caesar 1312 (od firmy Advanced Energy) pracující s frekvencí 13,56 MHz byl připojen přes ladící obvod k šestizávitové cívce navinuté na trubicové komoře. Další parametry jako procesní čas, výkon generátoru a odražený výkon a metody použité pro charakterizaci plazmatu a vzorků jsou uvedeny v tab. 5.

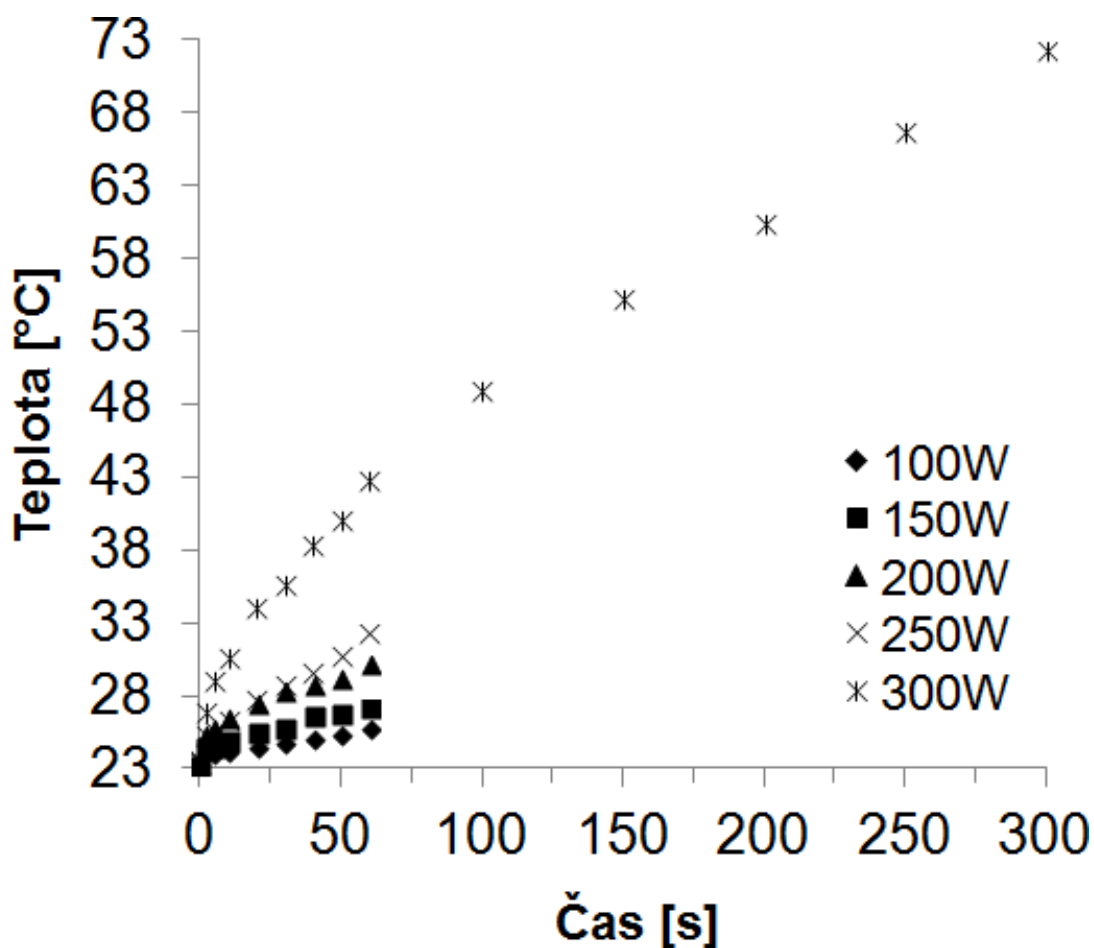
Tab. 5 – Procesní parametry a použité metody charakterizace plazmatu a povrchu materiálu

Doba úpravy [min]		0	1						5	
Výkon [W]		0	100	125	150	200	250	300	550	300
Odražený výkon [W]		-	89	118	137	183	228	271	0	271
Metody	Měření teploty		X	X	X	X	X	X		X
	OES		X	X	X	X	X	X	X	X
	XPS	X	X			X		X		X
	ATR-FTIR	X						X		

Optický emisní spektrometr Avantes AvaSpec 3648 s rozlišením 0,8 nm umožňující měření v rozsahu až 180–1100 nm byl použit pro měření emisních spekter skrz stěnu trubice z křemenného skla. Na základě kalibrace spektrometru deuterium-wolframovou lampou byl pro měření použit rozsah 240–940 nm. Teplota povrchu vzorku byla měřena infračerveným pyrometrem Raytek MX4+ zaměřeným laserovým zaměřovačem skrz okýnko zhotovené z NaCl. Měření teploty probíhalo v intervalu 0,5 s. Při vyšším výkonu generátoru než 300 W již nemohl být pyrometr použit kvůli silné interferenci se zářením samotného plazmatu. Pro analýzu povrchu vzorků byly použity dvě spektrometrické metody. ATR-FTIR spektrometr Spectrum 400 (Perkin Elmer) s jednodrazovým ZnSe krystalem byl použit při rozlišení 4 cm⁻¹ v intervalu 600–4000 cm⁻¹. Atomární složení povrchu vzorků spolu s přítomností funkčních skupin bylo určeno pomocí rentgenového fotoelektronového spektrometru TFA (Physical Electronics) při stejném nastavení jako pro analýzu PB-1 v kapitole 6.1.1.

Výsledky a diskuze

Teplota povrchu vzorku (obr. 23) a optická emisní spektra při různých výkonech generátoru byla měřena v průběhu úpravy vzorků. U kratších procesních časů a nižších výkonů mělo měření teploty sloužit zejména k vyloučení termální degradace. S rostoucím výkonem generátoru a s delším procesním časem roste teplota povrchu Na-HA filmů. Při výkonu od 100 W do 250 W dochází po dobu 60 s k lineárnímu nárůstu teploty. Po 60 s modifikace dosáhla teplota povrchu vzorků 43 °C, což by nemělo zapříčinit termální degradaci. Při výkonu 300 W a procesním čase 300 s dosáhl vzorek teploty 73 °C, což by stále nemělo způsobit termální degradaci vysušeného Na-HA filmu nebo jeho derivátů, které degradují nad teplotou 150 °C [137,138].



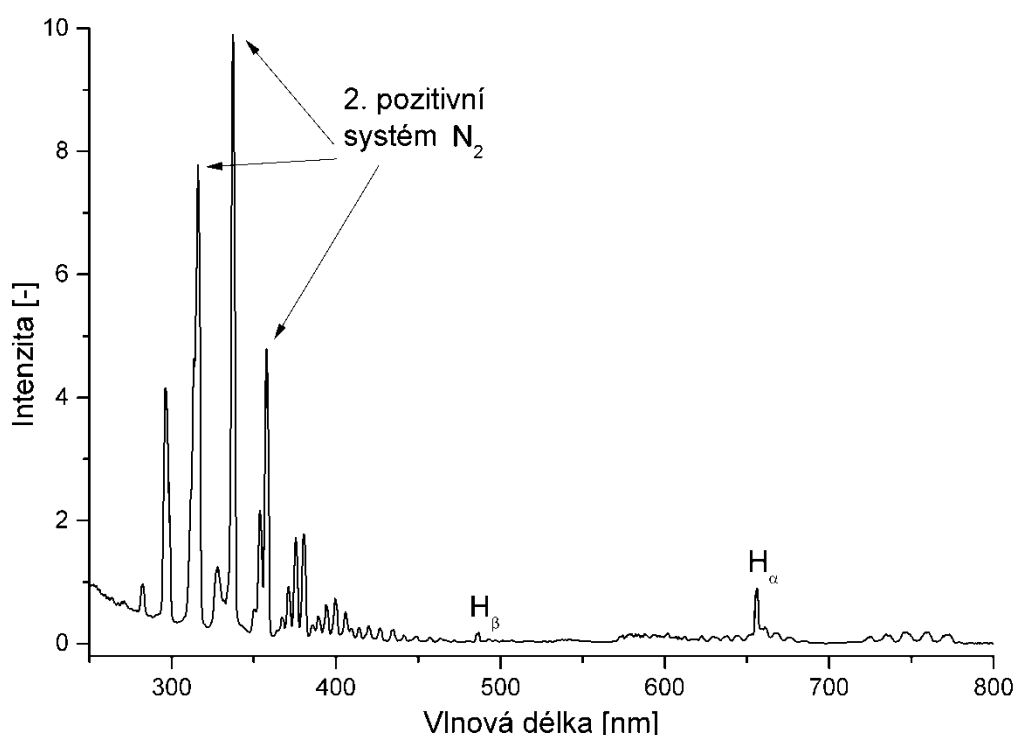
Obr. 23 – Nárůst teploty vzorků v čase při různých výkonech

Nejdůležitější elektronové přechody při úpravě filmů Na-HA v plazmatu amoniaku jsou uvedeny v tab. 6. Typické spektrum čistého amoniaku je zobrazeno na obr. 24.

Tab. 6 – Emisní linie a pásy sledované v plazmatu amoniaku

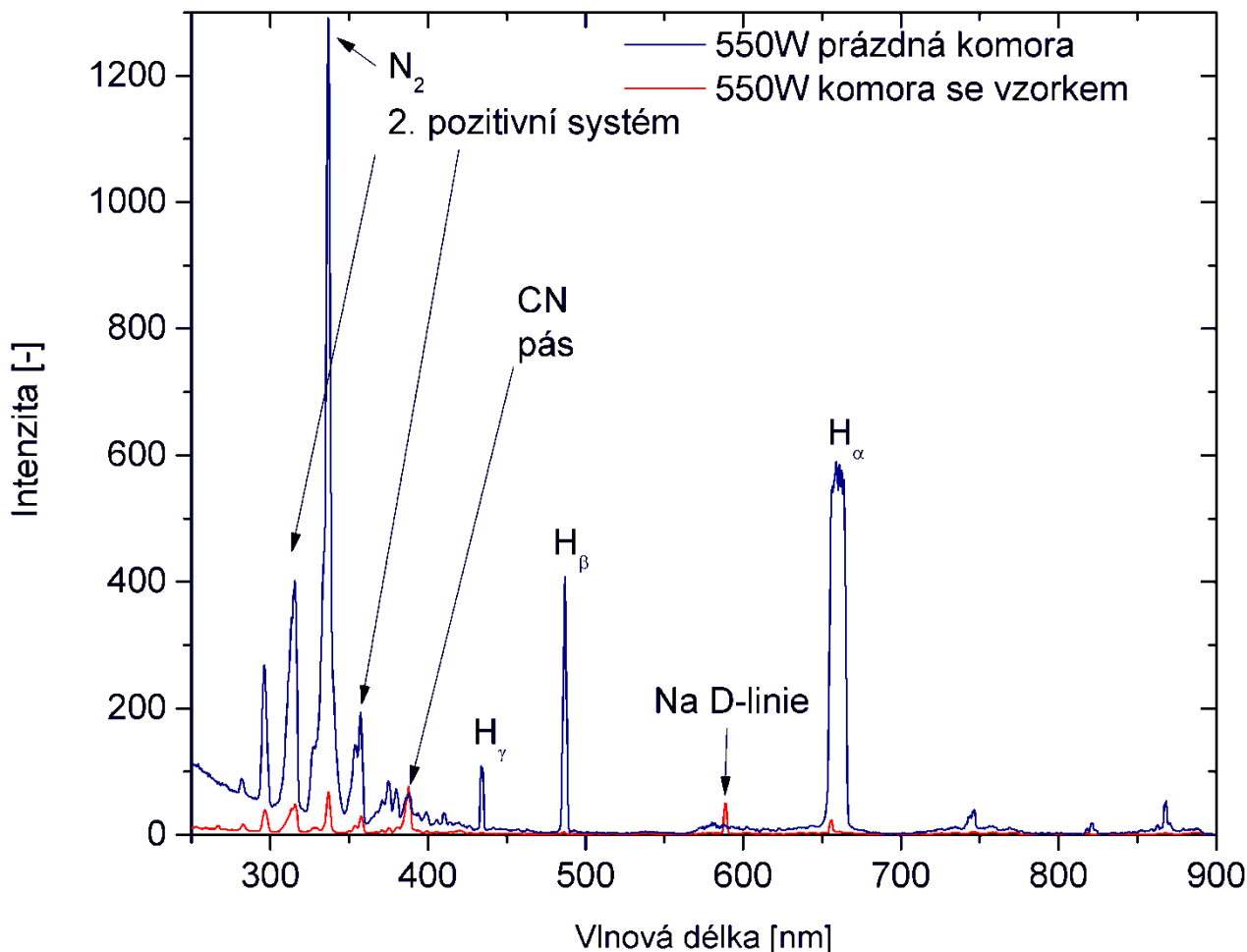
Částice	Systém	Elektronové přechody	Vibrační přechody	Vlnová délka (nm)	Citace
CN	Violet	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	(0,0)	388,34	
			(1,1)	387,14	
			(2,2)	386,19	
			(3,3)	385,47	
			(4,4)	385,09	[139,140]
N ₂	2. pozitivní	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	(1,0)	317,0	
			(0,0)	337,1	

			(0,1)	357,6	
			(1,3)	375,5	
			(0,2)	380,5	
N ₂		$B^3\Pi_g - A^3\Pi_g^+$		537,2 - 804,8	
NH		$A^3\Pi - X^3\Sigma^-$		336,0	
H _α	Balmerova série			656,3	
H _β				486,1	[116,13 3]



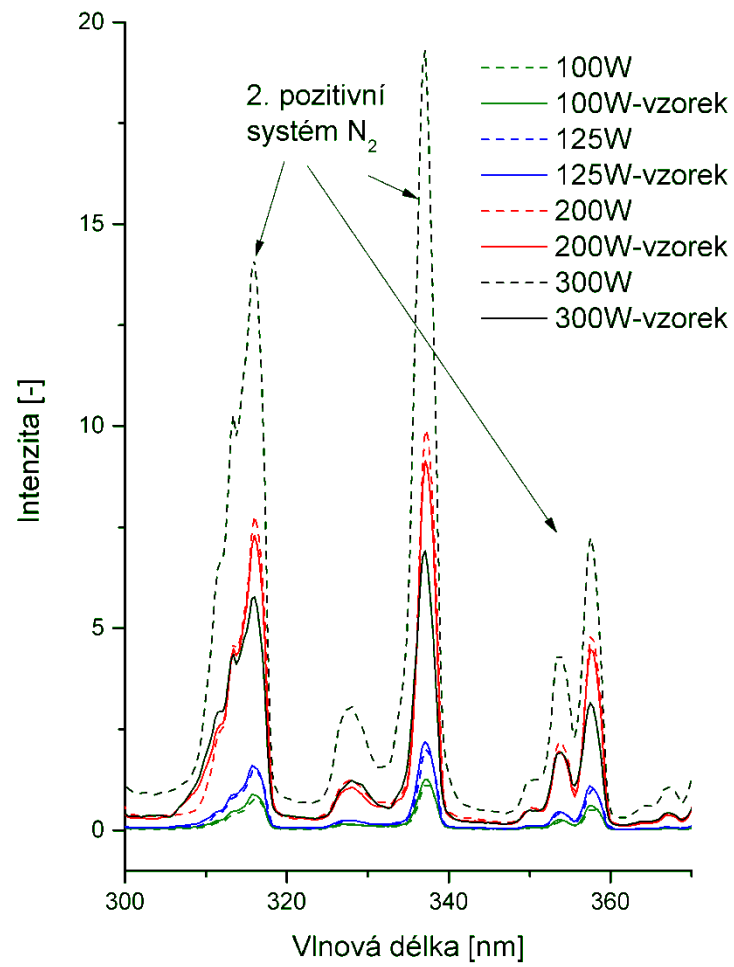
Obr. 24 – Typické OES spektrum čistého amoniaku při výkonu 200W v použitém reaktoru

Pro zkoušku degradace byl využit výkon 550 W, což bylo pro vzorek destruktivní již po několika sekundách a projevilo se to v emisních spektrech jako přídavná linie CN na 388 nm a Na na 589 nm (obr. 25). Chemická struktura Na-HA logicky navádí ke sledování CH, OH, CO pásů, které mohou být také indikátorem degradace, ale prokazatelnější je sledování CN linie kvůli předpokládané interakci dusíku z amonného plazmatu s uhlíkem z řetězce Na-HA pro degradaci. Přesto je při vyhodnocování třeba brát v potaz, že CN linie je relativně slabá v porovnání s pásem dusíku. Destrukce byla potvrzena vizuálně a nebylo tedy možné provést charakteristiku dalšími metodami. Výkon 550 W v H-módu byl vybrán právě proto, aby byla zajištěna degradace a získáno spektrum zobrazující linie indikující degradaci pro porovnání se spektry získanými při E-módu pro povrchovou úpravu.)

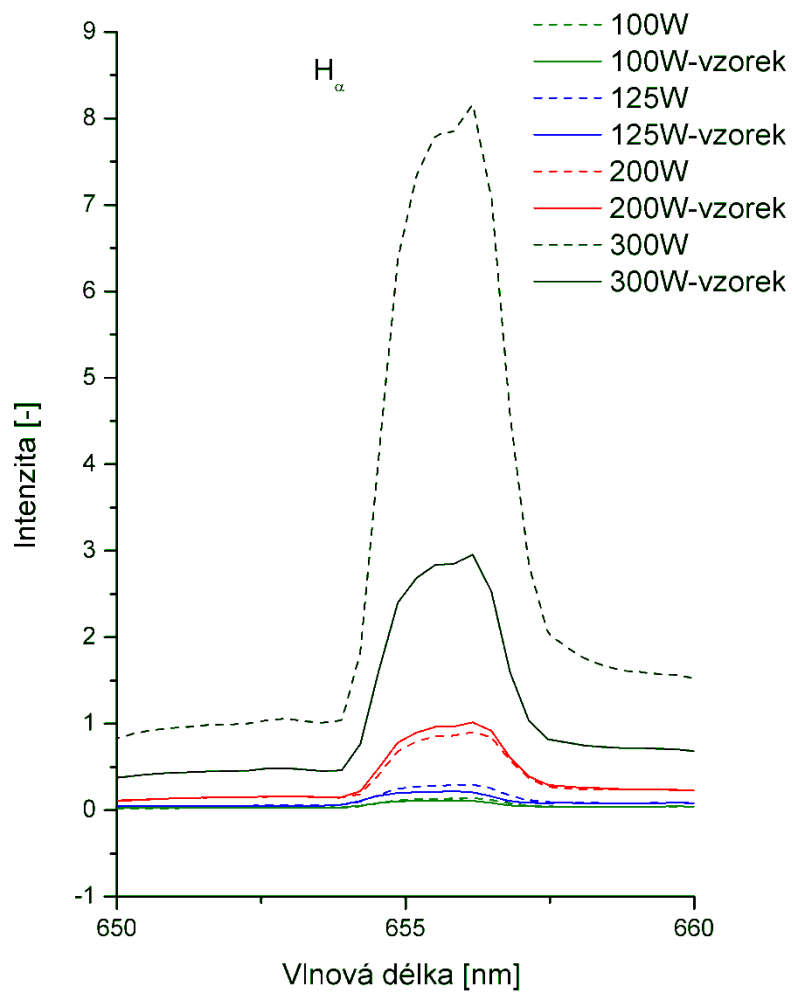


Obr. 25 – OES spektrum plazmatu amoniaku při degradaci Na-HA

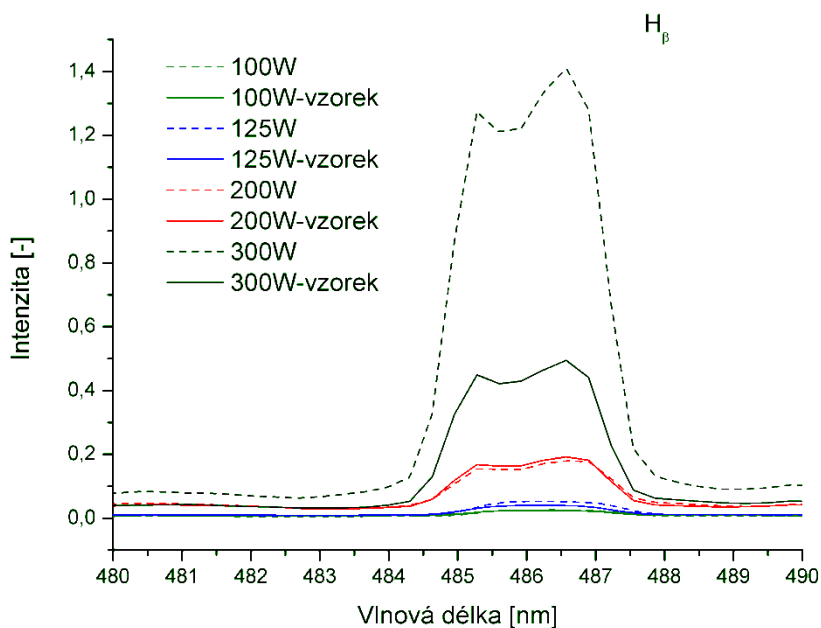
Obr. 26–28 zobrazují nejdůležitější linie N_2 , H_α a H_β při výkonech 100–300 W v E-módu po 1 minutě působení plazmatu. Obr. 23 a obr. 26–28 spolu samozřejmě souvisí, k nárůstu intenzity emisí ve sledovaných vlnových délkách dochází zvyšováním výkonu zdroje a samozřejmě i nárůstem termodynamické teploty. Emisní spektrum pásu dusíku (obr. 26) sleduje stejně jako grafy vodíku (obr. 27 a obr. 28) trend narůstající intenzity s rostoucím výkonem při porovnání zvláště spekter v prázdné komoře při různých výkonech a spekter v komoře se vzorkem. Překvapující je ale vyšší intenzita emise při 200 W v prázdné komoře v porovnání s výkonem 300 W v komoře se vzorkem, z čehož lze usuzovat zejména na začátek silnější interakce plazmatu s komorou reaktoru a vzorkem.



Obr. 26 – Pásky dusíku při různých výkonech

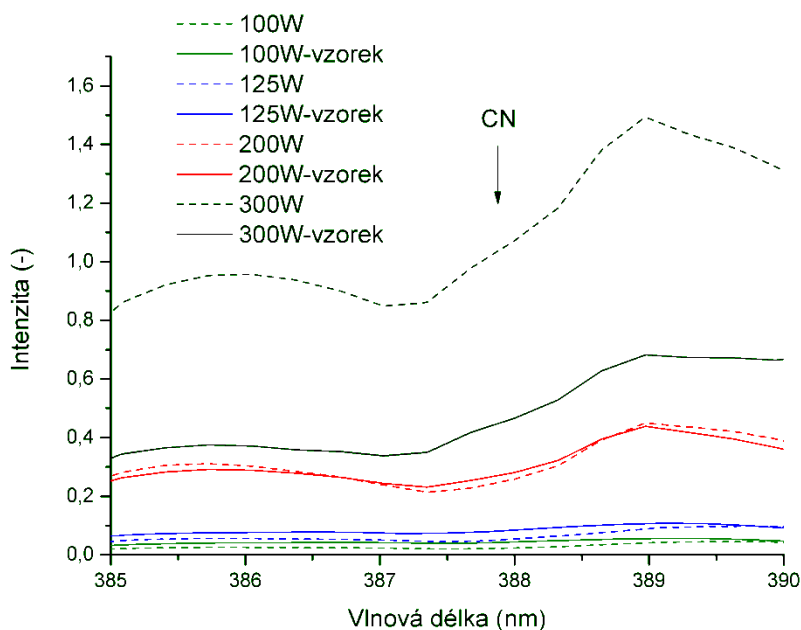


Obr. 27 – Spektrální čára H_α při různých výkonech



Obr. 28 – Spektrální čára H_{β} při různých výkonech

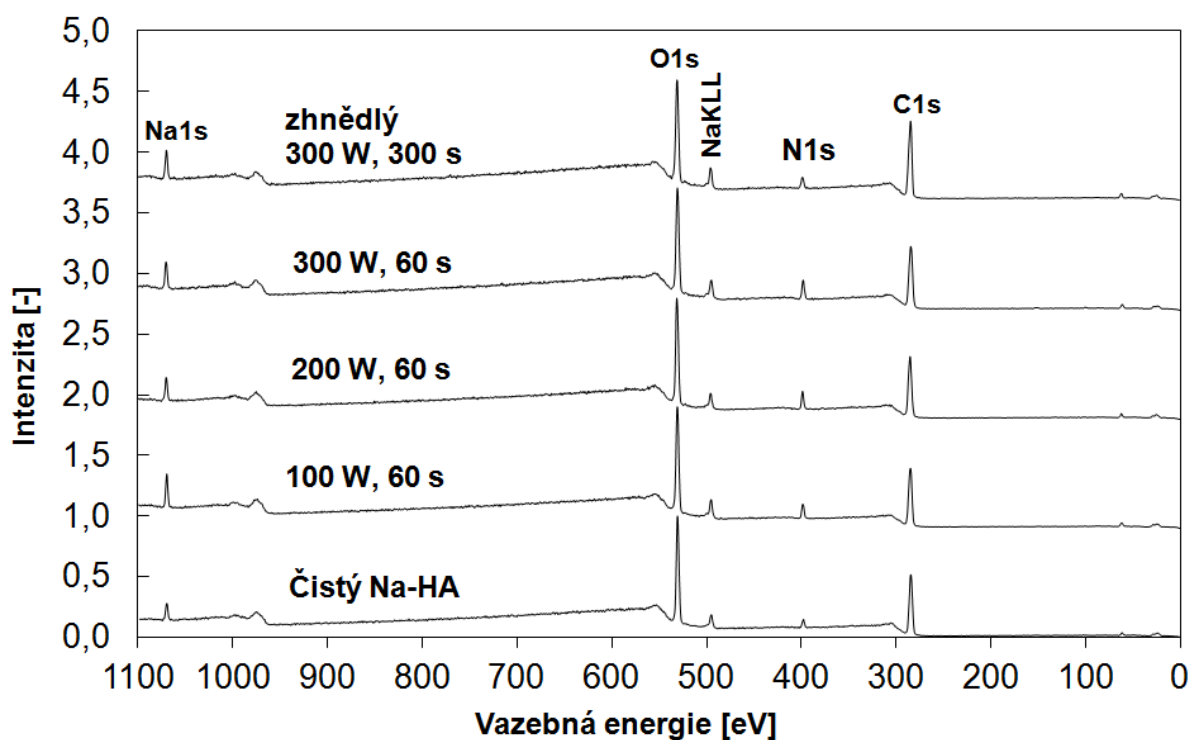
Graf na obr. 29 ukazuje, že při 60 s intervalu nedošlo ke značnému plazmatické degradaci povrchu v rozsahu výkonů 100–300 W, protože změna na sledovaném pásu CN není znatelná. Po 300 s již došlo ke zhnědnutí vzorků, což zapříčinila degradace, jak potvrzují výsledky měření v XPS, degradace však byla tak pozvolná, že nebyla zachytilná na OES nebo se její signál pohyboval v úrovni šumu.



Obr. 29 – Spektrální pás CN při různých výkonech

Měření v jiném čase než 60 s nejsou uvedena, protože k nejvýraznější změně došlo vždy v prvních sekundách procesu a pak se změny pohybovaly v úrovni signálového šumu. Obr. 30 ukazuje XPS spektra Na-HA neupraveného a upraveného při 100, 200 a

300 W. Obr. 30 a obr. 31 obsahují grafy transformované pro přehlednost pouze posunutím na ose y.



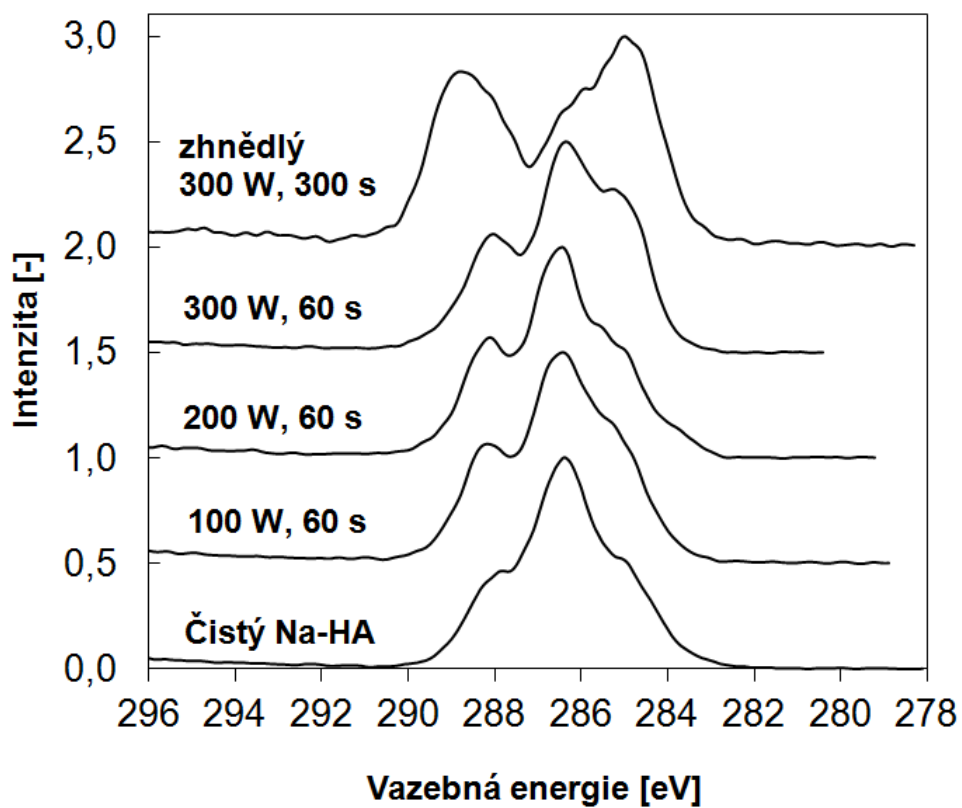
Obr. 30 – XPS spektra Na-HA upraveného v plazmatu při různých podmínkách

V tab. 7 ale můžeme vidět, že složení povrchu Na-HA fólie nesouhlasí s teoretickým předpokladem atomárního složení vycházejícího ze sumárního vzorce Na-HA $[C_{14}H_{20}NNaO_{11}]_n$. Bylo naměřeno o 3,2 % více karbonu a o 3,3 % méně kyslíku, což je potřeba brát v úvahu. Přebytek 0,4 % dusíku a o 0,2 % méně sodíku ve vzorku oproti teoretickému předpokladu se již pohybuje v rámci nejistoty metody XPS. Tento jev projevující se i v předcházející práci, kde byly fólie upraveného Na-HA podrobeny sledování v XPS pod úhly 0° a 82° [141], lze vysvětlit reorientací molekul Na-HA v průběhu přípravy fólií z roztoku. Plazma o výkonu 100–300 W způsobilo mírný pokles obsahu uhlíku (2,8%) a kyslíku (1,8%) a nárůst obsahu dusíku (2,3%) a sodíku (2,1%). Klesající trend u uhlíku a kyslíku a nárůst u dusíku a sodíku pokračuje i při vyšších výkonech. Při nejvyšším výkonu 300 W a v časovém intervalu 300 s byl zjištěn dramatický pokles v zastoupení uhlíku, dusíku a dramatický nárůst kyslíku, sodíku, křemíku a nečistot. Zvětšení obsahu kyslíku lze vysvětlit kromě degradace v plazmatu také jako produkt degradace povrchu po vyjmutí vzorku z reaktoru. Degradaci nasvědčuje i mírné zhnědnutí vzorku. K potvrzení této hypotézy byla pořízena XPS C1s spektra s vysokým rozlišením (obr. 31). U spekter pořízených na neupraveném vzorku a vzorcích upravených při procesní době 60 s můžeme z dekonvoluce rozeznat tři výrazné píky (obr. 32) a to C-C (napravo), píky složené z C-O a C-N (uprostřed) a píky složené z O-C-O a N-C=O (vpravo). Signál pro dusíkové funkční skupiny nelze oddělit od kyslíkových skupin kvůli překryvu. C1s spektra pro neupravené a vzorky upravené při nižších teplotách nejevily výraznější rozdíly, proto jsou uvedeny vzorky upravené při výkonu 300 W a neupravený vzorek. Úprava při 300 W po dobu 300 s způsobila změnu C1s signálu

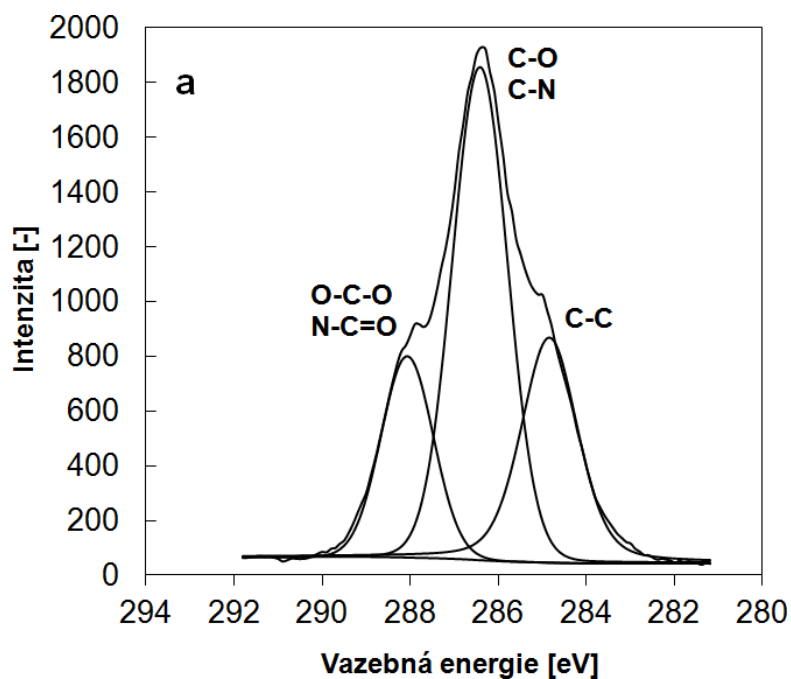
na čtyři píky z původních třech rozeznatelných po dekonvoluci na vzorku po 60 s. V souladu se složením uvedeným v tab. 7 potvrzuje degradaci povrchu vzorku právě tento nový čtvrtý pík O=C-O v oblasti vyšších vazebných energií. Úpravu filmů Na-HA v amonném plazmatu lze v literatuře porovnat s úpravou polysacharidů s podobnou chemickou strukturou, z nichž je nejpodobnějším obdobně upravovaným chitosan, lineární polysacharid složený z náhodně seřazených jednotek beta-(1-4) D-glukosaminů a N-acetyl-D-glukosaminů [124]. Mimo plazmatickou úpravu v argonu [123,124], dusíku [123] a kyslíku, byl chitosan také v amonném plazmatu. Ogino a kol. dosáhli pro chitosan neupravený/upravený v amonném plazmatu/upravený ve plazmatu směsi argonu a amoniaku následujících procentuálních poměrů: 67,74/68,26/67,39 pro argon, 27,59/22,11/22,69 pro kyslík a 4,67/9,63/9,92 pro dusík [124]. Zde byl tedy nárůst obsahu dusíkatých skupin na povrchu ještě výraznější než u Na-HA fólií.

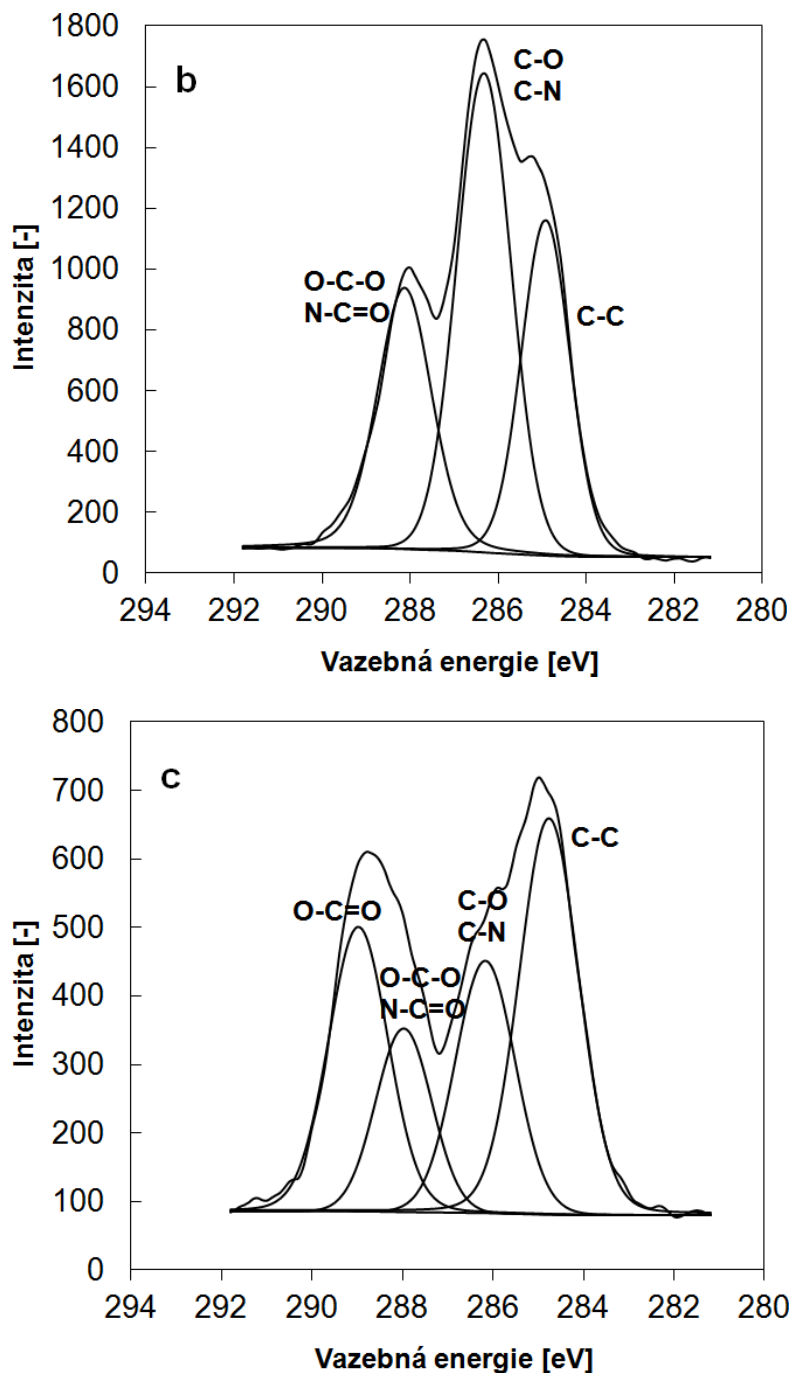
Tab. 7 – Procentuální zastoupení atomů na povrchu vzorků

Prvek	C	N	O	Na	Si	Ca	N/C
Teoretické složení	51,9	3,7	40,7	3,7			0,07
Čistý Na-HA	55,1	4,1	37,4	3,5			0,07
100 W, 60 s	52,3	6,4	35,6	5,6			0,12
200 W, 60 s	53,8	6,9	34,4	4,6	0,3		0,13
300 W, 60 s	53,7	7,8	33,4	4,7	0,4		0,14
300 W, 300 s (zhnědlý)	27,0	1,9	46,9	17,9	5,7	0,5	0,07



Obr. 31 – Porovnání C1s píku na XPS s vysokým rozlišením u vzorků upravených při různých procesních podmínkách

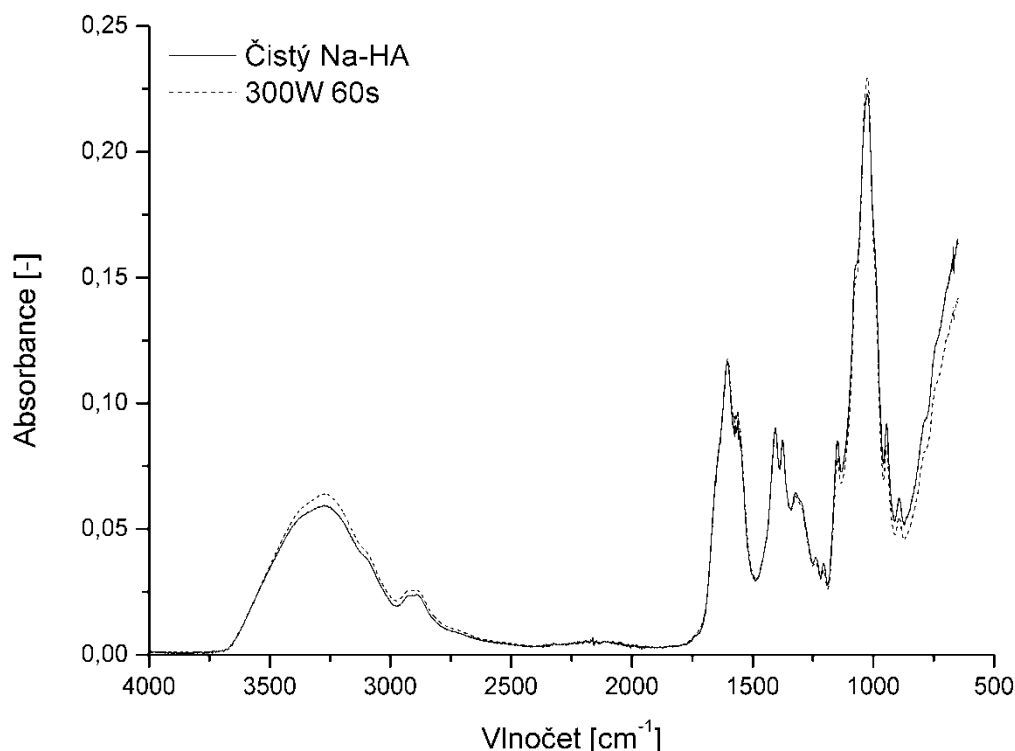




Obr. 32 – Příklad dekonvoluce C1s píku na XPS s vysokým rozlišením pro neupravený vzorek (a), vzorek 300W 60s (b) a 300W 300s (c), který zhnědl

Obr. 33 zobrazuje spektra neupravené a Na-HA fólie vystavené amonnému plazmatu o výkonu 300 W po dobu 60 s. Je zřejmé, že již samotný substrát, Na-HA fólie, znemožňuje přesnější analýzu na jednodrazovém ATR-FTIR. Za širokým píkem 3700–3000 cm^{-1} spojeným zejména s výskytem volné vody můžeme předpokládat v překryvu výrazné valenčních vibrace -OH skupiny mezi 3500–3200 cm^{-1} , asymetrické a symetrické valenční vibrace -NH₂ skupiny (3370 a 3300 cm^{-1}) a N-H overton na 3200 cm^{-1} . Pod druhým výrazným píkem v intervalu 2980–2800 cm^{-1} se vyskytují asymetrické (2970 cm^{-1}), symetrické (2870 cm^{-1}) -CH₃ a asymetrické (2928 cm^{-1}) a symetrické (2858 cm^{-1}) -CH₂ valenční vibrace. Asymetrické valenční

vibrace karbonylové skupiny a deformační vibrace N-H vazby se nacházejí v překryvu na 1610 cm^{-1} . Symetrické valenční vibrace karbonylové skupiny na 1410 cm^{-1} se překrývají s kývavou vibrací C-H na 1420 cm^{-1} . Deformační deštníkové vibrace CH_3 jsou umístěny na 1380 cm^{-1} . Deformační rovinné vibrace -OH nalezneme na 1330 cm^{-1} , asymetrické a symetrické valenční vibrace C-O-C na 1153 a 900 cm^{-1} , valenční vibrace $=\text{C-O-C}$ na 1030 cm^{-1} , deformační vibrace -OH na 950 cm^{-1} a deformační vibrace C-H na 800 cm^{-1} [142–145].



Obr. 33 – ATR-FTIR spektra neupraveného a vzorku upraveného při 300W a 60 s

Změny chemického složení na povrchu Na-HA fólie po 60 s působení amonného plazmatu při výkonu 300 W v porovnání s neupravenou fólií se na jednodrazové ATR-FTIR jeví jako zanedbatelné a pohybující se v rámci chyby měřící metody, protože hloubka průniku evanescentní vlny se pohybuje řádově v μm a k modifikaci došlo do hloubky jednotek až desítek nm.

Vliv amonného plazmatu na zvýšení zastoupení aminoskupin na povrchu Na-HA filmů byl prokázán do hloubky, kterou sleduje metoda XPS bez použití profilometrie iontovým dělem, tedy prokazatelně jednotky nanometrů, ale k modifikaci nedošlo do hloubky, která se projeví v jednodrazové ATR-FTIR, tedy hloubka stovek nanometrů a více. Nárůst obsahu dusíku ze 4,1 % na 7,8 % při 300 W výkonu plazmatu prokázaný na XPS byl porovnatelný s jinými autory pouze v případech, kdy lze porovnat substrát s jiným, který má podobné chemické složení, jako např. Na-

HA fólie s chitosanem. Při nárůstu výkonu ze 100 W na 300 W při procesním času 60 s se množství přidaných dusíkatých skupin zvyšovalo, ale dalším prodloužení času na 300 s nebo zvýšení výkonu na 550 W došlo k destrukci Na-HA fólie. Avšak výrazný nárůst obsahu přidaných aminoskupin na fólii zatím nelze využít k usnadnění síťování Na-HA, protože vzhledem k celkovému objemu materiálu ve fólii o tloušťce v řádech desítek mikrometrů je poměr modifikované části stále nízký. Zjištěný typ modifikace by ale začal hrát výraznou roli v případě použití substrátu s dvěma rozměry řádově menšími, přičemž by se zvětšil podíl modifikované části a pak bylo tuto modifikaci možné využít k následnému síťování Na-HA. Tímto substrátem, který se v budoucnu dále k tomuto výzkumu využije, můžou být mikro- nebo nanovlákna z Na-HA. Dalším benefitem bude i použití reaktoru umožňujícího pohyb vzorků v komoře za účelem úpravy z více stran (bubnová rotační, otočná propadová gravitační, komora pro modifikaci ve vznosu).

ZÁVĚREČNÉ SHRNUTÍ A PŘÍNOS PRÁCE

Experimentální část práce využívá kapacitně vázaného plazmatu o frekvencích 40 kHz a 13,56 MHz a indukčně vázaného plazmatu o frekvenci 13,56 MHz k úpravě povrchu materiálů a je rozdělena do dvou hlavních na sebe navazujících částí. První část je zaměřena na indikaci kontaminace plazmatu a komory reaktoru, protože úprava povrchu biomateriálů vyžaduje takovou úroveň čistoty, která zajistí, že nebude negativně ovlivněna interakce například s živou tkání či buňkami, s kterými by byl modifikovaný materiál v kontaktu. Sledovanou vybranou kontaminací byla rezidua fluoru na vzorcích polyethylentereftalátu a poly-1-butenu, která byla nanášena na upravované materiály z míst kontaminace z komory plazmového reaktoru pracujícího za sníženého tlaku, a pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie byl sledován postupný úbytek kontaminace při následných pracovních cyklech přístroje. Indikace znečištění přímo v plazmatu byla demonstrována na sledování intenzity pásů dusíku v závislosti na čase pomocí optické emisní spektrometrie při vystavení polystyrenových nebo polykarbonátových desek kyslíkovému nebo argonovému plazmatu. Sledovaný dusík, jehož množství se v čase měnilo, pocházel z aditiv používaných ve zmíněných polymerech jako stabilizátory.

Navazuje druhý oddíl experimentální části, ve které je detailně popsána dvoukroková úprava povrchu polyesterových vláken, která byla vystavena argonovému nebo dusíkovému plazmatu a poté parám allylaminu, který se chemicky navázal na plazmatem aktivovaný povrch. Jedno- a více krokové úpravy jsou krátce popsány na předcházejícím experimentu s aktivací polyethylentereftalátových desek v plazmatu, kdy jako procesní plyn byl jednou použit okolní vzduch, podruhé směs plynů z tlakové láhve, a tím byl zdůrazněn rozdíl v těchto postupech aktivace. V případě použití suchých plynů z tlakové láhve dochází po vyjmutí upravovaného materiálu do okolní atmosféry k výrazné dodatečné interakci povrchu se vzdušnou vlhkostí. Nemusí dojít pouze k navázání plynů obsažených ve vzduchu, ale řízeně právě par kapalin, jak tomu bylo v případě použití allylaminu. Změny na povrchu vláken byly indikovány měřením kontaktního úhlu smáčení, pozorovány skenovacím elektronovým mikroskopem, rentgenová fotoelektronová spektrometrie potvrdila po úpravě 5% výskyt atomů dusíku na povrchu vláken a přítomnost aminoskupin byla prokázána infračervenou spektroskopií. Na povrchu PET vláken bylo tedy dosaženo úspěšné navázání aminoskupin, které jsou důležitým předpokladem pro další aplikace v oblasti biomateriálů. Druhý oddíl praktické části obsahuje dále jednokrokovou úpravu fólií polysacharidu hyaluronátu sodného v plazmatu s amoniakem jako procesním plynem. V komoře reaktoru s indukčně vázaným plazmatem byla získána emisní spektra složení plazmatu při interakci se vzorkem a identifikovány emisní pásy vhodné k rozlišení, zda dochází k degradaci. Pak byla sledována teplota povrchu vzorku infračerveným pyrometrem a složení plazmatu optickým emisním spektrometrem pro monitorování procesu, zatímco docházelo k povrchové modifikaci. Pomocí infračervené a rentgenové fotoelektronové spektroskopie bylo prokázáno, že došlo k úspěšnému navázání dusíkatých funkčních skupin a zvýšení podílu dusíkových atomů na povrchu ze 4,1 % na 7,8 %. Vliv amonného plazmatu na zvýšení zastoupení aminoskupin na povrchu filmů byl prokázán do hloubky, kterou sleduje rentgenová fotoelektronová spektroskopie bez použití profilometrie iontovým dělem,

tedy prokazatelně jednotky nanometrů, ale k modifikaci nedošlo do hloubky, která se projeví v jednodrazové ATR-FTIR, tedy hloubka stovek nanometrů a více. Úspěchem je tedy i prokázaná šetrnost zvolené povrchové modifikace.

Účelem úprav tohoto typu není jen další zlepšení biokompatibility pro aplikace využívající jednu stranu upravovaného materiálu, ale také usnadnění síťování upravených polysacharidů v porovnání s nemodifikovanými. Avšak výrazný nárůst obsahu přidaných aminoskupin na fólii zatím nelze využít k usnadnění síťování hyaluronátu sodného, protože vzhledem k celkovému objemu materiálu ve fólii o tloušťce v řádech desítek mikrometrů je poměr modifikované části stále nízký.

Zjištěný typ modifikace ale začne hrát významnou roli v případě použití substrátu s dvěma rozměry řádově menšími, přičemž by se zvětšil podíl modifikované části a pak bylo možné tuto modifikaci využít k následnému síťování. S nedávným prudkým rozvojem technologií umožňujících tvorbu mikro a nanovláken pomocí elektrostatického zvlákňování také z polysacharidů bude v budoucnu tato práce přínosem právě k pokračování výzkumu úpravy polysacharidových mikro- nebo nanovláken v reaktoru umožňujícím pohyb vzorků v komoře (bubnová rotační, otočná propadová gravitační, komora pro modifikaci ve vlnosku). Bude tak umožněna úprava z více stran, která bude mít díky velkému specifickému povrchu značný význam v objemu celé dávky materiálu, a bude pak možné eliminovat nežádoucí residua, která zůstávají na biomateriálech při chemické úpravě „mokrou cestou“.

V průběhu přípravy filmů hyaluronátu sodného byla také prokázána reorientace jeho molekul v průběhu vypařování vody z koloidního roztoku, kdy po vytvoření suchého pevného filmu byla pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie na jeho povrchu zjištěna jiná kompozice, než která odpovídá teoretickému složení vycházejícímu z molekulární struktury hyaluronátu sodného. Vyšší obsah uhlíkových a nižší obsah kyslíkových atomů na povrchu filmu ukazuje na orientaci hydroxylových skupin dovnitř filmu a uhlovodíkových skupin na povrch. Tento jev bude podroben další analýze. Přínosem této práce jsou nejenom nové poznatky o úpravě polyesteru a hyaluronátu sodného, o reorientaci molekul při přípravě filmu tohoto polysacharidu, ale také poznatky a postupy k udržování čistoty v komoře plazmatického reaktoru, což je velmi důležitá vlastnost, kterou je potřeba neustále sledovat a která je v odborné literatuře z hlediska kvalitativního i kvantitativního vyhodnocení dosti opomíjena. Tyto a další poznatky získané v průběhu vypracovávání dizertační práce byly a jsou využívány v autorských a spoluautorských publikacích, výsledcích aplikovaného výzkumu (viz přílohy dizertační práce) a navazujících výzkumných projektech.

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

AC	Střídavý proud
AFM	Mikroskopie atomárních sil
ATR-FTIR	Infračervená spektroskopie na zeslabeném úplném odrazu
c	Kapilární konstanta [m^5]
CCD	Nábojově vázané struktury (Charge-coupled device)
ČTÚ	Český telekomunikační úřad
DBD	Dielektrický bariérový výboj
DC	Stejnosměrný proud
E_b	Vazebná energie elektronu v atomu [eV]
E_k	Kinetická energie elektronu vyraženého z el. obalu [eV]
ESCA	Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
ESEM	Environmentální skenovací elektronová mikroskopie
e	Elementární náboj [$1,60219 \times 10^{-19}$ C]
eV	Elektronvolt [1 eV ~ 11 600 K]
f	Frekvence [Hz]
h	Planckova konstanta [$6,626 \times 10^{-34}$ J.s]
FCC	Federální výbor pro telekomunikace USA
FDA	United States Food and Drug Administration
GGFY	Girifalco-Good-Fowkes-Young
HA	Hyaluronan
IR	Infračervené záření
IRAS	Infračervená odrazově-absorpční spektroskopie
IRS	Infračervená spektroskopie
ISM	Průmyslové, vědecké a lékařské aplikace
ITU	Mezinárodní telekomunikační unie
k_B	Bolzmannova konstanta [$1,38 \times 10^{-23}$ J.K ⁻¹]
m_e	Klidová hmotnost elektronu [$9,1 \times 10^{-31}$ kg]
m_i	Klidová hmotnost iontu
MHD	Magnetohydrodynamika
MS	Hmotnostní spektrometrie
Na-HA	Hyaluronát sodný
N_D	Plazmatický parametr [-]
n_e	Koncentrace elektronů [m^{-3}] nazývaná elektronová hustota
n_i	Koncentrace iontů [m^{-3}]
OES	Optická emisní spektrometrie
PB-1	Polybuten-1
PC	Polykarbonát
PE	Polyethylen
PES	Polyester
PET	Polyethylentereftalát
PMMA	Polymethylmetakrylát
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen
RF	Radiofrekvenční

sccm	Standardní kubický centimetr za sekundu
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SPM	Mikroskopie skenující sondou
SÚKL	Státní ústav kontroly léčiv Praha
STM	Skenovací tunelovací mikroskopie
T	Termodynamická teplota [K]
T_0	Teplota neutrálních atomů [K]
T_e	Teplota elektronů [K]
T_i	Teplota iontů [K]
T_r	Teplota rotačních stavů molekul [K]
T_v	Teplota excitace ve vibračních hladinách molekul [K]
U_i	Ionizační energie plynu [J]
UV	Ultrafialové záření
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (=ESCA)
γ	Povrchové napětí [N.m^{-1}] i povrchová energie [J.m^{-2}]
γ_{lv}	Povrchové napětí na rozhraní kapalina-pára [N.m^{-1}]
γ_{sl}	Povrchové napětí na rozhraní pevná látka-kapalina [N.m^{-1}]
γ_{sv}	Povrchové napětí na rozhraní pevná látka-pára [N.m^{-1}]
ϵ_0	Permitivita vakua [$8,854187818 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$]
η	Dynamická viskozita kapaliny [Pa.s]
λ_D	Debyeova stínící délka [m]
λ_{De}	Elektronová Debyeova stínící délka [m]
λ_{Di}	Iontová Debyeova stínící délka [m]
ρ	Hustota kapaliny [kg.m^{-3}]
τ	Střední doba mezi srážkami [s]
φ	Kontaktní úhel smáčení [°]
χ_z	Ionizační energie iontů v ionizačním stavu z [J]
ω	Plazmová frekvence [s^{-1}]
ω_{pe}	Plazmová frekvence elektronů [s^{-1}]
ω_{pi}	Plazmová frekvence iontů [s^{-1}]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Typy plazmatu podle koncentrace částic n a elektronové teploty T_e [44]	15
Obr. 2 – Typy modelování plazmatu v závislosti na rozměru systému [44]	18
Obr. 3 – Schématické znázornění kapacitního a induktivního RF reaktoru	18
Obr. 4 – Kontaktní úhel smáčení ϕ [75], upraveno	27
Obr. 5 – Schéma XPS [68], upraveno	30
Obr. 6 – Vzorek s krystalem ATR [68], upraveno	31
Obr. 7 – Mezifázová rozhraní komora-plazma (A – kapacitně vázané plazma, B – indukčně vázané plazma; 1 – skleněné části komory, 2 – vnitřní plochy přírub a potrubí, 3 – kovové části elektrod, stěn komory a uzávěru, 4 – těsnění, 5 – ostatní: šroubení, distanční izolátory,...)	40
Obr. 8 – XPS měření - procentuální zastoupení prvků na povrchu PET	41
Obr. 9 – Procentuální zastoupení prvků na povrchu PB-1	42
Obr. 10 – Procentuální zastoupení prvků na povrchu neupraveného PB-1 – příkladový snímek záznamu software MultiPak.....	43
Obr. 11 – OES spektrum Ar plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC – 1. detektor	45
Obr. 12 – OES spektrum Ar plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC – 2. detektor	45
Obr. 13 – OES spektrum O_2 plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC – 1. detektor	46
Obr. 14 – OES spektrum O_2 plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC – 2. detektor	46
Obr. 15 – OES spektrum Ar a O_2 plazmatu s vloženými deskami PS nebo PC	47
Obr. 16 – Kontaktní úhly smáčení PET desek upravených plazmatem.....	49
Obr. 17 – XPS měření – Vazebná energie N1s na upraveném PES	50
Obr. 18 – Snímky PES vláken ze SEM - a) čistý PET, b) PET v Ar, c) PET v N_2 , d) PET v N_2 , poté v allylaminu, e) PET v Ar, poté v allylaminu	53
Obr. 19 – IR spektrum čistého allylaminu	55
Obr. 20 – IR spektrum upravených PES vláken – a) čistý PET, b) PET v Ar, poté v allylaminu, c) PET v N_2 , poté v allylaminu	57
Obr. 21 – Upevnění vzorku ve skleněném držáku – 1 – vzorek, 2 – držák vzorku–první část, 3 – držák vzorku–druhá část, 4 – stěny komory reaktoru	58
Obr. 22 – Schéma použitého reaktoru s indukčně vázaným plazmatem – 1 – výstup plynu do vývěvy, 2 – vstup plynu, 3 – optické vlákno emisního spektrometru, 4 – cívka, 5 – vzorek, 6 – ruční IR pyrometr, 7 – NaCl průzor	58
Obr. 23 – Nárůst teploty vzorků v čase při různých výkonech.....	60

Obr. 24 – Typické OES spektrum čistého amoniaku při výkonu 200W v použitém reaktoru	61
Obr. 25 – OES spektrum plazmatu amoniaku při degradaci Na-HA	62
Obr. 26 – Pásky dusíku při různých výkonech	63
Obr. 27 – Spektrální čára H_{α} při různých výkonech	64
Obr. 28 – Spektrální čára H_{β} při různých výkonech	65
Obr. 29 – Spektrální pás CN při různých výkonech	65
Obr. 30 – XPS spektra Na-HA upraveného v plazmatu při různých podmínkách	66
Obr. 31 – Porovnání C1s píku na XPS s vysokým rozlišením u vzorků upravených při různých procesních podmínkách	68
Obr. 32 – Příklad dekonvoluce C1s píku na XPS s vysokým rozlišením pro neupravený vzorek (a), vzorek 300W 60s (b) a 300W 300s (c), který zhnědl	69
Obr. 33 – ATR-FTIR spektra neupraveného a vzorku upraveného při 300W a 60 s ...	70

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 – Rozdělení biomateriálů	9
Tab. 2 – Nastavení reaktoru a optického emisního spektrometru	44
Tab. 3 – Kontaktní úhly smáčení upravených PES vláken	51
Tab. 4 – Procentuální složení povrchu upravených PES vláken.....	54
Tab. 5 – Procesní parametry a použité metody charakterizace plazmatu a povrchu materiálu	59
Tab. 6 – Emisní linie a pásy sledované v plazmatu amoniaku.....	60
Tab. 7 – Procentuální zastoupení atomů na povrchu vzorků	67

SEZNAM LITERATURY

- [1] STUPP, S. I., BRAUN, P. V. Molecular manipulation of microstructures: biomaterials, ceramics, and semiconductors. *Science* (New York, N. Y.). 1997, roč. 277, č. 5330, s. 1242–1248. ISSN 0036-8075.
- [2] WILLIAMS, D. F. Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5, 1986. B.m.: Elsevier, 1987. ISBN 9780444428585.
- [3] PARK, J., LAKES, R. S. *Biomaterials: An Introduction*. 3. vyd. B.m.: Springer, 2007. ISBN 0387378790.
- [4] ENDERLE, J., BLANCHARD, S. M. a BROZINO, J. D. *Introduction to Biomedical Engineering*. 2. vyd. B.m.: Academic Press, 2005. ISBN 0122386620.
- [5] RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., LEMONS, J. E. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* 2. vyd. B.m.: Academic Press, 2004. ISBN 9780080470368.
- [6] ČERVENKA, S., KOMÍNEK, P. *Poruchy odtoku slzných cest*. [online]. Zdravotnické noviny, 2006-02-10 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://zdravi.e15.cz/clanek/priloha-lekarske-listy/poruchy-odtoku-slznych-cest-170861>>.
- [7] AZARI, A., NIKZAD, S. The evolution of rapid prototyping in dentistry: a review. *Rapid Prototyping Journal*, 2009, roč. 15, č. 3, s. 216–225. ISSN 1355-2546. doi 10.1108/13552540910961946.
- [8] SEAL, B. L., OTERO, T. C., PANITCH, A. Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2001, roč. 34, č. 4–5, s. 147–230. ISSN 0927-796X. doi 10.1016/S0927-796X(01)00035-3.
- [9] GOMATHI, N., SURESHKUMAR, A., NEOGI, S. RF plasma-treated polymers for biomedical applications. *Current science*, 2008 roč. 94, č. 11, s. 1478–1486. ISSN 0011-3891.
- [10] TONKS, L., LANGMUIR, I. Oscillations in Ionized Gases. *Physical Review*. 1929, roč. 33, č. 2, s. 195–210. doi:10.1103/PhysRev.33.195.
- [11] KULL, K. R., STEEN, M. L., FISHER, E. R. Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes. *Journal of Membrane Science*, 2005, roč. 246, č. 2, s. 203–215. ISSN 0376-7388. doi 10.1016/j.memsci.2004.08.019.
- [12] SÚKL Státní ústav pro kontrolu léčiv. [online]. SÚKL, 2013 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.sukl.cz/>>.
- [13] STOKLASA, K., *Makromolekulární chemie II*. Skriptum UTB Zlín – Fakulta technologická, 2005.
- [14] MARK, J. E. *Polymer Data Handbook*. B.m.: Oxford University Press, 1999. ISBN 9780195107890.

- [15] LAM, M. T., WU, J. C. Biomaterial applications in cardiovascular tissue repair and regeneration. *Expert review of cardiovascular therapy*, 2012, roč. 10, č. 8, s. 1039–1049. ISSN 1477-9072. doi:10.1586/erc.12.99.
- [16] SIEBERT, W. E., MAI, S., KURTZ, S. Retrieval analysis of a polycarbonate-urethane acetabular cup: a case report. *Journal of Long-Term Effects of Medical Implants*. 2008, roč. 18, č. 1, s. 69–74. ISSN 1050-6934.
- [17] VANI, K., THOMAS, S., PRABHAWATHI, V., BOOBALAN, T., SAWANT, S. N., DOBLE, M. In vitro biocompatibility of modified polycarbonate as a biomaterial. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 2013, roč. 108, s. 191–198. ISSN 1873-4367. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.01.067.
- [18] Ducháček V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [19] VAN KOOTEN, T. G., SPIJKER, H. T., BUSSCHER, H. J. Plasma-treated polystyrene surfaces: model surfaces for studying cell-biomaterial interactions. *Biomaterials*. 2004, roč. 25, č. 10, s. 1735–1747. ISSN 0142-9612.
- [20] BAGHERI-KHOULENJANI, S., MIRZADEH, H. Polystyrene surface modification using excimer laser and radio-frequency plasma: blood compatibility evaluations. *Progress in Biomaterials*. 2012, roč. 1, č. 1, s. 4. ISSN 2194-0517. doi:10.1186/2194-0517-1-4.
- [21] *Polybutene-1 (PB-1)*. [online] web British Plastics Federation [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>>.
- [22] Meyer, K., Palmer, J. The polysaccharide of the vitreous humor. *J. Biol. Chem.* 1934, 107:629–634.
- [23] Leach, J. B., Schmidt, C. E. *Hyaluronan*. Wnek GE, Bowlin GL (eds) *Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering*. 2004. Marcel Dekker, pp 779–89.
- [24] GRUNDĚLOVÁ, L. *Stabilita a chování hyaluronanu v roztocích pro technologii výroby farmaceutických přípravků*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2014, Dizertanční práce.
- [25] BARBUCCI, R., MAGNANI, A., BASZKIN, A., DA COSTA, M. L., BAUSER, H., HELLWIG, G., MARTUSCELLI, E., CIMMINO, S. Physico-chemical surface characterization of hyaluronic acid derivatives as a new class of biomaterials. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*. 1993, roč. 4, č. 3, s. 245–273. ISSN 0920-5063.
- [26] POZO, M. A., BALAZS, E. A., BELMONTE, C. Reduction of sensory responses to passive movements of inflamed knee joints by hylan, a hyaluronan derivative. *Experimental Brain Research*. 1997, roč. 116, č. 1, s. 3–9. ISSN 0014-4819.
- [27] PEYRON, J. G. A new approach to the treatment of osteoarthritis: viscosupplementation. *Osteoarthritis and cartilage / OARS, Osteoarthritis Research Society*. 1993, roč. 1, č. 2, s. 85–87. ISSN 1063-4584.

- [28] Jan Evangelista Purkinje [online]. *Encyclopædia Britannica Inc.* [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/484087/Jan-Evangelista-Purkinje>>.
- [29] MAGNER, L. N. *History of the Life Sciences*. B.m.: CRC Press, 2002. ISBN 9780824743604.
- [30] ALLEN, J. E. The plasma–sheath boundary: its history and Langmuir’s definition of the sheath edge. *Plasma Sources Science and Technology*. 2009, roč. 18, č. 1, s. 014004. ISSN 0963-0252. doi.: 10.1088/0963-0252/18/1/014004.
- [31] HULL, A. W., LANGMUIR, I. Control of an Arc Discharge By Means Of a Grid. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1929, roč. 15, č. 3, s. 218–225. ISSN 0027-8424.
- [32] TEJNOR, A. Fyzika plazmatu, nebo plazmy? *Naše řeč*, 1966, roč. 49, s. 310.
- [33] FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. ISBN 9781107684935.
- [34] PLAZMA – 4. SKUPENSTVÍ LÁTKY. [PDF dokument online]. Katedra fyziky na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni, 2013-02-01 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://www.kfy.zcu.cz/dokumenty/AFY/AFY_v2.pdf>.
- [35] BURM, K. T. A. L. Plasma: The Fourth State of Matter. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2012, roč. 32, č. 2, s. 401–407, 1572-8986. ISSN 0272-4324. Dostupné z: doi:10.1007/s11090-012-9356-1.
- [36] CHEN, F. F. *Úvod do fyziky plazmatu*. B.m.: Academia, 1984, ISBN (neuvedeno).
- [37] INAN, U. S., GOŁKOWSKI, M. *Principles of Plasma Physics for Engineers and Scientists*. B.m.: Cambridge University Press, 2011. ISBN 978-0521193726.
- [38] DENDY, R. O. *Plasma Dynamics*. Oxford: Oxford University Press, 1990. ISBN 9780198520412.
- [39] HASTINGS, D., GARRETT, H. *Spacecraft-Environment Interactions*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. ISBN 978-0521607568.
- [40] MOTT-SMITH, H. M., LANGMUIR, I. The Theory of Collectors in Gaseous Discharges. *Physical Review*. 1926, roč. 28, č. 4, s. 727–763. doi: 10.1103/PhysRev.28.727.
- [41] ALFVEN, H. Double Layers and Circuits in Astrophysics. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1986, roč. 14, č. 6, s. 779–793. ISSN 0093-3813. doi.: 10.1109/TPS.1986.4316626.
- [42] HUTCHINSON, I. H. *Principles of Plasma Diagnostics*. 2. vyd., B.m.: Cambridge University Press, 2005. ISBN 052167574X.
- [43] PIEL, A. *Plasma Physics: An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas*. B.m.: Springer Science & Business Media, 2010. ISBN 9783642104916.

- [44] DINKLAGE, A., KLINGER, T., MARX, G., SCHWEIKHARD, L. *Plasma Physics: Confinement, Transport and Collective Effects (Lecture Notes in Physics)*. ed. 2005. B.m.: Springer, 2005. ISBN 3540252746.
- [45] BELLAN, P. M. *Fundamentals of Plasma Physics*. B.m.: Cambridge University Press, 2008. ISBN 0521528003.
- [46] *Latest (2010) values of the constants*. [online] NIST Physical Measurement Laboratory, 2012 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>>.
- [47] *Plasma classification (types of plasma)*. [online]. Plasma-Universe.com, 2011-08-16 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://www.plasma-universe.com/Plasma_classification_%28type_of_plasma%29>.
- [48] *Co je to plazma?* [online]. Ústav fyziky atmosféry AV ČR, v.v.i., 2013 [cit. 2013-07-15] Dostupné z URL <<http://www.ufa.cas.cz/html/climaero/topics/iono/definice.html>>.
- [49] *CO JE TO PLAZMA?* [online]. ALDEBARAN, 2012-02-24 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://www.aldebaran.cz/astrofyzika/plazma/basics.html#eq_saha>.
- [50] *VLNY V PLAZMATU* [online]. ALDEBARAN, 2012-02-24 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.aldebaran.cz/astrofyzika/plazma/waves.html>>.
- [51] *Plazmová frekvence* [online]. Ústav fyziky atmosféry AV ČR, v.v.i., 2013 [cit. 2013-07-15] Dostupné z URL <<http://www.ufa.cas.cz/html/climaero/topics/iono/frekvence.html>>.
- [52] ALFVÉN, H. Existence of Electromagnetic-Hydrodynamic Waves. *Nature*. 1942, roč. 150, s. 405–406. ISSN 0028-0836. doi.: 10.1038/150405d0.
- [53] KULHÁNEK, P. Teorie plazmatu. [studijní text pro FJFI ČVUT online] Praha: FJFI ČVUT, 2009 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.aldebaran.cz/studium/fpla.pdf>>.
- [54] ROTH, J. R. *Industrial Plasma Engineering - 2 Volume Set: Industrial Plasma Engineering: Volume 2 - Applications to Nonthermal Plasma Processing*. B.m.: Taylor & Francis, 2001. ISBN 0750305452.
- [55] ARPAGAUS, C., SONNENFELD, A., VON ROHR, P. R. A Downer Reactor for Short-time Plasma Surface Modification of Polymer Powders. *Chemical Engineering & Technology*, 2005, roč. 28, č. 1, s. 87–94. ISSN 1521-4125. doi 10.1002/ceat.200407045.
- [56] PÍCHAL, J., HLADÍK, J., ŠPATENKA, P. Atmospheric-Air Plasma Surface Modification of Polyethylene Powder. *Plasma Processes and Polymers*. 2009, roč. 6, č. 2, s. 148–153. ISSN 1612-8869. doi 10.1002/ppap.200800080.
- [57] *Limits of Human Exposure to Radiofrequency Electromagnetic Fields in the Frequency Range From 3 KHz to 300 GHz*. [online] Government of Canada Publications. 2013-04-03 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://publications.gc.ca/site/eng/85196/publication.html>>.

- [58] ČESKO. Vyhláška o plánu přidělení kmitočtových pásem (národní kmitočtová tabulka) - Předpis č. 105/2010. Ze dne 2. dubna 2010. *Sbírka zákonů, Česká republika*. [online], 2000, částka 38, s. 1178-1296. ISSN 1211-1244. [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL: <www.mvcr.cz/soubor/sb038-10-pdf.aspx>.
- [59] U.S. Government Printing Office. *e-CFR: Title 47: Telecommunication*. [online]. [cit. 2013-07-15]. Authority: 47 U.S.C. 4, 301, 302, 303, 304, 307. Dostupné z URL: <<http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?c=ecfr&SID=5e4e235244d46471ab3292c531564554&rgn=div5&view=text&node=47:1.0.1.1.18&idno=47>>.
- [60] Český telekomunikační úřad. Všeobecné oprávnění č. VO-R/10/09.2010-11 k využívání rádiových kmitočtů a k provozování zařízení krátkého dosahu. [2010-09-29]. *TELEKOMUNIKAČNÍ VĚSTNÍK*. [online], 2000, částka 18, s. 894-912. ISSN 0862-724X. [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL: <http://portal.gov.cz/portal/publikujici/a9qaats/vestniky/5259_doc.pdf>.
- [61] LIEBERMAN, M. A., LICHTENBERG, A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. B.m.: Wiley-Interscience, 1994. ISBN 0471005770.
- [62] *Elementární procesy v plazmatu*. [online] Fyzikální sekce Matematicko-fyzikální fakulty UK 2013-07-15 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://physics.mff.cuni.cz/to.cs/kfpp/s4r/plazma/?p=1>>.
- [63] *Nizkoteplotní plazma V – srážky v plazmatu*. [online]. ALDEBARAN, 2012 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_47_pla.php>.
- [64] *Nizkoteplotní plazma VI – srážky v plazmatu II*. [online]. ALDEBARAN, 2012 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://www.aldebaran.cz/bulletin/2013_04_vla.php>.
- [65] *Diagnostika plazmatu*. [online] Fyzikální sekce Matematicko-fyzikální fakulty UK 2013-07-15 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://physics.mff.cuni.cz/to.cs/kfpp/s4r/plazma/?p=2>>.
- [66] ŠMÍD, R. *Study of radio frequency low pressure glow discharges*. [PDF dokument online] Brno, 2010. dizertační (Ph.D.). Masarykova univerzita v Brně. Přírodovědecká fakulta, [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://is.muni.cz/th/22440/prif_d/Diz_verze061.pdf>.
- [67] DVOŘÁK, P. *Komplexní diagnostika reaktivního plazmatu doutnavého výboje*. [PDF dokument online] Brno, 2005. dizertační (Ph.D.). Masarykova univerzita v Brně. Přírodovědecká fakulta, [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://is.muni.cz/th/16711/prif_d/diz.pdf>.
- [68] BRUNDLE, C. R., EVANS, C. A., WILSON, S. *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. B.m.: Gulf Professional Publishing, 1992. ISBN 9780750691680.
- [69] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii - výkladový slovník*. [online] 2005-07-28 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/povrch.html>.

- [70] VICKERMAN, J. C., GILMORE, I. ed. *Surface Analysis: The Principal Techniques*. 2. vyd. B.m.: Wiley, 2009. ISBN 978-0470017647.
- [71] *Surface tension*. [online] Kibron Inc., 2013-07-15 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.kibron.com/surface-tension>>.
- [72] ADAMSON, A. W., GAST, A. P. *Physical chemistry of surfaces*. New York: Wiley, 1997. ISBN 0585295174.
- [73] JANALÍK, J., ŠTÁVA, P. *Mechanika tekutin*. B.m.: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2002. ISBN 9788024800387.
- [74] HANSEN, F. K. *The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces A short overview of frequently used methods*. [PDF dokument online] University of Oslo, 2004 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://folk.uio.no/fhansen/surface_energy.pdf>.
- [75] *Glossary of Surface Science Terms*. [online] ramé-hart instrument co. 2013-04-12 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.ramehart.com/glossary.htm>>.
- [76] *Measurements*. [online] Attension, 2011-05-06 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.attension.com/applications/measurements>>.
- [77] *surface tension science definition*. [online] YOUR DICTIONARY 2012-06-05 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://science.yourdictionary.com/surface-tension>>.
- [78] YOUNG, T., LEITCH, J. *Miscellaneous works of the late Thomas Young*. B.m.: London, J. Murray, 1855 [cit. 2013-05-17]. Dostupné z URL: <<http://archive.org/details/cu31924012493734>>.
- [79] ZISMAN, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In: *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. B.m.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964, *Advances in Chemistry*, s. 1–51. ISBN 0-8412-0044-0. doi.: <http://dx.doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>.
- [80] WILHELMY, L. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. *Annalen der Physik*. 1863, roč. 195, č. 6, s. 177–217. ISSN 1521-3889. doi.: 10.1002/andp.18631950602.
- [81] WASHBURN, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*. 1921, roč. 17, č. 3, s. 273–283. doi.: 10.1103/PhysRev.17.273.
- [82] WASHBURN, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*. 1921, roč. 17, č. 3, s. 273–283. doi:10.1103/PhysRev.17.273.
- [83] GIRIFALCO, L. A., GOOD, R. J. A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension. *The Journal of Physical Chemistry*. 1957, roč. 61, č. 7, s. 904–909. ISSN 0022-3654. doi.: 10.1021/j150553a013.
- [84] KWOK, D. Y., NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999, roč. 81, č. 3, s. 167–249. ISSN 0001-8686. doi: 10.1016/S0001-8686(98)000876.

- [85] OWENS, D. K., WENDT, R. C.. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1969, roč. 13, č. 8, s. 1741–1747. ISSN 1097-4628. doi:10.1002/app.1969.070130815.
- [86] WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1971, roč. 34, č. 1, s. 19–30. ISSN 1935-3065. doi.: 10.1002/polc.5070340105.
- [87] VAN OSS, C. J., CHAUDHURY, M. K., GOOD, R. J. Monopolar surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1987, roč. 28, s. 35–64. ISSN 0001-8686. doi.: 10.1016/0001-8686(87)80008-8.
- [88] *Surface Energy Methods Summary*. [PDF dokument online] First Ten Angstroms, Inc., 2006-02-15 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.firsttenangstroms.com/pdfdocs/SurfaceEnergyMethods.pdf>>.
- [89] THOMSEN, F., *Practical contact angle measurement (5): Custom-made models - from contact angle to surface free energy*. [online] KRÜSS GmbH, 2008 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://www.kruss.de/en/newsletter/newsletter-archiv/2008/issue-20/application/application-02.html>>.
- [90] Mironov, V. L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy* [online]. N. Novgorod: Institute of Physics of Microstructures of RAS, 2004. [cit. 2013-05-17]. ISBN neuvedeno. Dostupné z URL: <http://ipmras.ru/UserFiles/publications/mironov/Fundamentals_SPM.pdf>
- [91] *Tunelový jev*. [online] Encyklopedie fyziky [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <<http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/738-tunelovy-jev>>.
- [92] DESMET, T., MORENT, R., DE GEYTER, N., LEYS, C., SCHACHT, E., DUBRUEL, P. Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review. *Biomacromolecules*, 2009, roč. 10, č. 9, s. 2351–2378. ISSN 1526-4602. doi 10.1021/bm900186s.
- [93] SIOW, K. S., BRITCHER, L., KUMAR, S., GRIESSER, H. J. Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization - A Review. *Plasma Processes and Polymers*, 2006, roč. 3, č. 6-7, s. 392–418. doi 10.1002/ppap.200600021.
- [94] MORENT, R., GEYTER, N. D., LEYS, C. Effects of operating parameters on plasma-induced PET surface treatment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, roč. 266, č. 12–13, s. 3081–3085. ISSN 0168-583X. doi 10.1016/j.nimb.2008.03.166.
- [95] *Biomaterials Lecture 13 Surfaces: Contact Angle Phenomena and Wetting* [online]. The University of Southern Mississippi, 2012-02-18 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://www.usm.edu/pattonresearchgroup/PSC475/Lecture%20Notes/Lec13_Surfaces.pdf>.
- [96]. KOHLI, R., MITTAL, K., L. *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Contaminant Removal and Monitoring*. B.m.: William Andrew, 2012. ISBN 9781437778816.

- [97] KORZEC, D., ENGEMANN, J. Large area lubricant removal by use of capacitively coupled RF and slot antenna microwave plasma source. *Surface and Coatings Technology*, 1997, roč. 89, č. 1–2, s. 165–176. ISSN 0257-8972. doi 10.1016/S0257-8972(96)03093-9.
- [98] OHL, A., STROBEL, H., RÖPCKE, J., KAMMERSTETTER, H., PRIES, A., SCHNEIDER, M. Investigation of plasma surface cleaning in planar low-pressure microwave discharges. *Surface and Coatings Technology*, 1995, roč. 74–75, Part 1, s. 59–62. ISSN 0257-8972. doi 10.1016/0257-8972(95)08221-2.
- [99] KERSTEN, H., STEFFEN, H., BEHNKE, J. F. Investigations on plasma-assisted surface cleaning of aluminum contaminated with lubricants. *Surface and Coatings Technology*, 1996, roč. 86–87, Part 2, s. 762–768. ISSN 0257-8972. doi 10.1016/S0257-8972(96)03030-7.
- [100] DARTEVELLE, C., MCALPINE, E., THOMPSON, G. E., ALEXANDER, M. R. Low pressure plasma treatment for improving the strength and durability of adhesively bonded aluminium joints. *Surface and Coatings Technology*, 2003, roč. 173, č. 2–3, s. 249–258. ISSN 0257-8972. doi 10.1016/S0257-8972(03)00427-4.
- [101] KAR, R., BARVE, S. A., SINGH, S. B., BARVE, D. N., CHAND, N., PATIL, D. S. Diagnostics of microwave ECR generated plasma: Effect of contaminated reference electrode. *Vacuum*, 2010, roč. 85, č. 2, s. 151–155. ISSN 0042-207X. doi 10.1016/j.vacuum.2010.05.003.
- [102] BANERJEE, K. K., KUMAR, S., BREMMELL, K. E., GRIESSER, H. J. Molecular-level removal of proteinaceous contamination from model surfaces and biomedical device materials by air plasma treatment. *Journal of Hospital Infection*, 2010, roč. 76, č. 3, s. 234–242. ISSN 0195-6701. doi 10.1016/j.jhin.2010.07.001.
- [103] CHU, P. K., CHEN, J. Y., WANG, L. P., HUANG, N. Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2002, roč. 36, č. 5-6, s. 143–206. ISSN 0927-796X. doi 10.1016/S0927-796X(02)00004-9.
- [104] ANDERS, A. Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing. *Surface and Coatings Technology*, 2004, roč. 183, č. 2–3, s. 301–311. ISSN 0257-8972. doi 10.1016/j.surfcoat.2003.09.049.
- [105] YEUNG, K. W. K., POON, R. W. Y., LIU, X. Y. a kol. Investigation of nickel suppression and cytocompatibility of surface-treated nickel-titanium shape memory alloys by using plasma immersion ion implantation. *Journal of biomedical materials research. Part A*. 2005, roč. 72, č. 3, s. 238–245. ISSN 1549-3296. doi.: 10.1002/jbm.a.30201.
- [106] POON, R. W. Y., LIU, X. Y., CHUNG, C. Y. a kol. Surface and corrosion characteristics of carbon plasma implanted and deposited nickel-titanium alloy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2005, roč. 23, č. 3, s. 525–530. doi.: 10.1116/1.1897702.
- [107] LIU, X. Y., POON, R. W. Y., KWOK, S. C. H. a kol. Structure and properties of Ca-plasma-implanted titanium. *Surface and Coatings Technology*. 2005, roč. 191, č. 1, s. 43–48. ISSN 0257-8972. doi.: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.118.

- [108] KWOK, S. C. H., YANG, P., WANG, J., a kol. Hemocompatibility of nitrogen-doped, hydrogen-free diamond-like carbon prepared by nitrogen plasma immersion ion implantation-deposition. *Journal of biomedical materials research. Part A*. 2004, roč. 70, č. 1, s. 107–114. ISSN 1549-3296. doi.: 10.1002/jbm.a.30070.
- [109] CHU, P. K. Plasma surface treatment of artificial orthopedic and cardiovascular biomaterials. *Surface and Coatings Technology*, 2007, roč. 201, č. 9–11, s. 5601–5606. ISSN 0257-8972. doi 10.1016/j.surfcoat.2006.07.003.
- [110] YIN, Y. a kol. Acetylene plasma polymerized surfaces for covalent immobilization of dense bioactive protein monolayers. *Surface and Coatings Technology*, 2009, roč. 203, č. 10–11, s. 1310–1316. ISSN 0257-8972. doi 10.1016/j.surfcoat.2008.10.035.
- [111] QI, H. J., WANG, D., MA, Z. L., a kol. Molecular structure and hydrophobicity of polymeric fluorocarbon films deposited on PET substrates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, roč. 85, č. 9, s. 1843–1850. ISSN 1097-4628. doi 10.1002/app.10795.
- [112] SEO, M.-K., PARK, S.-J., LEE, S.-K. Influence of atmospheric plasma on physicochemical properties of vapor-grown graphite nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, roč. 285, č. 1, s. 306–313. ISSN 0021-9797. doi 10.1016/j.jcis.2004.10.068.
- [113] WEN, H.-Ch. a kol. Effects of ammonia plasma treatment on the surface characteristics of carbon fibers. *Surface and Coatings Technology*, 2006, roč. 200, č. 10, s. 3166–3169. ISSN 0257-8972. doi 10.1016/j.surfcoat.2005.07.036.
- [114] YOON, J. Y., JUN, J., KWAK, S. Amino functionalization of carbon nanotube surfaces with NH₃ plasma treatment. *Applied Surface Science*, 2010, roč. 256, č. 23, s. 6941–6944. ISSN 0169-4332. doi 10.1016/j.apsusc.2010.04.075.
- [115] CHEN, LIANG, B., LU, D., OGINO, A., Xiangke WANG, X., NAGATSU, M. Amino group introduction onto multiwall carbon nanotubes by NH₃/Ar plasma treatment. *Carbon*, 2010, roč. 48, č. 4, s. 939–948. ISSN 0008-6223. doi 10.1016/j.carbon.2009.10.033.
- [116] KRÁL, M., OGINO, A., NAGATSU, M. Effect of hydrogen on amino group introduction onto the polyethylene surface by surface-wave plasma chemical modification. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, roč. 41, č. 10, s. 105213. ISSN 0022-3727. doi 10.1088/0022-3727/41/10/105213.
- [117] SCHRÖDER, K., MEYER-PLATH, A., KELLER, D., a kol. Plasma-Induced Surface Functionalization of Polymeric Biomaterials in Ammonia Plasma. *Contributions to Plasma Physics*, 2001, roč. 41, č. 6, s. 562–572. ISSN 1521-3986. doi 10.1002/1521-3986(200111)41:6<562::AID-CTPP562>3.0.CO;2-Y.
- [118] MÜLLER, F. A., MÜLLER, L., HOFMANN, I., a kol. Cellulose-based scaffold materials for cartilage tissue engineering. *Biomaterials*, 2006, roč. 27, č. 21, s. 3955–3963. ISSN 0142-9612. doi 10.1016/j.biomaterials.2006.02.031.

- [119] VESEL, A., MOZETIC, M., HLADNIK, A., a kol. Modification of ink-jet paper by oxygen-plasma treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, roč. 40, č. 12, s. 3689–3696. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi 10.1088/0022-3727/40/12/022.
- [120] WAN, Y., a kol. Cell adhesion on gaseous plasma modified poly-(l-lactide) surface under shear stress field. *Biomaterials*, 2003, roč. 24, č. 21, s. 3757–3764. ISSN 0142-9612. doi 10.1016/S0142-9612(03)00251-5.
- [121] WAN, Y., TU, C., YANG, J., BEI, J., WANG, S. Influences of ammonia plasma treatment on modifying depth and degradation of poly(L-lactide) scaffolds. *Biomaterials*, 2006, roč. 27, č. 13, s. 2699–2704. ISSN 0142-9612. doi 10.1016/j.biomaterials.2005.12.007.
- [122] ZHU, X., CHIAN, K. S., Chan-Park M. B. E., Lee, S. T. Effect of Argon-Plasma Treatment on Proliferation of Human-Skin-Derived Fibroblast on Chitosan Membrane in Vitro. *J Biomed Mater Res Pt A*, 2005, roč. 73A, č. 3, s. 264–274. ISSN 1549-3296.
- [123] SILVA, S. S., LUNA, S. M., GOMES, M. E., a kol. Plasma surface modification of chitosan membranes: characterization and preliminary cell response studies. *Macromolecular Bioscience*, 2008, roč. 8, č. 6, s. 568–576. ISSN 1616-5195. doi 10.1002/mabi.200700264.
- [124] OGINO, A., KRAL, M., NARUSHIMA, K., YAMASHITA, M., NAGATSU, M. Surface Amination of Biopolymer Using Surface-Wave Excited Ammonia Plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, roč. 45, č. No. 10B, s. 8494–8497. ISSN 0021-4922. doi 10.1143/JJAP.45.8494.
- [125] LII, C., LIAO, C., STOBINSKI, L., TOMASIK, P. Effects of hydrogen, oxygen, and ammonia low-pressure glow plasma on granular starches. *Carbohydrate Polymers*, 2002, roč. 49, č. 4, s. 449–456. ISSN 0144-8617. doi 10.1016/S0144-8617(01)00351-4.
- [126] LIM, H. R. a kol. Surface modification for enhancing behaviors of vascular endothelial cells onto polyurethane films by microwave-induced argon plasma. *Surface and Coatings Technology*, 2008, roč. 202, č. 22–23, s. 5768–5772. ISSN 0257-8972. doi 10.1016/j.surfcoat.2008.06.115.
- [127] LEE, S. G. a kol. Enhanced cell affinity of poly(d,l-lactic-co-glycolic acid) (50/50) by plasma treatment with β -(1 \rightarrow 3) (1 \rightarrow 6)-glucan. *Surface and Coatings Technology*, 2007, roč. 201, č. 9–11, s. 5128–5131. ISSN 0257-8972. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.040.
- [128] DELGADO-RIVERA, R., a kol. Microscale plasma-initiated patterning of electrospun polymer scaffolds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, roč. 84, č. 2, s. 591–596. ISSN 0927-7765. doi 10.1016/j.colsurfb.2011.01.014.
- [129] GOGEL, D., WEINL, M., LINDNER, J. K. N., a STRITZKER, B. Plasma modification of nanosphere lithography masks made of polystyrene beads. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 2010 roč. 12, č. 3, s. 740–744. ISSN 1454-4164.
- [130] JUNKAR, I., CVELBAR, U., VESEL, A., HAUPTMAN, N., MOZETIČ, M. The Role of Crystallinity on Polymer Interaction with Oxygen Plasma. *Plasma*

Processes and Polymers, 2009, roč. 6, č. 10, s. 667–675. ISSN 1612-8869. doi 10.1002/ppap.200900034.

[131] MANTOVANI, D., M. CASTONGUAY, M., PAGEAU, J. F., FISET, M., LAROCHE, G. Ammonia RF-Plasma Treatment of Tubular ePTFE Vascular Prostheses. *Plasmas and Polymers*, 1999, roč. 4, č. 2-3, s. 207–228. ISSN 1084-0184, 1572-8978. doi 10.1023/A:1021805110689.

[132] FUMAGALLI, F., KYLIÁN, O., AMATO, L., HANUŠ, J., ROSSI, F. Low-pressure water vapour plasma treatment of surfaces for biomolecules decontamination. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012, roč. 45, č. 13, s. 135203. ISSN 0022-3727. doi:10.1088/0022-3727/45/13/135203.

[133] PETITJEAN, L., RICARD, A. Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1984, roč. 17, č. 5, s. 919. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/17/5/008.

[134] CASTELL, R., IGLESIAS, E. J., RUIZ-CAMACHO, J. Glow discharge plasma properties of gases of environmental interest. *Brazilian Journal of Physics*. 2004, roč. 34, č. 4b, s. 1734–1737. ISSN 0103-9733. doi:10.1590/S0103-97332004000800040.

[135] JOHNSON, R. C., ASUNDI, R. K. A New Band System of Carbon Monoxide (3 1S-2 1P), with Remarks on the Angstrom Band System. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1929, roč. 123, č. 792, s. 560–574. ISSN 0950-1207. doi:10.1098/rspa.1929.0084.

[136] MAYO, D. W., MILLER, F. A., HANNAH, R. W. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. 1 edition. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2004. ISBN 9780471248231.

[137] PRŮŠOVÁ, A., ŠMEJKALOVÁ, D., CHYTILOVÁ, M., VELEBNÝ, V., KUČERÍK, J. An alternative DSC approach to study hydration of hyaluronan. *Carbohydrate Polymers*. 2010, roč. 82, č. 2, s. 498–503. ISSN 0144-8617. doi:10.1016/j.carbpol.2010.05.022.

[138] BENEŠOVÁ, K., PEKAŘ, M., LAPČÍK, L., KUČERÍK, J. Stability evaluation of n-alkyl hyaluronic acid derivatives by DSC and TG measurement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, roč. 83, č. 2, s. 341–348. ISSN 1388-6150, 1572-8943. doi:10.1007/s10973-005-6870-x

[139] ACQUAVIVA, S., De GIORGI, M. L. High-resolution investigations of C₂ and CN optical emissions in laser-induced plasmas during graphite ablation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2002, roč. 35, č. 4, s. 795. ISSN 0953-4075. doi:10.1088/0953-4075/35/4/304.

[140] ABDELLI-MESSACI, S., KERDJA, T., BENDIB, A., MALEK, S. CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, roč. 60, č. 7–8, Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications (LIBS 2004) Third International Conference LIBS Malaga Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications (LIBS 2004) Third International Conference, s. 955–959. ISSN 0584-8547. doi:10.1016/j.sab.2005.07.002.

- [141] Grulich, O. *Povrchové modifikace tenkých filmů hyaluronanu s použitím plazmatu*. Diplomová práce, 2009. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín.
- [142] *Spectroscopic Tools*. [online] Science and fun pages [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL < <http://www.science-and-fun.de/tools/>>.
- [143] *Infrared Spectroscopy of Natural Organic Molecules*. [online] Princeton University webpage [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL < <http://geoweb.princeton.edu/research/geochemistry/research/organics-carboxyl.html> >.
- [144] IBRAHIM, M., Nada, A. Density functional theory and FTIR spectroscopic study of carboxyl group. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2005, roč. 34, č. 12, s. 911–917. ISSN 0019-5596.
- [145] *IR Spectroscopy Tutorial: Carboxylic Acids*. [online] University of Colorado, Boulder, Chemistry and Biochemistry Department webpage [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL < <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/carbacidsir.html> >.

SEZNAM PUBLIKACÍ

Patenty

- Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín. *Zařízení pro povrchovou úpravu plazmatem generovaným za normálního tlaku*. Česká republika. Patentový spis CZ 304838 B6. 15. 10. 2014. (spolupůvodce)

Užitné vzory

- Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín. *Transparentní polymerní desky se zvýšenou otěruvzdorností*. Česká republika. Užitný vzor CZ 26662 U1. 24. 03. 2014. (spolupůvodce)

Publikace v časopisech (s IF)

- GRULICH, O., KREGAR, Z., MODIC, M., VESEL, A., CVELBAR, U., MRACEK, A., PONIZIL, P. Treatment and Stability of Sodium Hyaluronate Films in Low Temperature Inductively Coupled Ammonia Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2012, roč. 32, č. 5, s. 1075–1091. ISSN 0272-4324, 1572-8986. doi:10.1007/s11090-012-9387-7.
- CHVÁTALOVÁ, L., ČERMÁK, R., MRÁČEK, A., GRULICH, O., VESEL, A., PONÍŽIL, P., MINAŘÍK, A., CVELBAR, U., BENÍČEK, L., SAJDL, P. The effect of plasma treatment on structure and properties of poly(1-butene) surface. *European Polymer Journal*. 2012, roč. 48, č. 4, s. 866–874. ISSN 0014-3057. doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.02.007.
- SEDLACIK, M., PAVLINEK, V., LEHOCKY, M., MRACEK, A., GRULICH, O., SVRCINOVA, P., FILIP, P., VESEL, A. Plasma-treated carbonyl iron particles as a dispersed phase in magnetorheological fluids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011, roč. 387, č. 1–3, s. 99–103. ISSN 0927-7757. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.07.035.
- MRÁČEK, A., LEHOCKÝ, M., SMOLKA, P., GRULICH, O., VELEBNÝ, V. The allylamine grafting on the plasma pre-treated polyester nonwoven fabric: Preparation, characterization and utilization. *Fibers and Polymers*. 2010, roč. 11, č. 8, s. 1106–1110. ISSN 1229-9197, 1875-0052. doi:10.1007/s12221-010-1106-5.

Články v časopisech (recenzované, bez IF)

- SMOLKA, P., JULINA, J., MINAŘÍK, A., GRULICH, O. Metody stanovení povrchových energií tenkých vrstev na polymerních substrátech, *Plasty a kaučuk*. 2010, 47 (11-12), 333–335.

Příspěvky ve sbornících:

- GRULICH, O., MRACEK, A., PONIZIL, P. Contamination of commercial plasma reactors. *Potential and Applications of surface Nanotreatment of Polymers and Glass - Book of Extended Abstracts*. 2012, MUNI Press, Brno, Czech Republic, ISBN 978-80-210-5979-5.
- GRULICH, O., MRÁČEK, A., CVELBAR, U., VESEL, A., KREGAR, Z., Additional amino groups creation on hyaluronan films by low-temperature plasma. *3rd International Conference on Advanced Plasma Technologies (iCAPT-III)*. 14. –16. June 2010, Lake Bohinj, Slovenia, s. 45–50, ISBN 978-961-90025-9-9.
- MATOUŠEK, T., GRULICH, O., PONÍŽIL, P. Promoting the biodegradability of polymers using plasma treatment. *Potential and Applications of surface Nanotreatment of Polymers and Glass - Book of Extended Abstracts*. 2012, MUNI Press, Brno, Czech Republic, ISBN 978-80-210-5979-5.

ŽIVOTOPIS

- Ing. Ondřej Grulich, nar. 1985 v Hodoníně
- Státní příslušnost – česká
- E-mail: grulich@ft.utb.cz

Afilace:

¹Centrum polymerních systémů, Univerzitní institut, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Nad Ovčírnou 3685, 760 01 Zlín, Česká republika.

²Ústav fyziky a materiálového inženýrství, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 5555, 76001 Zlín, Česká Republika

¹Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovcirnou 3685, 760 01 Zlin, Czech Republic.

²Department of Physics and Materials Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín, Czech Republic

Vzdělání:

- Období: 2009 – současnost

Doktorské studium v oboru: Chemie a technologie materiálů

Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

(Téma dizertační práce: “Povrchové úpravy biomateriálů v plazmatu”)

- Období: 2007–2009

Navazující magisterské studium v oboru: Materiálové inženýrství

Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

(Diplomová práce: “Povrchové modifikace tenkých filmů hyaluronanu s použitím plazmatu”)

- Období: 2004–2007

Bakalářské studium v oboru: Chemie a technologie materiálů

Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

(Bakalářská práce: “Využití numerických metod při analýze tlumících parametrů materiálu”)

- Období: 2000–2004

Purkyňovo Gymnázium, Strážnice

Odborná příprava, školení a stáže:

- Období: 6. června 2014

Seminář: Kontrola kvality v povrchových úpravách

Gamin s.r.o., Brno

- Období: Leden 2011

Školení o měření a interpretaci vibračních spekter

Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a Vysoká škola chemicko-technologická, Praha

- Období: 6. září 2010 – 28. listopadu 2010

Studijně-výzkumný pobyt: Monitorování syntézy zeolitů, jejich charakterizace a vyhodnocování katalytických reakcí

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropedica, Rio de Janeiro, Brazílie

- Období: 1. března 2010 – 31. května 2010

Studijně-výzkumný pobyt: Modifikace materiálů v nízkotlakém plazmatu a charakterizace jejich povrchů

J. Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia (Department of Surface Engineering and Optoelectronics)

Účast na projektech:

- Období: 2012

Hlavní řešitel

IGA/035/FT/12/D (Interní grant Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně) – Povrchové úpravy materiálů v plazmatu

- Období: září 2009 – prosinec 2012

Člen výzkumného týmu

GAČR 104/09/H080 (doktorský grantový projekt ČR) – Plazmochemické procesy a jejich technologické aplikace.

- Období: 2011

Člen výzkumného týmu

IGA/13/FT/11/D (Interní grant Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně) – Fyzikální a fyzikálně-chemické modifikace a charakterizace polymerů

- Období: 19. – 21. září. 2011

Člen organizačního týmu pořadatelů

Soustředění doktorského týmu grantu GAČR 104/09/H080 v Kostelci u Zlína

- Období: září 2009 – duben 2011

Člen projektového týmu Separční metody (1.1.1.3.7)

CZ.1.07/2.2.00/07.0143 (Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund and the national budget of Czech Republic) - Inovace vybraných předmětů vyučovaných na ÚFMI

- Období: 2010

Hlavní řešitel

IGA/26/FT/10/D (Interní grant Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně) - Studium fyzikálních vlastností materiálů

- Období: 14. – 18. června 2010

Člen organizačního týmu pořadatelů

International Conference on Advanced Plasma Technologies (iCAPT-III) - 62nd IUVSTA Workshop on Plasma Synthesis and Modification of Nanomaterials” (Lake Bohinj, Slovenia)

Pracovní zkušenosti v oboru:

- Období: 1. listopadu 2013 – současnost
Akademický pracovník – asistent
Fakulta technologická (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně)
- Období: 1. září 2013 – současnost
Junior researcher
Centrum polymerních systémů - CZ.1.05/2.1.00/03.0111 (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně)
- Období: 1. května 2013 – 31. srpna 2013
Výzkumný projektový pracovník
Centrum polymerních systémů - CZ.1.05/2.1.00/03.0111 (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně)
- Období 9. 6. 2008 – 29. 8. 2008
Dělník – lisař
Obsluha vstřikovacího stroje
Zelinger plast s. r. o., Tečovská 961, 763 02 Zlín – Malenovice

PŘÍLOHA: TIŠTĚNÉ PUBLIKACE (CHRONOLOGICKY)

1. MRÁČEK, A., LEHOCKÝ, M., SMOLKA, P., GRULICH, O., VELEBNÝ, V. The allylamine grafting on the plasma pre-treated polyester nonwoven fabric: Preparation, characterization and utilization. *Fibers and Polymers*. 2010, roč. 11, č. 8, s. 1106–1110. ISSN 1229-9197, 1875-0052. doi:10.1007/s12221-010-1106-5.
2. SMOLKA, P., JULINA, J., MINAŘÍK, A., GRULICH, O. Metody stanovení povrchových energií tenkých vrstev na polymerních substrátech, *Plasty a kaučuk*. 2010, 47 (11-12), 333–335.
3. SEDLACIK, M., PAVLINEK, V., LEHOCKY, M., MRACEK, A., GRULICH, O., SVRCINOVA, P., FILIP, P., VESEL, A. Plasma-treated carbonyl iron particles as a dispersed phase in magnetorheological fluids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011, roč. 387, č. 1–3, s. 99–103. ISSN 0927-7757. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.07.035.
4. CHVÁTALOVÁ, L., ČERMÁK, R., MRÁČEK, A., GRULICH, O., VESEL, A., PONÍŽIL, P., MINAŘÍK, A., CVELBAR, U., BENÍČEK, L., SAJDL, P. The effect of plasma treatment on structure and properties of poly(1-butene) surface. *European Polymer Journal*. 2012, roč. 48, č. 4, s. 866–874. ISSN 0014-3057. doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.02.007.
5. GRULICH, O., KREGAR, Z., MODIC, M., VESEL, A., CVELBAR, U., MRACEK, A., PONIZIL, P. Treatment and Stability of Sodium Hyaluronate Films in Low Temperature Inductively Coupled Ammonia Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2012, roč. 32, č. 5, s. 1075–1091. ISSN 0272-4324, 1572-8986. doi:10.1007/s11090-012-9387-7.
6. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín. *Transparentní polymerní desky se zvýšenou otěruvzdorností*. Česká republika. Užitečný vzor CZ 26662 U1. 24. 03. 2014. (spolupůvodce)
7. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín. *Zařízení pro povrchovou úpravu plazmatem generovaným za normálního tlaku*. Česká republika. Patentový spis CZ 304838 B6. 15. 10. 2014. (spolupůvodce)

The Allylamine Grafting on the Plasma Pre-treated Polyester Nonwoven Fabric: Preparation, Characterization and Utilization

Aleš Mráček*, Marián Lehocký¹, Petr Smolka, Ondřej Grulich, and Vladimír Velebný²

*Department of Physics and Materials Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín,
Nad Stráněmi 4511, 76005 Zlín, Czech Republic*

¹*Medical Materials Research Centre, Tomas Bata University in Zlín, Nám. T.G.Masaryka 5555, Zlín, 76001, Czech Republic*

²*CPN Ltd., Dolní Dobrouč 401, 561 02 Dolní Dobrouč, Czech Republic*

(Received April 8, 2010; Revised August 16, 2010; Accepted August 25, 2010)

Abstract: This article describes the novel possibility of the polyester (polyethylene terephthalate) surface modification by plasma treatment. Moreover, this modified polyester could be component for the composite material (with hyaluronic acid) used in the wound healing. In this study, the experimental methods: FT-IR spectroscopy, the contact angle measurement, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy were used for the surface modified polyester characterisation.

Keywords: Polyester, Allylamine, Surface modification, Synthetic biomaterials, Biomedical applications, Scaffolds, FT-IR, XPS, SEM, Contact angle measurement

Introduction

The polyester (PET) nonwoven fabrics have wide spectra of possible applications due to their excellent chemical and mechanical properties compare to other synthetic polymers [1]. Presently, the polyester fibers and nonwoven fabrics, as synthetic biomaterials, are used for many medical (stents) [2,3], molecular biology applications or tissue engineering (scaffolds) [2,4,5]. Often, the surface modifications of PET are necessary for further utilisation. Therefore, the plasma pre-treatment and finishing of PET becomes more and more popular as possibility of surface modification [6,7-9]. The plasma treatment modifications of the PET surfaces are frequent in order to improving wettability [10] or water-repellent improvement [11]. Consequently, the treatment goals are very often functional water compatible group binding, such as -COOH, -OH, -NH₂ [7-9,12-21], or TiO₂/MoO₃ [22]. Moreover, the amine (-NH₂) groups are very important for chemical reactions with proteins or surface interactions with cells [1]. The synthetic biomaterials, such as poly(tetrafluoroethylene), modified by NH₂ were used for peptide immobilization [23]. Some surface modifications experiments are only focused on the plasma surface modification without following physical-chemical treatment and these plasma pretreated surfaces are directly used for biochemical reaction (PEGylation) [1], molecular biology application [24,25] or biosensors (thin metal layers on PET [26]).

This paper is focused to the plasma treatment and following novel surface modification of polyester for further biomedical applications.

Experimental

Materials

The polyester (nonwoven fabric of polyethylene terephthalate-PET, the area density: $s_m=140 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) was obtained from Inotex, Ltd. This polyester was pre-treated in plasma with processing gasses: argon (Linde Gas, a.s., purity number 3.1.) and nitrogen (Linde Gas, a.s., purity number 3.1.). The modified samples of polyester were exposed (24 h) in allylamine (H₂C=CH-CH₂-NH₂, standard purity 99,5 %, Sigma Aldrich) after pre-treatment in the plasma. The pre-treated samples were by (1 min left) on ambient air after plasma treatment and before allyamine vapour deposition. The n-heptan (viscosity: $\eta(20^\circ\text{C})=0,409 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, density: $\rho(20^\circ\text{C})=684 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and surface energy: $\sigma(20^\circ\text{C})=20,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, Sigma Aldrich) and de-ionized water (viscosity: $\eta(20^\circ\text{C})=1,002 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, density: $\rho(20^\circ\text{C})=998 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and surface energy: $\sigma(20^\circ\text{C})=72,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) were used for the contact angle measurement.

Polyester Modification Processing

The PET samples were pre-treated in the low-temperature pulsed DC discharge plasma at 40 kHz (Plasma system "FEMTO", Diener electronic GmbH+Co. KG). The processing gases were used argon and nitrogen. The time of plasma treatment 300 s, the generator power 100 W and processing gasses flow $90 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ were the processing conditions. The pre-treated PET samples were exposed for 24 h in the allylamine vapour (abbreviation of samples: PET-Ar-allylamine and PET-N₂-allylamine). The hypothesis of allylamine bonding to plasma pre-treatment monomer of PET can be seen in Figure 1 (this hypothesis is deeper discussed by means of XPS measurement in 3rd section Results and discussion).

*Corresponding author: mracek@ft.utb.cz

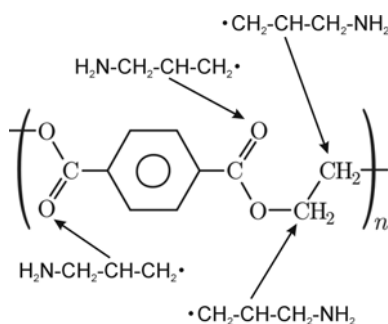


Figure 1. The presumed reaction of the allylamine bonding to PET monomer.

Apparatus and Methods

The infrared spectra were taken using Shimadzu FTIR-8201 (ATR method with SeZn crystal). The spectral resolution of the instrument was 4 cm^{-1} in all spectra determinations.

Washburn method [27] in a modification proposed by the Krüss company for the apparatus Krüss K12 Tensiometer was used to determine water contact angle for virgin and plasma-modified PET. The material was in the form of a non-woven fabric. This approach is based on observing penetration of the liquid into the porous structure of polymeric material. Firstly, so called capillary constant has to be determined with a liquid where zero the contact angle with the solid is expected. The capillary constant value $c = (2,32 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}\text{ cm}^5$ was determined for n-heptane. Then, the measurement with desired liquid is performed and previously acquired capillary constant is used for characterization of the solid material structure. The dependence of the liquid mass square versus time is observed as

$$m^2 = \frac{\cos\theta \cdot \rho^2 \cdot \sigma \cdot c}{\eta} \cdot t \quad (1)$$

where m is the mass of liquid penetrating into the material, η means the dynamic viscosity of the liquid, ρ denotes the density of the liquid, σ signifies the surface free tension of the liquid, c corresponds to the capillary constant and θ is the contact angle between the testing liquid and tested solid material. The contact angle measurement was performed with a holder supplied by Krüss for the Sorption method. Circles with a diameter 12 mm were cut out from the tested PET nonwoven fabrics and placed inside the holder. Three values of the contact angle were averaged to obtain one representative value.

The XPS analysis of PET fibers was carried out with spectrometer (EA 125, DAR 400, Omicron) at an X-ray energy of 1253.6 eV (Mg K_{α}) in the constant pass energy mode (15 eV). The operational pressure was approximately 10^{-6} Pa. The binding energy of N^{1s} can be seen in Figure 2.

The morphologies of the untreated and treated PET fibers were observed by scanning electron microscopy (TESCAN VEGA/LMU).

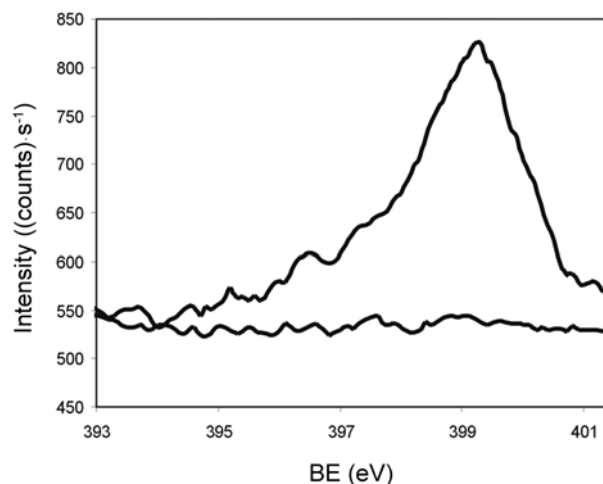


Figure 2. The binding energy of N^{1s} .

Results and Discussion

The infrared spectrum of allylamine (Figure 3) shows the characteristic stretching vibration of amine (asymmetric 3373 cm^{-1} and symmetric 3294 cm^{-1}) and the vibration 3200 cm^{-1} is the overtone of NH_2 bending vibration at 1650 cm^{-1} . The vibration at 3080 cm^{-1} corresponds to the hydrogen asymmetric stretching of $\text{CH}=\text{CH}_2$. The stretching vibration of C-H can be seen at 2980, 2916, and 2854 cm^{-1} . The bending vibration of amine corresponds to 1650 cm^{-1} and overlaps the weak vibration of C=C stretching. The vibration at 1420 cm^{-1} is C-H bending. The peaks at 997, 914, and 825 cm^{-1} can be assigned to the “out of plane” hydrogen wagging [28].

The spectrum of pure polyester fibers can be seen in Figure 4(a). The absorption at 3420 cm^{-1} is overtone of stretching vibration (C=O) at 1710 cm^{-1} for the ester group. The stretching vibration (C-H) of benzene ring occurs at 3030 cm^{-1} . The saturated aliphatic hydrocarbon occurs at 2954 and 2916 cm^{-1} as the asymmetric and symmetric stretching vibration of C-H. The strong carbonyl absorption can be

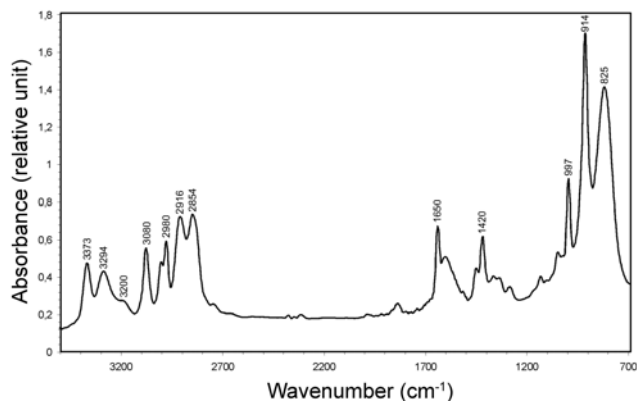


Figure 3. The infrared spectrum of allylamine.

seen at 1710 cm^{-1} . The absorption at 1547 and 1516 cm^{-1} is C-H bending vibration of benzene ring. The bending vibration (H-C-H) of the ethylene group occurs at 1462 cm^{-1} . The absorption at 1350 cm^{-1} is wagging (C-H) for ethylene glycol. Likewise, the absorptions at 1240 cm^{-1} and at 1090 cm^{-1} correspond with the asymmetric stretching vibration of C-O-C and the stretching vibration of O-C. The absorption at 1014 cm^{-1} is bending C-H vibration in plane and the absorption at 720 cm^{-1} is rocking vibration of CH_2 . The PET-

Ar-Allylamine and PET- N_2 -Allylamine samples are shown in Figures 4(b) and 4(c). The absorptions at 3373 cm^{-1} and at 3294 cm^{-1} are asymmetric and symmetric stretching vibration for amine group and the absorption at 1650 cm^{-1} is NH_2 bending vibration [28]. These infrared spectra can be interpreted as an achievement of the allylamine chemical bonding on the surface of PET fibers.

The contact angle values of deionised water at various samples are summarised in Table 1. The insignificant difference of values for the water contact angle can be observed on argon or nitrogen plasma-treated sample compared to the virgin sample. Significantly higher water contact angle value was observed for the plasma-treated sample followed by allylamine grafting. The chemical nature of the allylamine non-polar carbohydrate chain plays important role in this case. Moreover, the SEM images show relatively strong wrinkling of fibres surface which leads to the contact angle value increase.

The surface composition of the pure and modified PET obtained from XPS is summarized in Table 2. As can be seen, the percentage representation of analyzed elements (C, O, N) is different in both modified samples of PET. The amount of nitrogen is increasing for the sample PET-Ar-Allylamine while the content of carbon is decreasing (see pure sample in Table 2). On the other hand, the nitrogen percentage is increasing for sample PET- N_2 -Allylamine in connection with the decrease of oxygen content. The assumption of allylamine bonding in two possibilities (Figure 1) can be voiced due to this percentage differences: (a) the allylamine was grafted via carbon in case argon plasma pre-treatment, (b) the allylamine was incorporated via carbonyl oxygen from carboxylic group in case of the nitrogen plasma pre-treatment. Thus, these results are in agreement with FT-IR results if allows for the proportions of peaks for NH_2 to C-O-C or C=O.

The surface morphology changes between virgin and treated polyester fibers can be seen in the Figure 5. The obvious difference between untreated polyester (Figure 5(a)) and pre-treated polyester by the Ar or N_2 plasma (Figure 5(b) or 5(c)) is observable on the sample surfaces. The

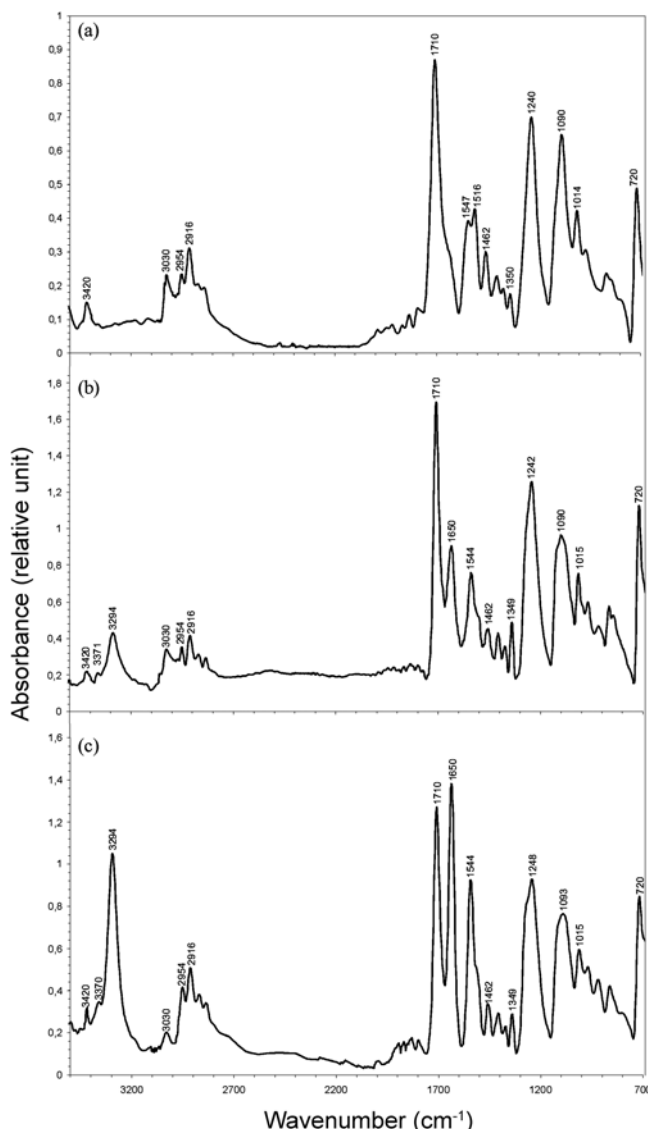


Figure 4. The infrared spectra of polyesters; (a) the pure polyester, (b) PET-Ar-allylamine, and (c) PET- N_2 -allylamine.

Table 2. The surface composition of the pure and modified PET (in percentage)

Sample	C1s	O1s	N1s
Pure PES	84,6±2,5	15,4±0,3	0
PES-Ar-allylamine	78,1±1,8	16,5±0,6	5,4±0,09
PES- N_2 -allylamine	84,3±2,1	10,8±0,4	5±0,1

Table 1. The water contact angles with standard deviation

Sample	Pure PES	PES- N_2 plasma	PES-Ar plasma	PES-Ar-Allylamine	PES- N_2 -Allylamine
Contact angle (degrees)	66±2	65±3	66±1	87±1	85±2

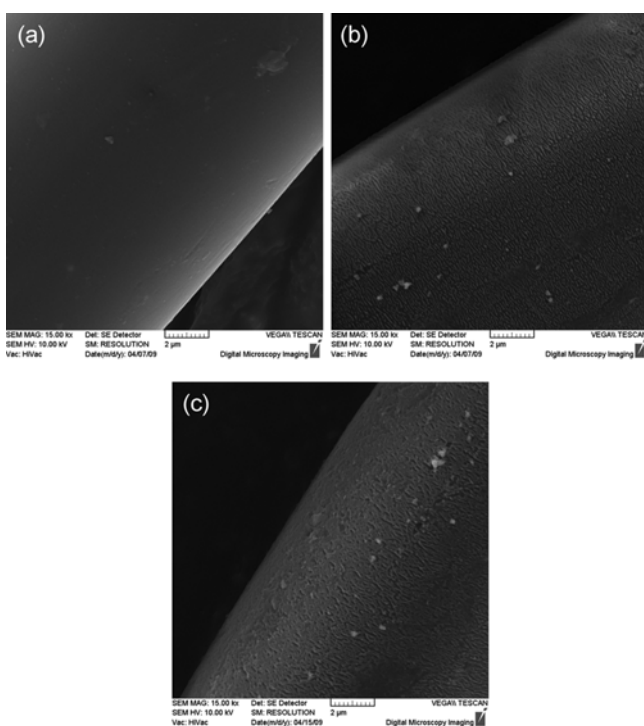


Figure 5. The SEM images of PET fibers; (a) untreated PET, (b) PET-Ar plasma, and (c) PET-N₂ plasma.

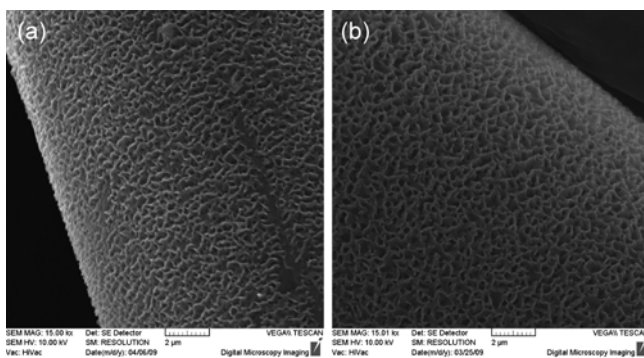


Figure 6. The SEM images of PET fibers; (a) PET-N₂-allylamine and (b) PET-Ar-allylamine.

plasma (Ar or N₂) pre-treated polyesters exposed in allylamine (Figure 6(a) and 6(b)) have relatively wrinkled surface in comparison to the pure PET fibers. On the other hand, some wrinkling of surface can be seen in pre-treated samples only (Figure 5(b) or 5(c)) which is in agreement with publication by Krump *et al.* [29].

Conclusion

In this research, PET fibres are plasma pre-treated and consequently grafted by allylamine. The presented results obtained from FT-IR and XPS measurements validate this possibility. Through XPS analysis, it is shown that the argon

plasma pre-treatment lead to grafting via carbon and nitrogen plasma pre-treatment via oxygen. However, this assumption should be deeper explored by other methods (such as T_g -glass transition temperature measured by DSC or DTA method, neither EPR could show-up some radicals decay). These studies will be submitted by authors as results in next publications. The SEM images can explain increasing contact angle for both modified samples, because the surfaces after treatment are very furrowed.

Acknowledgements

This research was supported by grant of the Czech Ministry of Education (MSMT Czech Republic, VZ MSM 7088352101), by the Czech Science Foundation, GAČR (project 104/09/H080), by the internal grant of TBU in Zlín No. IGA/26/FT/10/D funded from the resources of specific university research and by grant of company CPN, Ltd.

References

1. P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, and N. Huang, *Mater. Sci. Eng.*, **R 36**, 14 (2002).
2. S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and W. Leong Kam, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1189 (2001).
3. P. M. Galletti and P. Aebischer, *Surgery*, **103**, 231 (1988).
4. T. J. Yu and C. C. Chu, *J. Biomed. Mater. Res.*, **27**, 1329 (1993).
5. T. J. Yu, D. M. Ho, and C. C. Chu, *J. Invest. Surg.*, **7**, 195 (1994).
6. R. Shishoo, "Plasma Technologies for Textiles", Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2007.
7. A. Vesel, M. Mozetic, and A. Zalar, *Surf. Interf. Anal.*, **40**, 661 (2008).
8. A. Vesel, M. Mozetic, and A. Zalar, *Vacuum*, **82**, 248 (2007).
9. I. Denysenko, K. Ostrikov, U. Cvelbar, M. Mozetic, and N. A. Azarenkov, *J. Appl. Phys.*, **104**, 073301 (2008).
10. C. W. Kan and C. W. M. Yuen, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **266**, 127 (2008).
11. Y. Y. Ji, H. K. Chang, Y. C. Hong, and S. H. Lee, *Current Appl. Phys.*, **9**, 253 (2009).
12. R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, and C. Leys, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 3427 (2008).
13. N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, L. Gengembre, and E. Payen, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 7066 (2007).
14. N. De Geyter, R. Morent, and C. Leys, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 2460 (2006).
15. A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovac, and M. Mozetic, *Surf. Interf. Anal.*, **40**, 1444 (2008).
16. A. Vesel and M. Mozetic, *J. Phys.: Conference Series*, **100**, 012027 (2008).
17. M. M. Hossain, J. Müssig, A. S. Herrmann, and D.

- Hegemann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2545 (2009).
18. M. Kostopoulou, E. Amanatides, and D. Mataras, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **10**, 2043 (2008).
 19. Y. Shin, K. Son, and D. I. Yoo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3655 (2007).
 20. N. A. Tabaliyov and D. M. Svirachev, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4242 (2007).
 21. S. Liu and G. Sun, *Polymer*, **49**, 5225 (2008).
 22. H. Matsui, S. Nagano, S. Karruppuchamy, and M. Yoshhara, *Current Applied Physics* DOI:10.1016/j.cap.2008.05.007 (in press).
 23. C. Baquey, F. Palumbo, M. C. Porte-Durrieu, G. Legeay, A. Tressaud, and R. d'Agostino, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **151**, 255 (1999).
 24. G. H. Ryu, W. S. Yang, H. W. Roh, I. S. Lee, J. K. Kim, G. H. Lee, D. H. Lee, B. J. Park, M. S. Lee, and J. C. Park, *Surf. Coat. Technol.*, **193**, 60 (2005).
 25. Y. Wan, C. Tu, J. Yang, J. Bei, and S. Wang, *Biomaterials*, **27**, 2699 (2006).
 26. A. Mackova, V. Svorcik, P. Sajdl, S. Stryhal, J. Pavlik, P. Malinsky, and M. Slouf, *Vacuum*, **82**, 307 (2008).
 27. E. W. Wasburn, *Phys. Rev.*, **17**, 273 (1921).
 28. D. W. Mayo, F. A. Miller, and R. W. Hannah, "Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra", John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003.
 29. H. Krump, I. Hudec, and A. S. Luyt, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **25**, 269 (2005).

Článek shrnuje výsledky studia povrchových energií tenkých vrstev nanesených na polymerních substrátech – polotovarech pro výrobu brýlových čoček (CR39 a Trivex). Stanovení povrchových energií probíhalo na základě měření statického kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky, za použití vody, glycerolu, ethylenglykolu a diiodometanu jako testovacích kapalin. Byly použity různé modely pro výpočet povrchových energií: Wu, Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, van Oss a Stavová rovnice. Byly porovnávány vzorky s povrchovou úpravou, i surové substráty bez modifikací. Z analýzy získaných hodnot plyne, že stanovení povrchové energie tuhé látky není triviální záležitostí. Při výběru nevhodné metody nebo kombinace testovacích kapalin se může výsledek lišit až o stovky procent; roli mohou hrát i výpočetní algoritmy použitého software. U surových vzorků CR39 a Trivex byly zjištěny hodnoty povrchových energií podobné jako u standardních polymerů (35–45 mJ/m²), u modifikovaných vzorků se povrchová energie pohybovala v rozmezí 10–14 mJ/m². S tím koresponduje zvýšení hodnoty kontaktních úhlů o 50–100 %, podle použité testovací kapaliny. Jako nejvhodnější metoda pro stanovení povrchové energie hydrofobních povrchů (pokud je předmětem zájmu i disperzní a polární složka této veličiny) se ukázala grafická podoba metody Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, jako nejvhodnější sestava testovacích kapalin pak voda-ethylenglykol-glycerol. Pomocí metody AFM bylo ověřeno, že rozdíl v povrchových vlastnostech mezi modifikovaným a nemodifikovaným materiálem jsou způsobeny chemickým složením tenké vrstvy a nikoliv její morfologií.

1. Úvod

Povrchové vlastnosti syntetických polymerů jsou předmětem zájmu mnoha výzkumných týmů. Ve většině případů jsou polymery popisovány jako látky s nízkou povrchovou energií. Tato vlastnost se negativně projevuje v aplikacích kdy je potřeba materiál spojit adhezním spojem, při potiskování, nanášení tenkých vrstev, imobilizaci proteinů atd. Povrchovou energii lze zvýšit chemickou (tzv. mokré procesy) nebo fyzikální cestou. V druhém případě se jedná především o ožehnutí plamenem nebo působení nízkoteplotního plazmatu. Fyzikální metody jsou obecně považovány za méně škodlivé pro životní prostředí, z výrobního procesu odpadá fáze likvidace toxických odpadních vod. Pro jiné účely není ani výchozí hodnota povrchové energie polymeru dostatečně nízká, např. pro povrchy se samočisticími schopnostmi. Pro dosažení hydrofobních vlastností povrchu lze s úspěchem opět využít nízkoteplotního plazmatu (plazma obsahující fluor). Nejlepších výsledků bývá dosaženo při současné chemické a morfologické modifikaci substrátu. Konečně, existují výrobní postupy, kdy je žádoucí vyšší povrchová energie materiálu v počáteční fázi procesu a velmi nízká povrchová energie finálního produktu. Plastové čočky brýlí by měly mít hydrofobní vlastnosti, aby na nich nekondenzovala vzdušná vlhkost, zároveň je však žádoucí, aby se polotovary daly pohodlně upnout mezi přísavky obráběcího stroje při jejich frézování do tvaru otvoru brýlových obrub. Zde je řešením dočasná adhezivní vrstva, která umožní komfortní obrobení a následně zdegraduje a obnaží permanentní vrstvu s dobrými hydrofobními vlastnosti. Pokaždé je však nutno znát vlastnosti povrchu, pro optimalizaci a kontrolu výrobního procesu. Měření kontaktních úhlů smáčení a výpočet povrchové energie pomocí různých modelů je velmi populární metoda pro hodnocení vlastností povrchové

fáze materiálu. Je to metoda dostatečně levná a na první pohled velmi snadná.

Cílem této práce je ukázat, že při nevhodné volbě výpočetních postupů a nevhodné kombinaci testovacích kapalin lze dospět k velmi zavádějícím výsledkům. Získaná data budou dále sloužit jako podklad pro experimenty s přípravou výše zmíněné dočasné adhezivní vrstvy na povrchu polymerů používaných pro výrobu brýlových čoček.

2. Materiály a metody

Pro studium povrchových vlastností polymerů byly použity materiály používané při výrobě brýlových čoček. Jedná se o materiály založené na monomeru CR-39 a materiál Trivex (Tvx). Vzorky surových i modifikovaných polymerů byly poskytnuty firmou Omega Optix, s. r. o., Česká Republika. Vzorky s označením Oasis (Oas) jsou opatřeny hydrofobní vrstvou, vzorky s označením Satin (Sat) jsou opatřeny super-hydrofobní vrstvou. Kromě těchto materiálů bylo prováděno také kontrolní měření na vzorcích standardních polymerů, polykarbonátu (PC) a polymethylmetakrylátu (PMMA). Pro měření statických kontaktních úhlů smáčení byla použita aparatura SeeSystem (Advex Instruments, s. r. o., Česká Republika). Kapky o objemu 5 μ l byly nanášeny mikropipetou Eppendorf. Jako testovací kapaliny byly použity deionizovaná voda, glycerol, ethylenglykol a diiodometan (Sigma-Aldrich, s. r. o., Česká Republika). Výpočet povrchových energií byl prováděn v softwarech Matematika (Wolfram Research), SECC 1.1 (Ústav fyziky a materiálového inženýrství, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně) a Excel (Microsoft). Morfologie polymerních materiálů byla stanovena metodou mikroskopie atomárních sil (AFM) na přístroji EasyScan2 (Nanosurf AG, Švýcarsko), zapůjčeném distributorem pro ČR (Anamet, s. r. o., Česká Republika).

Tabulka 1. Kontaktní úhly smáčení testovacích kapalin na standardních polymerech

Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení θ (°)				
vzorek	voda (VO)	ethylenglykol (EG)	glycerol (GL)	diiodometan (DI)
PMMA	65,1 \pm 0,5	47,2 \pm 0,4	65,9 \pm 0,4	30,8 \pm 0,4
PC	70,6 \pm 0,5	55,6 \pm 0,4	68,2 \pm 0,4	22,6 \pm 0,3

Tabulka 2. Kontaktní úhly smáčení testovacích kapalin na polotovarech pro výrobu brýlových čoček (zkratky CR39 T_{VXC} označují surové materiály bez povrchové úpravy)

Průměrná hodnota kontaktního úhlu smáčení θ (°)			
vzorek	voda (VO)	etylenglykol (EG)	glycerol (GL)
CR39	65,8±0,4	41,8±0,4	62,7±0,4
T_{VXC}	70,7±0,9	41,1±0,5	59,9±0,4
T_{VX}	104,5±0,3	87,6±0,5	99,6±0,5
Oas	102,2±0,3	84,3±0,5	97,4±0,4
Sat	112,9±0,3	96,2±0,3	104,9±0,4

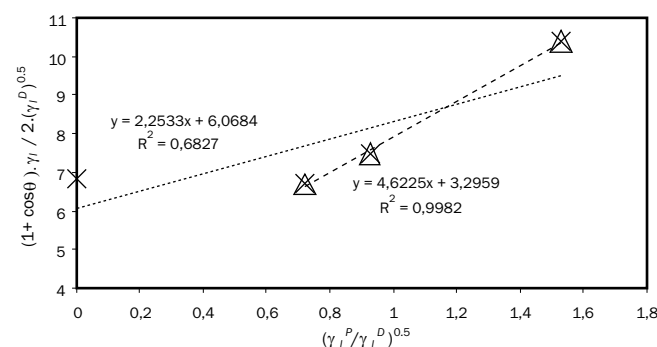
3. Výsledky a diskuze

Výsledky měření kontaktních úhlů smáčení jsou uvedeny v Tabulce 1 a Tabulce 2. Data získaná z měření na standardních polymerech (PC a PMMA) byla použita pro výběr nejvhodnější metody stanovení povrchových energií, proto bylo měření prováděno 100x pro každý materiál a testovací kapalinu. Část výsledků je převzata z diplomové práce Jiřího Juliny, spoluautora tohoto článku [1].

Zjištěné hodnoty potvrzují existenci hydrofobní vrstvy na vzorcích T_{VX} , Oas a Sat, lze pozorovat nárůst kontaktního úhlu smáčení o cca. 50% u všech testovaných kapalin. Při přepočtu kontaktního úhlu smáčení na povrchovou energii lze využít různé matematické modely, vyžadující data z měření pomocí jedné, dvou, nebo tří kapalin, viz. dostupná literatura z oblasti povrchové a koloidní chemie [2–5]. Pro výpočet byly použity údaje povrchových napětí kapalin z databáze Krüss [6]. Použity byly pouze kombinace tří kapalin (VO+EG+GL), kombinace s diiodometanem způsobovaly nepřijatelné chyby, viz. Obr. 1.

V Tabulce 3 a Tabulce 4 jsou uvedeny hodnoty povrchových energií pro materiál Sat, získané metodou Owens-

Wendt a Wu. Je tím demonstrován vliv výběru matematického modelu, softwaru pro výpočet a zvolené kombinace testovacích kapalin na výslednou hodnotu povrchové energie. Přestože všechny modely vychází ze stejných vstupních dat, výsledky se mohou značně odlišovat.



Obr. 1 Stanovení povrchové energie polykarbonátu metodou Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (křížky pro VO+EG+GL+DI, trojúhelníky pro VO+EG+GL).

Tabulka 3. Povrchová energie pro materiál Sat, stanovení metodou Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, vliv kombinací kapalin a zvoleného výpočetního softwaru.

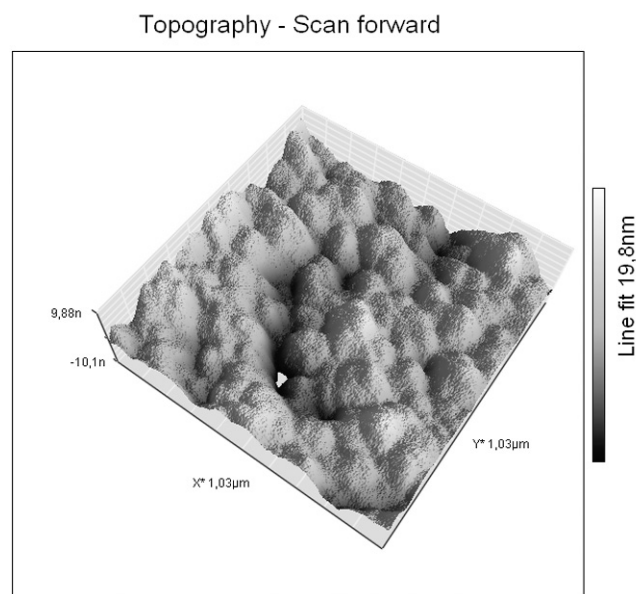
Software	Povrchová energie (mJ/m²)		
	γ_s (D)	γ_s (AB)	γ_s
Mathematica			
VO+EG	12,55	0,64	13,19
VO+GL	8,70	1,41	10,11
EG+GL	4,48	5,47	9,95
SECC 1.1			
VO+EG	13,60	60,53	74,13
VO+GL	4,86	76,55	81,41
EG+GL	0,02	135,13	135,15

Tabulka 4. Povrchová energie pro materiál Sat, stanovení metodou Wu, vliv kombinací kapalin a zvoleného výpočetního softwaru.

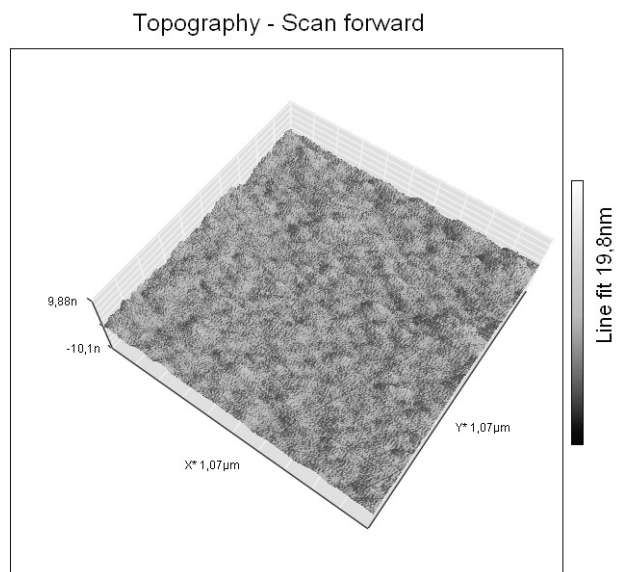
Software	Povrchová energie (mJ/m²)		
	γ_s (D)	γ_s (AB)	γ_s
Mathematica			
VO+EG	15,78	9,31	25,09
VO+GL	11,49	20,05	31,54
EG+GL	9,75	60,70	70,45
SECC 1.1			
VO+EG	21,45	51,31	72,76
VO+GL	17,43	56,06	73,49
EG+GL	15,60	75,46	91,06

Tabulka 5. Povrchová energie pro materiál T_{vx} , Sat a Oas, stanovení metodou stavové rovnice a grafickou verzí metody Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK).

Povrchová energie pevné látky [mN/m]					
	stavová rovnice				OWRK
	VO	EG	GL	průměr	VO+EG+GL
Tvx	10,27	13,05	11,14	11,49	12,49
Sat	6,80	9,56	8,82	8,39	10,21
Oas	11,34	14,53	12,17	12,68	13,81



Obr. 2 Snímek AFM z povrchu materiálu Oas, rozměr $1 \times 1 \mu\text{m}$.



Obr. 2 Snímek AFM z povrchu materiálu Sat, rozměr $1 \times 1 \mu\text{m}$.

Jako nejvhodnější modely pro stanovení povrchové energie „nízkoenergetických“ povrchů byly zvoleny stavová rovnice [7] a grafická podoba metody Owens-Wendt-Rabel-Kaelble. U obou lze výsledků dosáhnout pomocí běžně dostupného softwaru (tabulkový procesor). Výše zmíněné metody mají samozřejmě své nedostatky, stavová rovnice neumožňuje zjištění podložek povrchové energie (disperzní a polární), metoda Owens-Wendt-Rabel-Kaelble zase

pro korektní vyhodnocení potřebuje data alespoň ze tří testovacích kapalin. Výsledky těchto metod jsou shrnuty v Tabulce 5.

Pomocí metody AFM byla zkoumána také morfologie vzorků, pro ověření zda jsou hydrofobní vlastnosti materiálů zapříčiněny pouze chemickým složením povrchové vrstvy, nebo jestli se tak do jisté míry projevuje i změna mikrostruktury, Obr. 2 a Obr.3.

Mezi oběma povrchy lze pozorovat odlišnosti, maximální výška nerovností však naznačuje, že morfologie nemá na velikost kontaktního úhlu smáčení (a potažmo povrchovou energii materiálu) zásadní vliv.

4. Závěr

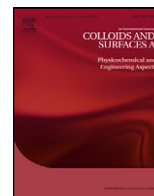
Metodou měření statického kontaktního úhlu smáčení a mikroskopii atomárních sil byly zkoumány vzorky běžných syntetický polymerů a materiálů používaných pro výrobu brýlových čoček. Bylo zjištěno, že nejlepších výsledků při stanovení povrchové energie materiálů lze dosáhnout grafickou verzí metody Owens-Wendt-Rabel-Kaelble a stavovou rovnicí. Snímky z AFM potvrdily předpoklad převažujícího vlivu chemického složení povrchové vrstvy nad vlivem mikrostrukturním, při snaze o dosažení hydrofobních vlastností materiálů. Tyto poznatky budou využity při výzkumu přípravy dočasné adhezni vrstvy na povrchu hydrofobních materiálů.

Poděkování:

Tento výzkum byl prováděn za podpory interního grantu UTB ve Zlíně č. IGA/26/FT/10/D financovaného z prostředků specifického vysokoškolského výzkumu.

Reference

- [1] Julina J., Diplomová práce, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2009
- [2] HIEMENZ P.C., *Principles of colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker, NY 1997. ISBN 0-8247-7476-0
- [3] PASHLEY R.M., KARAMAN M.E., *Applied colloid and surface chemistry*. John Wiley and Sons, 2004. ISBN 0-470-86882-1
- [4] VAN OSS C.J., CHAUDHURY M.K., GOOD J.R., *Chem. Rev.* 88, no.6, 927-941, 1998
- [5] WU S., *Polymer interface and adhesion*. Marcel Dekker, New York 1982. ISBN: 0-8247-1533-0
- [6] *Krüss: www stránky firmy* [online]. [cit. 2009-4-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.kruss.de/en/home.html>>
- [7] Kwok D. Y., Neumann A.W.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 81, 167 (1999)



Plasma-treated carbonyl iron particles as a dispersed phase in magnetorheological fluids

Michal Sedlacik^{a,b}, Vladimir Pavlinek^{a,b,*}, Marian Lehocky^a, Ales Mracek^{a,c}, Ondrej Grulich^c, Petra Svracinova^d, Petr Filip^d, Alenka Vesel^e

^a Centre of Polymer Systems, University Institute, Tomas Bata University in Zlin, Nad Ovcimou 3685, 760 01 Zlin, Czech Republic

^b Polymer Centre, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, namesti T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlin, Czech Republic

^c Department of Physics and Materials Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, namesti T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlin, Czech Republic

^d Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Pod Patankou 30/5, 160 00 Prague 6, Czech Republic

^e Department for Surface Engineering and Optoelectronics, Jozef Stefan Institute, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 June 2011

Received in revised form 21 July 2011

Accepted 23 July 2011

Available online 30 July 2011

Keywords:

Carbonyl iron

Magnetorheological fluid

Plasma

Viscoelasticity

ABSTRACT

The aim of this paper is to document suitability of plasma-treated carbonyl iron particles as a dispersed phase in magnetorheological fluids. Surface-modified carbonyl iron particles were prepared via their exposure to 50% argon and 50% octafluorocyclobutane plasma. The X-ray photoelectron spectroscopy was used for analysis of chemical bonding states in the surface layer. Plasma-treated particles were adopted for a dispersed phase in magnetorheological (MR) fluids, and the MR behaviour was investigated using rotational rheometer equipped with magnetic field generator. Viscoelasticity changes of MR fluids were measured in the small-strain oscillatory shear flow as a function of the strain amplitude, frequency and the magnetic flux density. The MR fluids based on plasma-treated particles exhibit promoted suspension stability, which is attributed to the interactions between fluorine bonded on particle surface and methyl groups of silicone oil.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The possibility to control the flow and deformation of magnetorheological (MR) fluids by application of a magnetic field classified these systems into smart and intelligent materials. MR fluids are suspensions of non-colloidal ($\sim 1-10 \mu\text{m}$), multi-domain ferromagnetic, ferrimagnetic particles dispersed in a non-magnetic carrier fluid [1–3]. The suspensions exhibit nearly Newtonian behaviour with values of apparent viscosity ranging from 0.1 to 1 Pa s at low shear rates in the absence of external magnetic field. However, when the field is applied, the particles become magnetized and the chain-like structures are formed within the fluid due to the dipolar magnetic interactions. The formation of internal structure leads to an abrupt transformation within milliseconds from liquid to solid-like state, which is caused by drastic changes of rheological properties of the suspension such as an enhancement of apparent viscosity, yield stress or viscoelastic moduli [4–6]. The particles can return to an unorganized state, and the apparent viscosity is reduced to the original value, when the magnetic field

is removed. Analogous variant to MR fluids are electrorheological fluids, in which the chain-like structure is created under external electric field [7]. The ability of MR fluids to change the apparent viscosity depending on the intensity of external magnetic field can be used in torque transducers [8,9], active controllable dampers [10,11] as well as in cancer therapy [12,13], etc.

However, the poor stability of MR fluids due to sedimentation still hinders their larger utilization by reason that non-uniform particle distribution can interfere with MR response. The excessive gravitational settling is caused by the density mismatch between magnetic particles (e.g., bare carbonyl iron = 7.86 g cm^{-3}) and carrier liquid (e.g., silicone oil = 0.97 g cm^{-3}). To overcome this crucial problem, different methods such as the use of viscoplastic media [14], adding special type of additives (carbon nanotube) [15], core-shell structured particles [16,17], the use of aqueous suspensions stabilized by acrylic acid polymers [18], adding surfactants (oleic acid) [19], the use of bidisperse MR fluids [20] or choice of water-in-oil emulsion as a continuous phase [21] have been proposed. Nevertheless, further improvement of the stability of MR fluids is necessary.

Recently, there is growing interest in using low-temperature plasma to modify the surface of variety of materials [22,23]. It is a powerful technique, since the surface properties of materials can be changed without affecting of their bulk properties [24]. The Teflon-like surface thin film is prepared in plasma discharge using

* Corresponding author at: Polymer Centre, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, namesti T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlin, Czech Republic.
Tel.: +420 576 031 205; fax: +420 576 031 444.

E-mail address: pavlinek@ft.utb.cz (V. Pavlinek).

octafluorocyclobutane (C_4F_8) as a carrier gas with an admixture of argon [25,26].

In the present study, plasma-treated particles of carbonyl iron (CI) were obtained after exposition of bare magnetic particles in 50% argon +50% octafluorocyclobutane processing gas for different times of exposure. Effects of the surface modification on viscosity, viscoelastic properties of MR fluid containing plasma-treated particles and long-term stability were evaluated.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Carbonyl iron particles (HQ and SL grades, BASF, Germany) were selected as magnetic agents. The main material characteristics of HQ and SL grades of bare CI are following: spherical shape of particles with the average size of about $1\ \mu\text{m}$ and $9\ \mu\text{m}$, non-modified surface, and content of α -iron >97% and >99.5%, respectively. As components of processing gas, argon (Ar purity ≥ 99.998 , Messer Industriegase GmbH, Germany) and octafluorocyclobutane (C_4F_8 purity ≥ 99.998 , Linde AG, Germany) were used.

2.2. Plasma treatment of particles

The surface modification of CI particles was performed using a plasma reactor Diener Femto (Diener Electronic, USA) operating at frequency 40 kHz. The samples were inserted into the rotating rectangular parallelepiped glass reaction chamber, which was placed inside the plasma reactor. Such configuration enables the uniform modification of powdered samples. CI powders were exposed to 50% Ar and 50% C_4F_8 plasmas sustained at power of 50 W at processing gas pressures of approx. 30–40 Pa with the processing gas flow rate of 90 sccm. After certain time, the plasma was quenched and samples were kept under the atmosphere of processing gas for next 5 min. Three types of samples (B, C and D) were obtained in this way varying in the time of modification and CI grade (Table 1).

2.3. Characterization of particles surface composition

Surface characteristics of non-treated and plasma treated CI particles were observed with XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, TFA XPS, Physical Electronics, USA). The base pressure in the chamber was about 6×10^{-8} Pa. The samples were excited with X-rays over a $400\text{-}\mu\text{m}$ spot area with a monochromatic $\text{Al K}\alpha_{1,2}$ radiation at 1486.6 eV. Photoelectrons were detected with a hemispherical analyzer positioned at the angle of 45° with respect to the sample surface. Survey-scan spectra were made at pass energy of 187.85 eV and an energy step was 0.4 eV. The concentrations of elements were determined by using MultiPak v7.3.1 software from Physical Electronics, which was supplied with the spectrometer [27].

2.4. Characterization of magnetorheological fluids

MR fluids containing 80 wt.% of bare CI (HQ or SL grade) or their plasma-treated analogues in silicone oil (Lukosiol M200, Chemical Works Kolín, Czech Republic; viscosity of 200 mPa s, density of $0.965\ \text{g cm}^{-3}$) were prepared. Suspensions were mechanically stirred before each measurement. MR characteristics of the suspensions in steady and oscillatory shear were examined using a rotational rheometer Physica MCR501 (Anton Paar GmbH, Austria) with the Physica MRD 180/1T magneto-cell at 25°C . True magnetic flux density was measured using a Hall probe and temperature was checked with the help of an inserted thermocouple, for details see Ref. [28]. Temperature was set using an Anton Paar circulator Viscotherm VT2 with temperature stability $\pm 0.02^\circ\text{C}$. Maximum magnetic flux density used in all measurements did not exceed 0.3 T

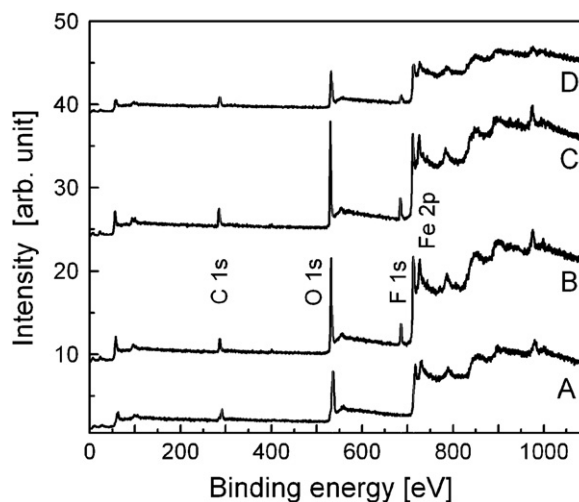


Fig. 1. XPS spectra for CI samples without and with exposure to Ar + C_4F_8 plasma.

to ensure sufficient homogeneity of a magnetic field perpendicular to the shear flow direction. A parallel-plate measuring system with diameter of 20 mm and gap of 1 mm was used.

2.5. Stability test

Stability of the various types of CI particles based MR suspensions was examined by a sedimentation ratio test, which is a simple naked-eye observation of sedimentation. In this method, a set of the samples were placed in test tubes and observed for 24 h. The settling of the macroscopic phase boundary between the concentration suspension and the relatively clear oil-rich phase was measured as a function of time. Then, the sedimentation ratio is defined as the height of particle-rich phase relative to the total suspension height.

3. Results and discussion

3.1. Surface composition

Chemical bonding states of the nano-surface layer of CI powders exposed to plasma were observed via X-ray photoelectron spectroscopy. Fig. 1 shows XPS spectra for bare and plasma-treated CI samples composed of four main components: C 1s peak at binding energy of 284.6 eV, O 1s peak at 531.6 eV, F 1s peak at 684.9 eV, and Fe 2s peak at 706.8 eV [27]. Here it should be noted that the other peaks are from signals of non-valent Auger electrons.

The results listed in Table 1 show that the amount of O 1s, which was presented on the CI surface may be due to oxidation of carbon and iron in the air, decreased due to Ar + C_4F_8 plasma. Furthermore, based on these data it was also suggested that the reduced O 1s was efficiently substituted by bonded F 1s. A certain amount of N 1s present in the particles surface layer after plasma treatment can be attributed to the post-plasmatic reaction ongoing in the air. Fig. 2 shows the atomic ratios of F/Fe on the surface of CI without and with exposure to Ar + C_4F_8 plasma. As can be seen, the ratio increases both with treatment time and with the particle size. The larger amount of bonded fluorine on larger particles can result from a fact that smaller particles had strong interface attractive forces and formed agglomerates, which implicated smaller surface area than larger ones. Above mentioned features indicate that the plasma treatment of CI particles can change their surface properties having a positive effect on their practical use.

Table 1
Parameters of samples and their surface composition from XPS.

Sample	Particle size [μm]	Treatment time [s]	C 1s [%]	O 1s [%]	N 1s [%]	F 1s [%]	Fe 2s [%]
A	1	0	22.2	50.1	0	0	27.7
B	1	120	15.5	45.0	2.2	6.5	30.8
C	1	300	27.9	40.7	1.6	6.4	23.4
D	9	120	25.9	41.3	0	7.4	25.4

3.2. Steady shear and yield stress

Rheological behaviour of MR suspensions based on non-treated and plasma-treated CI particles was investigated in a controlled shear-rate mode in static magnetic field ranging from 0 to 0.3 T. The measurements under given conditions were repeated twice and an average value was used for further evaluation. During each run under a magnetic field, the MR suspension was first sheared ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$) at zero magnetic field for 60 s to distribute the particles uniformly and after the measurement the system was completely demagnetized to disturb residual internal structures. Fig. 3 displays shear stress as a function of shear rate for samples A and B based MR fluids under different external magnetic flux densities.

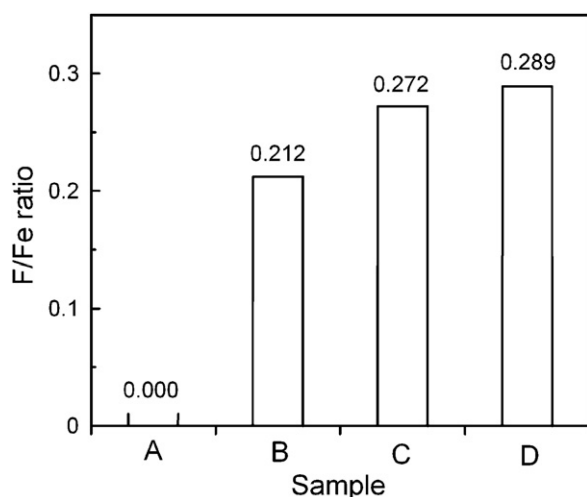


Fig. 2. Atomic ratio of F/Fe for CI samples without and with exposure to Ar + C₄F₈ plasma.

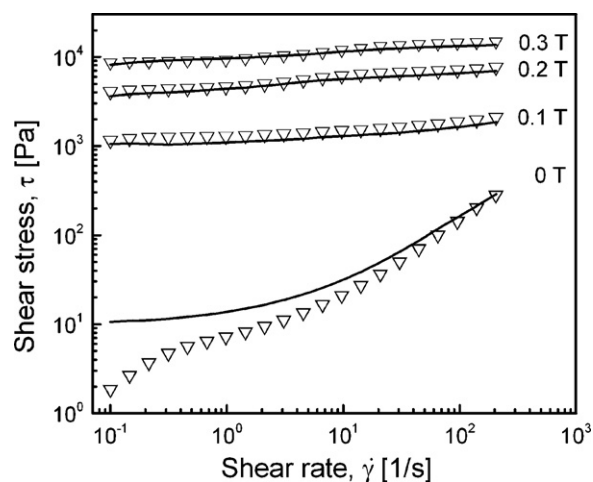


Fig. 3. Rheogram of 80 wt.% MR fluids based on samples A (open triangles) and B (lines) under various magnetic fields applied.

In the absence of magnetic field, the MR suspension containing non-treated particles exhibits nearly Newtonian behaviour, while suspensions with plasma-treated particles provide a certain value of yield stress, which can be generated due to interaction forces between fluorine bonded on CI particles and methyl groups of silicone oil. In the presence of magnetic field, both systems exhibit Bingham plastic behaviour showing that the magnetic particles were aligned into the chain-like structure sufficiently rigid to withstand certain deforming stresses without any external manifestation of flow. Typically for MR fluids, the shear stress of samples A and B based MR fluids increased for the entire shear rate region with the increase of magnetic flux density [29]. When magnetic field is applied, the magnetic forces between polarized particles strongly dominate over the interaction ones between plasma-treated particles and silicone oil, thus both MR suspensions have approximately the same values of shear stress irrespective of employed particles.

From the courses of shear stress–shear rate curves, dynamic yield stresses can be obtained by fitting the experimental data with the Cho–Choi–Jhon model [30]:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + (t_2 \dot{\gamma})^\alpha} + \eta_\infty \left(1 + \frac{1}{(t_3 \dot{\gamma})^\beta} \right) \dot{\gamma} \quad (1)$$

Here, τ_0 is the dynamic yield stress, α is related to the decrease in the stress, t_2 and t_3 represent time constants, β is the exponent in the range $0 < \beta \leq 1$, and η_∞ is the viscosity at high shear rates and is interpreted as the viscosity in the absence of a magnetic field [30].

Table 2 shows the yield stresses and optimal parameters for the Cho–Choi–Jhon model for MR suspensions based on CI particles (samples A–D) at the magnetic flux density of 0.3 T. Evidently from Table 2, suspension with CI particles of sample B exhibits almost the same value of τ_0 as non-treated particles (sample A) based MR suspension in the magnetic field of 0.3 T. Further, increase in time of plasma treatment (sample C) led to lower τ_0 and this can be explained by the lower iron content in the surface layer at the expense of higher carbon content. Thus, 120 s exposure appears as an optimal treatment time of CI particles from the magnetorheological point of view. It was also found from the results in Table 2, that larger CI particles (i.e. sample D) based MR suspension possesses almost twice-higher value of τ_0 due to larger magnetic domains.

3.3. Viscoelastic properties

Oscillatory shear tests represent an effective way to study the dynamic characteristics of microstructures formed in MR suspensions. Fig. 4 presents the storage modulus, G' (elastic behaviour) and loss modulus, G'' (viscous behaviour) versus strain for sample B suspension under various magnetic flux densities. Both G' and G'' increase rapidly from their original values upon the application of a magnetic field over the whole strain range ($\gamma = 10^{-5}$ – 10^{-2} in our case). Moreover, G' comes to be significantly higher than G'' in the linear viscoelastic region (LVR), i.e. in the range of independency of G' and G'' on strain amplitude, and the difference between these moduli grows also with magnetic flux density. This dramatic change in rheological properties originates from the mag-

Table 2
Parameters of the Cho–Choi–Jhon model obtained by linear regression for various treated CI particles-based MR fluids at the magnetic flux density of 0.3 T.

Parameters	A	B	C	D
τ_0 [Pa]	8 863	8 796	7 485	16 182
t_2 [s]	0.0011	0.0011	0.2150	0.7013
α [–]	0.0006	0.0006	0.1191	0.5641
η_∞ [Pa s]	1.1992	1.1992	1.1967	1.1992
t_3 [s]	7.8×10^{-5}	7.8×10^{-5}	7.4×10^{-5}	2.2×10^{-5}
β [–]	0.8820	0.8850	0.8433	0.7991

netic dipole–dipole interactions between CI particles resulting in the formation of chain-like structures.

Fig. 5 shows viscoelastic moduli G' and G'' as functions of angular frequency at a small strain of 2×10^{-4} in the LVR for 80 wt.% MR suspension based on CI particles of sample B under various magnetic fields. In the absence of magnetic field, G' is slightly larger than G'' , which can be due to high CI particle loading in the suspension. Upon application of the external magnetic field G' and G'' increase in three and two orders of magnitude, respectively. As can be seen

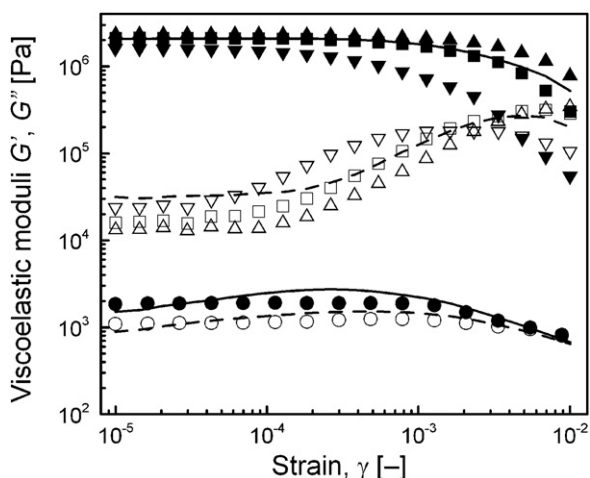


Fig. 4. Storage, G' (solid symbols or line) and loss, G'' (open symbols or dashed line) moduli versus strain, γ , at angular frequency of 62.83 rad s^{-1} for 80 wt.% MR fluid based on samples A (lines) particles under magnetic flux density (T) of 0 or 0.3, and B (symbols) particles under various magnetic fields applied. The symbols for magnetic flux densities (T): (●,○) 0; (▼,▽) 0.1; (■,□) 0.2; (▲,△) 0.3.

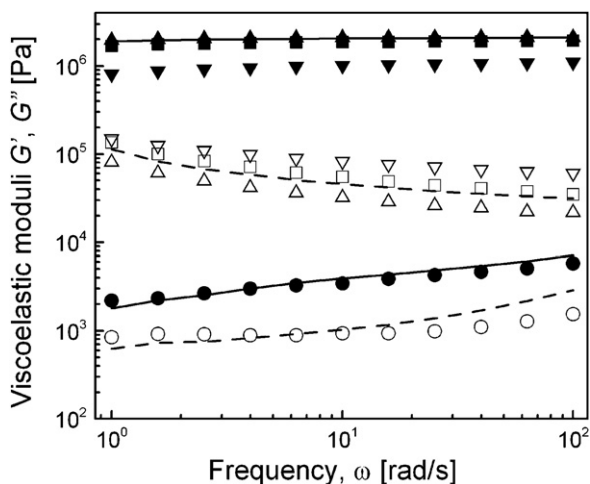


Fig. 5. Storage, G' (solid symbols or line) and loss, G'' (open symbols or dashed line) moduli versus angular frequency, ω , for samples A (lines) particles under magnetic flux density (T) of 0 or 0.3, and B particles based MR suspension (80 wt.%) under various magnetic fields applied. The symbols for magnetic flux densities (T): (●,○) 0; (▼,▽) 0.1; (■,□) 0.2; (▲,△) 0.3.

in Fig. 5, G' values are either constant or increase slightly as the angular frequency rises up to 100 rad s^{-1} . This is typical behaviour of stiff three-dimensional network formed by magnetized CI particles within MR fluid, which is sufficiently strong to transmit the elastic force in such system [31].

3.4. Sedimentation test

Finally, the effect of CI plasma treatment on the sedimentation stability was investigated. The MR fluids with overall fraction of 50 wt.% of HQ grade CI particles were set in static conditions and sedimentation ratios were measured for 24 h. Fig. 6 shows the effect of the exposure of CI particles to Ar + C_4F_8 plasma on the sedimentation stability of MR suspensions based on these particles. Three kinds of CI particles were used for the examination varying in treatment time (i.e. samples A, B and C). The inset photo shows final results of the sedimentation after 24 h for all suspensions. The interactions between fluorine bonded on the CI surface and methyl groups of silicone oil seem to be present, resulting in the retardation of sedimentation. Moreover, the MR suspension based on CI particles with 120 s exposure to plasma exerted the best suspension stability even better than in case of 300 s treated ones. This is probably caused by the growth of surface layer and so the overall particle size with increasing treatment time, which was confirmed using dynamic light scattering technique (Zetasizer, Malvern Instruments, UK). The particles size for 0, 120 and 300 s exposure to plasma time matched to 1, 1.026 and $1.038 \mu\text{m}$, respectively. Therefore, there is an optimum plasma treatment time of 120 s for $1 \mu\text{m}$ CI particles ensuring the best combination of MR performance and suspension stability. However, 300 s plasma treated particles suspension possesses still higher stability due to the fluorine–methyl group interactions than for non-treated CI particles suspension. In other words it can be said that the retardation of sedimentation can be enhanced by surface modification of magnetic particles in plasma in order to improve the interac-

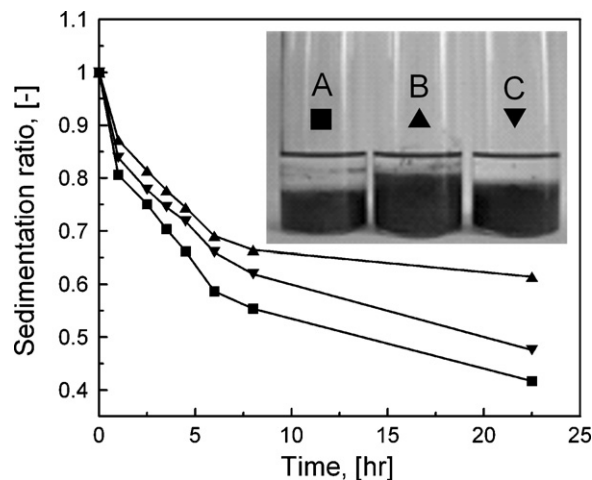


Fig. 6. Sedimentation ratio versus time for sample A (■), B (▲), C (▼) based MR suspensions (50 wt.%) in 200 mPa s silicone oil.

tions between particles and carrier liquid without the use of further viscosity modifying components [32].

4. Conclusions

Magnetic CI particles with different size were exposed to 50% argon and 50% octafluorocyclobutane plasma for different times for bonding of fluorine on their surface and its presence was confirmed via X-ray photoelectron spectroscopy. The plasma-treated particles based MR fluids show typical MR characteristics including high values of yield stresses and the sharp shear thinning behaviour under external magnetic field applied. The viscoelastic properties of the fluids suggest that plasma-treated CI particles MR suspensions exhibit strong elastic behaviour within the linear viscoelastic region due to the robust chain structure under a magnetic field applied. Compared with MR fluid based on bare CI, plasma-treated CI particles based MR fluids show enhanced sedimentation stability, and it seems to be due to the interaction forces between fluorine bonded on particle surface and methyl groups of silicone oil.

Acknowledgements

The authors wish to thank to the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (MSM7088352101) and the Czech Science Foundation (project 104/09/H080) for financial support.

This article was written with support of Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of Czech Republic, within the framework of project Centre of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111).

References

- [1] G. Bossis, O. Volkova, S. Laciš, A. Meunier, Magnetorheology: fluids, structures and rheology, *Lect. Notes Phys.* 594 (2002) 202–230.
- [2] I. Bica, H.J. Choi, Preparation and electro-thermoconductive characteristics of magnetorheological suspensions, *Int. J. Mod. Phys. B* 22 (2008) 5041–5064.
- [3] I. Bica, Advances in magnetorheological suspension: production and properties, *J. Ind. Eng. Chem.* 12 (2006) 501–515.
- [4] J. de Vicente, D.J. Klingenberg, R. Hidalgo-Alvarez, Magnetorheological fluids: a review, *Soft Matter* 7 (2011) 3701–3710.
- [5] B.J. Park, F.F. Fang, H.J. Choi, Magnetorheology: materials and application, *Soft Matter* 6 (2010) 5246–5253.
- [6] L.K. Yang, F. Duan, A. Eriksson, Analysis of the optimal design strategy of a magnetorheological smart structure, *Smart Mater. Struct.* 17 (2008) 015047.
- [7] M. Stenicka, V. Pavlinek, P. Saha, N.V. Blinova, J. Stejskal, O. Quadrat, Effect of hydrophilicity of polyaniline particles on their electrorheology: steady flow and dynamic behaviour, *J. Colloid Interface Sci.* 346 (2010) 236–240.
- [8] V.A. Neelakantan, G.N. Washington, Modeling and reduction of centrifuging in magnetorheological (MR) transmission clutches for automotive applications, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 16 (2005) 703–711.
- [9] K.H. Gudmundsson, F. Jonsdottir, F. Thorsteinsson, A geometrical optimization of a magneto-rheological rotary brake in a prosthetic knee, *Smart Mater. Struct.* 19 (2010) 035023.
- [10] S.N. Madhekar, R.S. Jangid, Variable dampers for earthquake protection of benchmark highway bridges, *Smart Mater. Struct.* 18 (2009) 115011.
- [11] J.H. Koo, F.D. Goncalves, M. Ahmadian, A comprehensive analysis of the response time of MR dampers, *Smart Mater. Struct.* 15 (2006) 351–358.
- [12] L.E. Udrea, N.J.C. Strachan, V. Badescu, O. Rotariu, An in vitro study of magnetic particle targeting in small blood vessels, *Phys. Med. Biol.* 51 (2006) 4869–4881.
- [13] M.O. Aviles, A.D. Ebner, J.A. Ritter, Ferromagnetic seeding for the magnetic targeting of drugs and radiation in capillary beds, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 131–144.
- [14] P.J. Rankin, A.T. Horvath, D.J. Klingenberg, Magnetorheology in viscoplastic media, *Rheol. Acta* 38 (1999) 471–477.
- [15] F.F. Fang, H.J. Choi, M.S. Jhon, Magnetorheology of soft magnetic carbonyl iron suspension with single-walled carbon nanotube additive and its yield stress scaling function, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 351 (2009) 46–51.
- [16] M. Sedlacik, V. Pavlinek, P. Saha, P. Svrncinova, P. Filip, J. Stejskal, Rheological properties of magnetorheological suspensions based on core-shell structured polyaniline-coated carbonyl iron particles, *Smart Mater. Struct.* 19 (2010) 115008.
- [17] F.F. Fang, H.J. Choi, Y. Seo, Sequential coating of magnetic carbonyliron particles with polystyrene and multiwalled carbon nanotubes and its effect on their magnetorheology, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 54–60.
- [18] J.L. Viota, A.V. Delgado, J.L. Arias, J.D.G. Duran, Study of the magnetorheological response of aqueous magnetite suspensions stabilized by acrylic acid polymers, *J. Colloid Interface Sci.* 324 (2008) 199–204.
- [19] M. Lopez-Lopez, J. de Vicente, F. Gonzales-Caballero, J.D.G. Duran, Stability of magnetizable colloidal suspensions by addition of oleic acid and silica nanoparticles, *Colloid Surf. A* 264 (2005) 75–81.
- [20] N.M. Wereley, A. Chaudhuri, J.H. Yoo, S. John, S. Kotha, A. Suggs, R. Radhakrishnan, B.J. Love, T.S. Sudarshan, Bidisperse magnetorheological fluids using Fe particles at nanometer and micron scale, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 17 (2006) 393–401.
- [21] J.H. Park, B.D. Chin, O.O. Park, Rheological properties and stabilization of magnetorheological fluids in a water-in-oil emulsion, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 349–354.
- [22] M. Lehocky, H. Drnovska, B. Lapcikova, A.M. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, L. Lapcik, Plasma surface modification of polyethylene, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 222 (2003) 125–131.
- [23] Z. Adamczyk, L. Szyk-Warszynska, M. Zembala, M. Lehocky, In situ studies of particle deposition on non-transparent substrates, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 235 (2004) 65–72.
- [24] M. Sowe, I. Novak, A. Vesel, I. Junkar, M. Lehocky, P. Saha, I. Chodak, Analysis and characterization of printed plasma-treated polyvinyl chloride, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 14 (2009) 641–651.
- [25] M. Lehocky, P. Stahel, M. Koutny, J. Cech, J. Institoris, A. Mracek, Adhesion of *Rhodococcus* sp S3E2 and *Rhodococcus* sp S3E3 to plasma prepared Teflon-like and organosilicon surfaces, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 2871–2875.
- [26] M. Lehocky, P.F.F. Amaral, P. Stahel, M.A.Z. Coelho, A.M. Barros-Timmons, J.A.P. Coutinho, Deposition of *Yarrowia lipolytica* on plasma prepared teflonlike thin films, *Surf. Eng.* 24 (2008) 23–27.
- [27] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie, Minnesota, 1995.
- [28] H.M. Laun, C. Gabriel, Measurement modes of the response time of a magnetorheological fluid (MRF) for changing magnetic flux density, *Rheol. Acta* 46 (2007) 665–676.
- [29] B.J. Park, S.M. Kim, H.J. Choi, Fabrication and magnetorheological property of core/shell structured magnetic composite particle encapsulated with cross-linked poly(methyl methacrylate), *Mater. Lett.* 63 (2009) 2178–2180.
- [30] M.S. Cho, H.J. Choi, M.S. Jhon, Shear stress analysis of a semiconducting polymer based electrorheological fluid system, *Polymer* 46 (2005) 11484–11488.
- [31] K. Tsuda, Y. Takeda, H. Ogura, Y. Otsubo, Electrorheological behavior of whisker suspensions under oscillatory shear, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 299 (2007) 262–267.
- [32] J. de Vicente, M. Lopez-Lopez, F. Gonzales-Caballero, J.D.G. Duran, Rheological study of the stabilization of magnetizable colloidal suspensions by addition of silica nanoparticles, *J. Rheol.* 47 (2003) 1093–1109.



The effect of plasma treatment on structure and properties of poly(1-butene) surface

Lenka Chvátalová^a, Roman Čermák^{a,b}, Aleš Mráček^{b,c,*}, Ondřej Grulich^c, Alenka Vesel^d, Petr Ponížil^{b,c}, Antonín Minařík^{b,c}, Uroš Cvelbar^d, Lubomír Beníček^{a,b}, Petr Sajdl^e

^a Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Department of Polymer Engineering, nám. T.G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín, Czech Republic

^b Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, nám. T.G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín, Czech Republic

^c Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Department of Physics and Material Engineering, nám. T.G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín, Czech Republic

^d Jozef Stefan Institute, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

^e Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2011

Accepted 1 February 2012

Available online 14 February 2012

Keywords:

Isotactic poly(1-butene)

Plasma treatment

Surface modification

XPS

AFM

ABSTRACT

This paper is focused on the chemical and morphology changes in the surface of poly(1-butene) (PB-1) generated by plasma treatment. The radio frequency capacitively coupled plasma (air, argon, argon then allylamine, argon containing ammonia and argon with octafluorocyclobutane) was used. Modified surface of PB-1 was characterized by contact angle measurements, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy. The surface hydrophilization by air and argon with ammonia plasmas was evaluated as most sufficient. Oppositely, a high level of hydrophobicity of PB-1 surface was reached by combination of argon with octafluorocyclobutane plasma. Upon plasma modification, hydrophilicity/hydrophobicity of treated surfaces remained stable within three days under air atmosphere and then values of contact angle slowly recovered to those of unmodified PB-1. However, morphology and surface chemical composition of plasma-modified samples remained generally unchanged during observed time. Changes in surface hydrophilicity/hydrophobicity of plasma-treated PB-1 were attributed to variance of conformation of the surface molecules.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Isotactic poly(1-butene) (PB-1) is one of the semi-crystalline polymers which exhibits pronounced polymorphism and morphologies depending on thermal treatment and mechanical handling. Five different crystalline modifications designed as I, II, III, Í and ÍÍ, have been reported [1–4]. PB-1 upon solidification from the melt crystallizes into tetragonal phase II however this phase is metastable and transforms slowly into more stable trigonal phase I [1]. Resulting polymer is stiff with satisfying properties.

Poly(1-butene) has numerous applications in many fields of industry because of its outstanding resistance to creep, good mechanical properties, chemical resistivity, easy processing, low manufacturing costs and easy recycling [5–9]. On the other hand, this polymer is known as non-polar, hydrophobic material with a low surface energy, poor adhesion and wettability, resulting in significant problems when surface coating, printing or sticking is applied. Therefore many applications of these polyolefins require improvement of their surface and adhesive properties. In this context a lot of methods have been devised and commercially used to modify the surface. Among them plasma treatment is a very effective way to enhance the hydrophilicity of polymer surface without affecting its intrinsic bulk properties including mechanical properties since only outermost atomic layers are modified [10].

* Corresponding author at: Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, nám. T.G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín, Czech Republic. Tel.: +420 57 603 5110; fax: +420 576 032 741.

E-mail address: mracek@ft.utb.cz (A. Mráček).

Plasma can interact with the polymers through the formation of cross-linkages between adjacent polymer chains or by chain scission [11]. The improvement of surface hydrophilicity is induced by formation of new oxygen containing groups on the surface, such as carbonyl, carboxyl or hydroxyl [12–14]. On the contrary, some applications of these polymers, e.g., diffusion barrier or corrosion protection, required hydrophobic character of polymer surface. For these purposes fluorocarbon plasmas is an efficient tool to increase contact angle and improve hydrophobicity [15–17].

Plasma processing of polymers is a common procedure. Many studies have been focused on the plasma treatment of poly(propylene) [18], poly(ethylene), poly(methyl methacrylate) [19], poly(ethylene terephthalate) [20], poly(carbonate), poly(styrene) [21], viscose textile [22], poly(tetrafluoroethylene) [23], poly(*p*-phenylene sulphide) [24], poly(ether sulfone) [25] and poly(dimethylsiloxane) [26]. Nevertheless, the published studies dealing with plasma-modified poly(1-butene) are very scarce, Shen et al. used radio frequency plasma polymerization to treat glass fibers to improve the interfacial adhesion between poly(1-butene) and glass fiber [27].

Present paper reports experimental results concerning poly(1-butene) surface properties modified by plasma treatment. Main attention has been directed to the factors that critically influence surface wettability of polymers: (i) chemical composition analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), (ii) morphology and roughness observed by atomic force microscopy (AFM) and (iii) molecular structure at the polymer surface, with emphasis on conformation and orientation of functional groups, and chemical bonding [28–32]. Knowledge of the local conformation of the functional groups at the surface is extremely important for understanding the surface properties of polymers. The surface hydrophilicity/hydrophobicity was characterized by contact angle (CA) – “sessile drop” method. The interrelations between these factors and surface wettability have been investigated. To improve the surface properties to the best advantage and simultaneously minimize aging effects it is necessary to adjust the gas composition and the plasma conditions to the polymer type. For this purpose plasma containing five various gasses has been chosen.

2. Experimental section

2.1. Materials

In this study, two commercially-available grades of isotactic poly(1-butene) produced by LyondellBasell Louvain la Neuve, Belgium, were used, a homopolymer PB 0300 M (homoPB), characterized by melt flow index of 4 g/10 min (190 °C/2.16 kg) and density of 0.915 g cm⁻³, and a random copolymer of butene-1 with low ethylene content, PB 8640 M (coPB) with melt flow index 1 g/10 min and density 0.906 g cm⁻³.

PB-1 sheets, approx. 1 mm thick, were prepared by compression molding. Prior to any treatment, rectangular samples with dimension of 80 × 10 mm were cut out, washed in acetone, ethanol, distilled water and then dried

at temperature of 40 °C for 20 min. The blank and treated samples were stored in desiccator (with gelatinous silicic acid for standard humidity) under pressure 20 Pa.

2.2. Methods

Plasma treatment was performed by reactor FEMTO, Diener, Germany, with capacitively coupled plasma. The reactor chamber was a cylinder of 320 mm length and 150 mm diameter. The processing conditions were selected: radio frequency 13.56 MHz, the generator power 50 W, gas flow 5 cm³ min⁻¹, processing pressure 30 Pa, and time of plasma treatment 60 s. The following processing gasses were used: air, argon (Ar), argon and thereafter 3 h in allylamine vapor (Ar/C₃H₅NH₂), argon bubbled through ammonia (Ar/NH₄) and mixture of 50% argon and 50% octafluorocyclobutane (Ar/C₄F₈).

The contact angle measurement was performed on Surface Energy Evaluation System, Advex Instruments, Czech Republic, at room temperature to evaluate the hydrophilicity/hydrophobicity of the samples. A “sessile drop” technique was used in this study. Water after reverse osmosis was utilized in all experiments. The drop volume was 4 μl. Ten separated readings of contact angle were averaged to obtain one representative value for each substrate and standard deviations were evaluated. Contact angle of pure PB-1 and plasma-treated PB-1 at various time (from 10 min to 14 days) after plasma treatment were measured.

Surface composition was analyzed with an XPS instrument TFA XPS Physical Electronics, USA. The base pressure in the chamber was about 6 × 10⁻⁸ Pa. The samples were excited with X-rays over a 400 μm spot area with a monochromatic Al K_{α1,2} radiation at 1486.6 eV. The photoelectrons were detected with a hemispherical analyzer positioned at an angle of 45° with respect to the normal to the sample surface. Survey-scan spectra were made at a pass energy of 187.85 eV and an energy step of 0.4 eV, while for O1s, N1s and F1s individual high-resolution spectra were taken at a pass energy of 23.5 eV and an energy step of 0.1 eV and for C1s at 11.75 eV and 0.05 eV energy step, respectively. An electron gun was used for surface neutralization. All spectra (not containing F) were referenced to the main C1s peak of the carbon atoms which was assigned a value of 284.8 eV. The spectra containing F were shifted to 291.8 eV (CF₂ binding of carbon atom). The concentration of elements and concentration of the different chemical states of carbon atoms in the C1s peak were determined by using MultiPak v7.3.1 software from Physical Electronics. Carbon C1s peaks were fitted with symmetrical Gauss–Lorentz functions. A Shirley-type background subtraction was used. To evaluate durability of surface composition the XPS analysis were carried out immediately and 14 days after plasma treatment.

The surface topography of untreated and plasma-modified PB-1 samples was studied on a nanometer scale using atomic force microscopy. The AFM images were recorded by NTEGRA-Prima, NT-MDT, Russia. A single crystal silicon probe with force constant of 11.8 N/m and scanning rate of 0.3 Hz was used. Identical area of 50 × 50 μm was scanned at the sample before and after plasma treatment.

3. Results and discussion

The extent of hydrophilic/hydrophobic modification of the plasma-treated PB-1 sheets was investigated by CA measurement. Fig. 1 shows the variation in the CA of pure and plasma-modified homoPB (up) and coPB (down) specimens. The values of contact angle of untreated homoPB and coPB sheet reach 99° and 104°, respectively. PB-1 and other polyolefins are strongly hydrophobic due to the lack of polar function groups on their polymer chains [33]. However, plasma treatment causes change of surface properties. In most cases, except of Ar/C₄F₈ plasma, decrease of CA can be seen. The most obvious decrease of CA was observed in the case of the sample homoPB after air plasma treatment (65°) and homoPB after Ar/NH₄ plasma (67°). On the other hand, the minimum decrease of CA was achieved in the samples treated by Ar/C₃H₅NH₂ plasma (homoPB ~ 86° and coPB ~ 84°). This decrease of CA can be ascribed to the formation of hydrophilic groups on the plasma-treated polymer film surfaces. The plasma creates radical species on the polymer surface, mainly through polymer chain scission or hydrogen abstraction by bombardment of plasma particles. These species can combine with oxygen from air, and thus also contribute to increase of the amount of polar groups such as –OH, C=O, COOH and COO[–] on the plasma-treated polymer surfaces. Hence these polar groups cause that the plasma-treated polymer surfaces become more hydrophilic

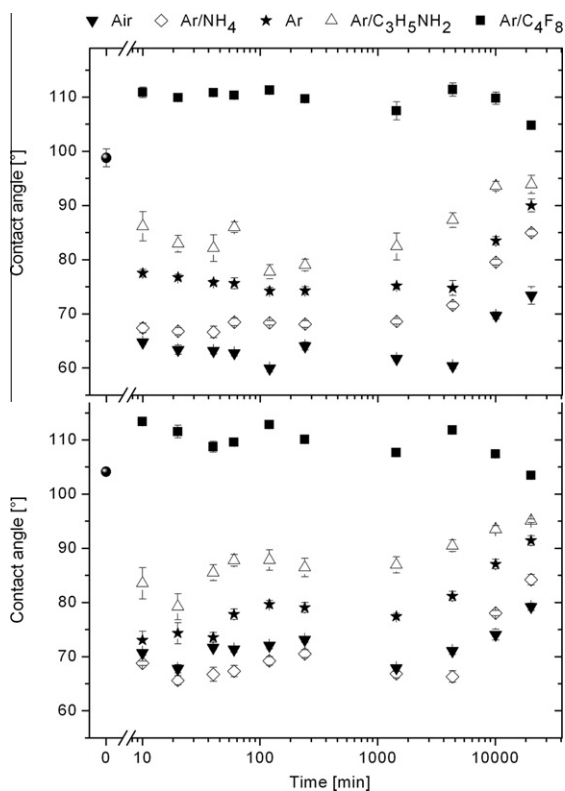


Fig. 1. Contact angle variation of plasma-treated homoPB (up) and coPB (down) specimens as a function of time.

compared to the untreated polymer surface [34,35]. As can be seen, the drop of contact angles in homoPB are rather comparable to that of coPB. However, situation is absolutely different in the case of Ar/C₄F₈ plasma where increase of CA was observed (homoPB ~ 111° and coPB ~ 113°) reflecting pronounced surface hydrophobicity.

Upon plasma modification, hydrophilicity/hydrophobicity of treated surfaces remained stable within three days under air atmosphere. Nevertheless, with prolonged time slow increase of CA can be observed. This process of hydrophobic recovery of the plasma-treated PB-1 samples results from the tendency to reduce surface energy and increase its contact angle to be more resemble to the intrinsic bulk of polymer. From thermodynamic point of view, the polar functional groups tend to rearrange toward bulk reaching homogeneous distribution within outer layer of polymer surface [24,28–32]. Moreover, variations of both chemical composition and morphology in surface may contribute to the partial recovery of contact angle.

Surface chemical composition of neat and plasma-treated PB-1 samples was characterized by XPS measurements. Fig. 2 (up) shows the concentration of atoms in surface of untreated materials and plasma modified samples directly upon treatment. Neat homoPB and coPB samples (measured immediately – Fig 2 up and 14 days after plasma treatment – Fig 2 down) contain predominantly carbon

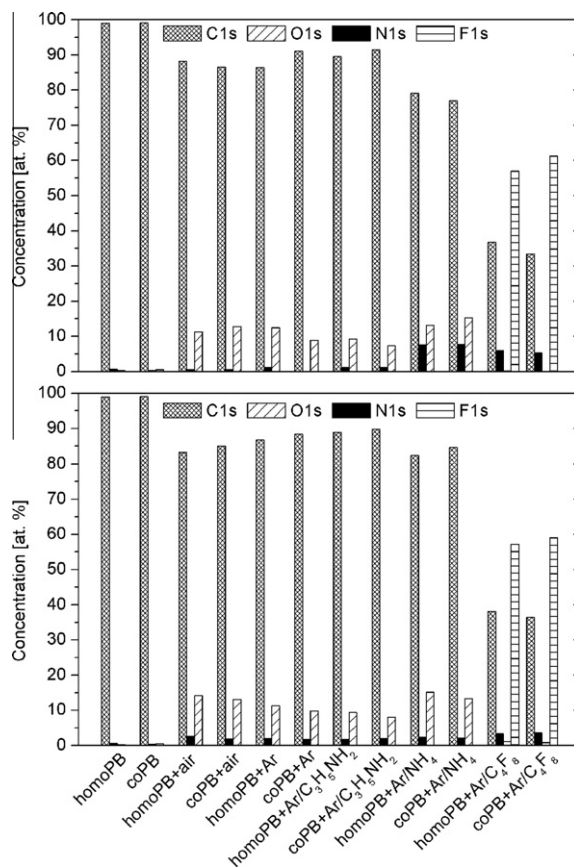


Fig. 2. Surface composition of homoPB and coPB samples measured immediately (up) and 14 days (down) after plasma treatment.

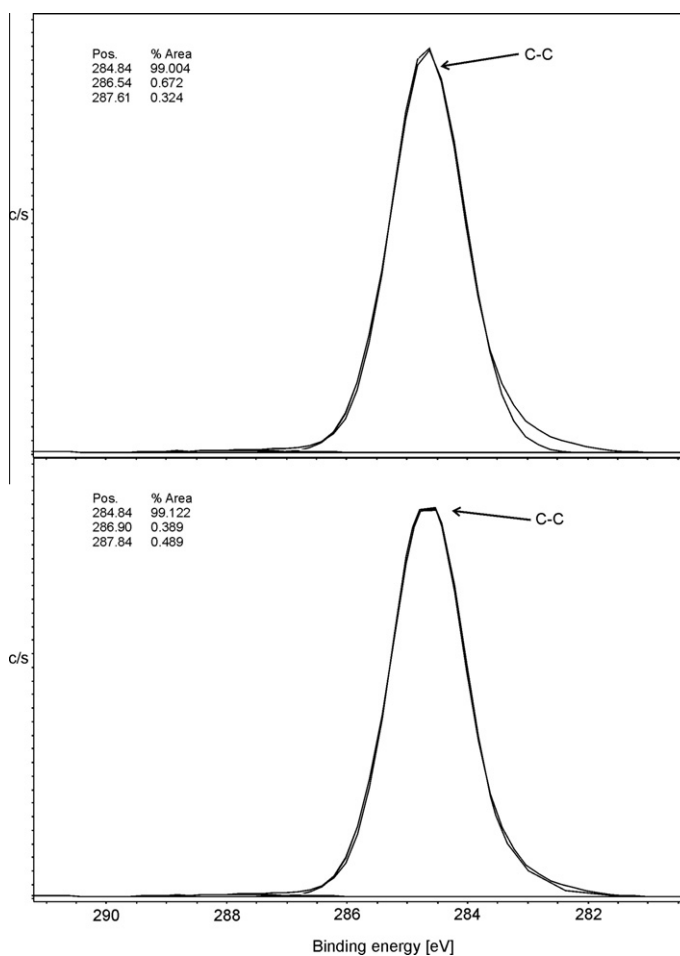


Fig. 3. Carbon 1s peak of untreated homoPB (up) and coPB (down) samples.

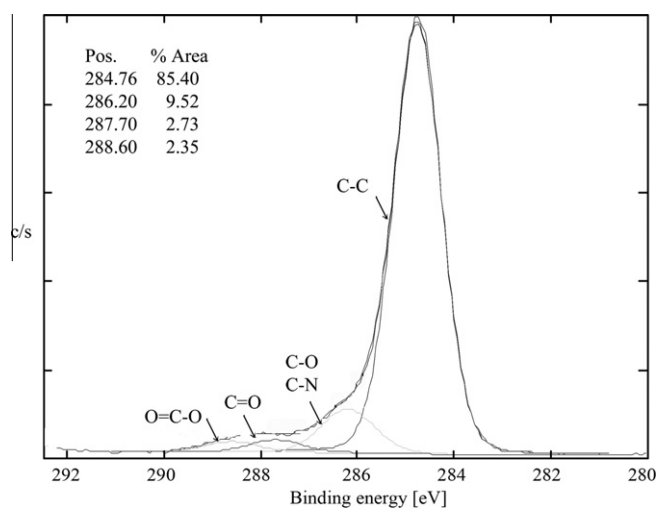


Fig. 4. Curve fitting of carbon peak of sample homoPB + Ar/NH₄.

(approximately 99.0%, resp. 99.1%) and insignificant amount (under 0.95%) of oxygen and nitrogen was similar for all untreated materials. As can be seen, plasma-treated

samples measured immediately and 14 days after (except of those modified by Ar/C₄F₈ plasma) have generally similar surface oxygen concentration up to 8–15 at.%.

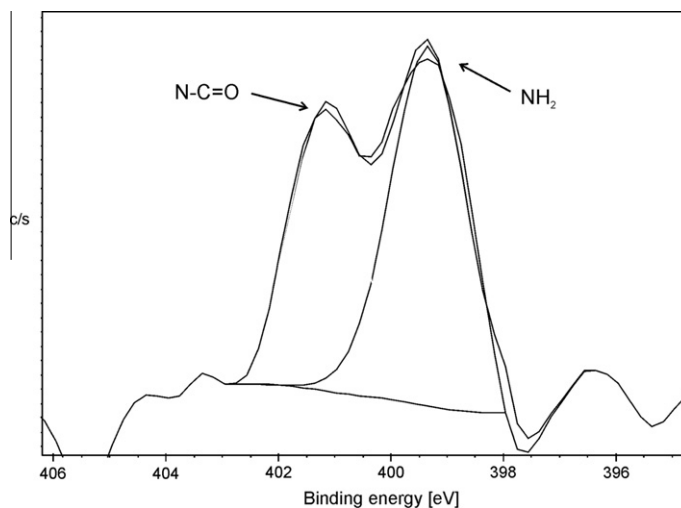


Fig. 5. Curve fitting of nitrogen peak of sample homoPB+Ar/NH₄ immediately after plasma treatment.

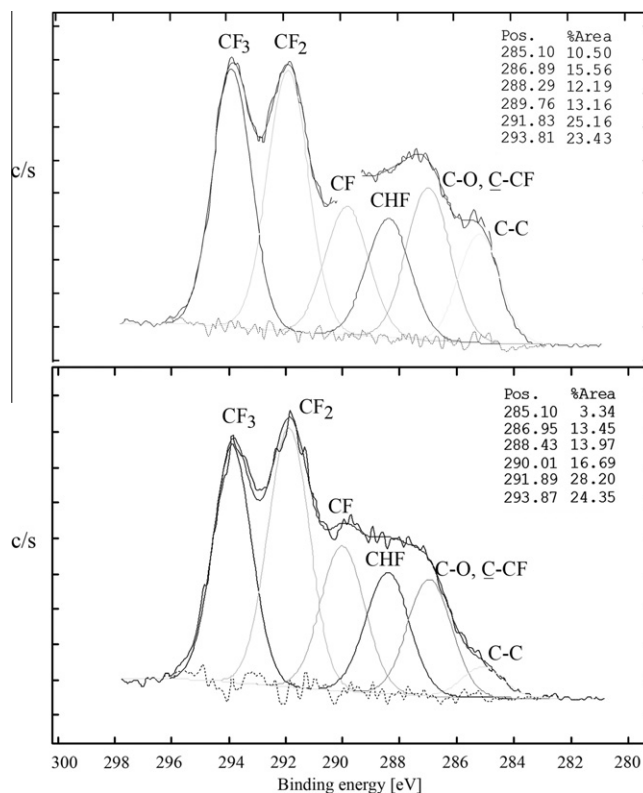


Fig. 6. Curve fittings of carbon peak of homoPB (up) and coPB (down) samples treated by Ar/C₄F₈ plasma.

Nevertheless, there are different situation in nitrogen contents in the case instantly and 14 days after XPS analysis: nitrogen concentration. The nitrogen contents were obtained approximately 5–8% for Ar/NH₄ and Ar/C₄F₈ immediately plasma treatment and 0.5–2% for all process variants 14 days after plasma treatment.

Chemical composition is considerable different in the case of the Ar/C₄F₈ treated samples where 57–61% of fluorine was detected at the surface. Furthermore, higher

content of nitrogen on the surface up to 6 at.% and neglectable concentration of oxygen-less than 1 at.% can be found. XPS measurements were repeated again 14 days after plasma treatment (Fig. 2, down) to assess the effect of aging process (post-reactions) on the surface atom composition of homoPB and coPB samples. From comparison of Fig. 2 up and down it can be clearly seen that the differences of chemical composition of plasma treated surfaces measured immediately and 14 days after plasma treatment are

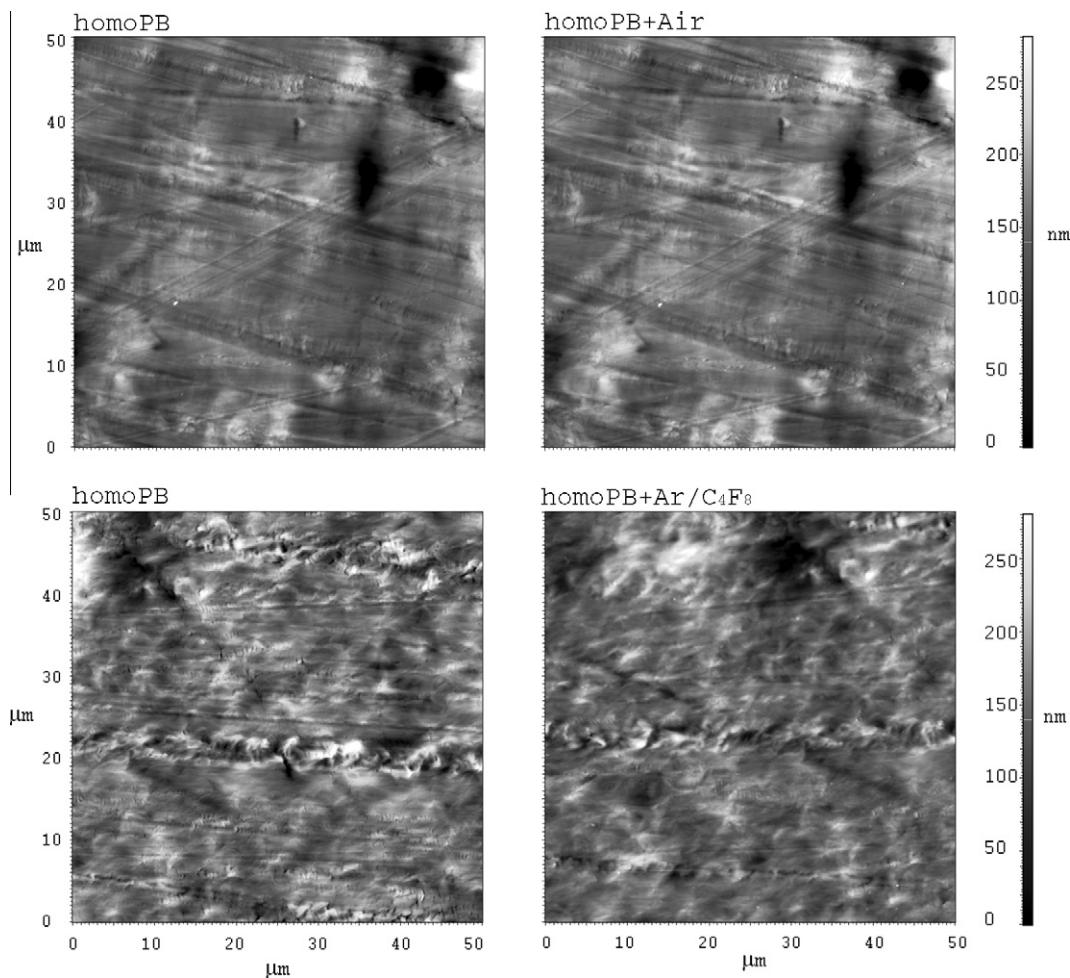


Fig. 7. AFM images of homoPB samples topography before and after air plasma treatment (up) and before and after fluorocarbon plasma treatment (down).

insignificant. Therefore, hydrophobic recovery of contact angle in plasma-modified samples cannot be ascribed to the time-dependent changes of surface integral chemical composition.

A more detailed analysis of the XPS spectra of the carbon C1s region of the untreated homoPB and coPB samples revealed the formation of different functional groups (Fig. 3). Prevailing component of the C1s peak located approx. at 284.8 eV indicates the existence of hydrocarbon components (C–C and/or C–H bonds) [35].

As expected, according to the surface composition shown in Fig. 2, carbon peaks of homoPB and coPB samples treated by air, Ar, Ar/C₃H₅NH₂ and Ar/NH₄ plasma looks quite similar indicating that there are only small differences between the samples. Fig. 4 shows XPS spectra of the carbon C1s region of the homoPB sample 14 days after Ar/NH₄ plasma treatment. The majority of carbon atoms can be found in C–C bonds (binding energy 284.6 eV) [35] and minority in C–O/C–N bonds (286.5/286.3 eV) [36,37], C=O bonds (287.9 eV) [38] and O=C–O bonds (289.2 eV) [37]. Similar spectra have been also observed

for the other treated samples. The C1s peaks of all surface-treated samples show significantly stronger contributions at the higher binding energy side of the C–C peak, arising from the creation of oxygen-containing functional groups at the surface.

As can be seen from N1s spectra analysis of sample homoPB+Ar/NH₄ (Fig. 5), the peak at 399.8 and 401.2 eV can be assigned to N–C=O, resp. NH₂, chemical bindings [39].

Curve fitting of carbon C1s peaks of homoPB and coPB samples 14 days after Ar/C₄F₈ plasma treatment are shown in Fig. 6. Very broad spectrum indicates formation of various different carbon–fluorine bonds at the higher binding energies. The majority of carbon atoms can be attributed to CF₃ and CF₂ bonds located at approx. 293.8 and 291.8 eV [40] and minority to C–C/H bonds (285.1 eV). In the case of coPB results apparent increase of CF and CF₂ bonds at the expense of C–C/H bonds can be observed.

To evaluate the extent of morphological changes on the surface, AFM images of untreated and plasma-modified homoPB samples have been reproduced. It has been reported

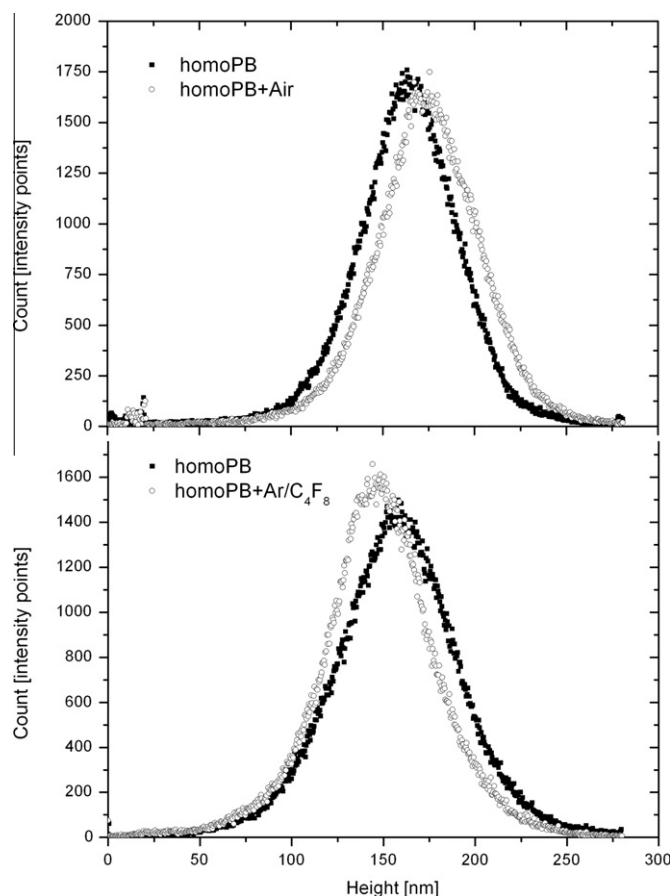


Fig. 8. Histograms of the brightness distribution of roughness height of homoPB samples before and after air plasma treatment (up) and before and after fluorocarbon plasma treatment (down).

that influences of surface roughening on contact angles disappear if the surface roughness is smaller than $0.1 \mu\text{m}$ [41–45]. According Busscher [41] surface roughening tends to increase observed contact angles, if the contact angle on the smooth surface is above 86° , whereas contact angles decrease if the contact angle on the smooth surface is below 60° . For contact angles on the smooth surface between 60° and 86° , surface roughening was found not to influence measured contact angles. Fig. 7 depicts the representative images of samples before and after air and fluorocarbon plasma treatment. Fig. 8 shows histograms of the brightness distribution of roughness height of homoPB samples before and after air plasma treatment (up) and before and after fluorocarbon plasma treatment (down). It can be seen that the differences in morphology and roughness of surfaces before and after plasma treatment are neglectable independently on plasma modification.

As mentioned above, surface hydrophilicity/hydrophobicity can be affected by chemical composition, surface roughness and variance in conformation of functional groups. Our observations suggest that the time-dependent

changes in surface wettability of plasma-treated PB-1 samples cannot be attributed to the variation of surface morphology and surface chemical composition. Therefore changes in conformation of the surface molecules should play a main role. Mechanism of conformation changes is depicted in Fig. 9. Untreated PB-1 consists predominantly of carbon and hydrogen which results in non-polar structure. This polymer is hydrophobic with a high values of CA (Fig. 9, up). However, plasma treatment induces formation of polar functional groups which are preferentially ordered on the tips of the surface. During contact with water droplet, presence of these polar groups causes increase of hydrophilicity and thereby decreases contact angle (Fig. 9, middle). However, the introduced polar functional groups tend to equilibrium positions via conformation and orientation gradual changes. Thus the concentration of functional groups on the interfacial area is reduced which is followed by the increase of CA [46–49] (Fig. 9, down). On the contrary, the opposite effect was observed after octafluorocyclobutane plasma treatment. These treated samples revert to the original untreated lower contact

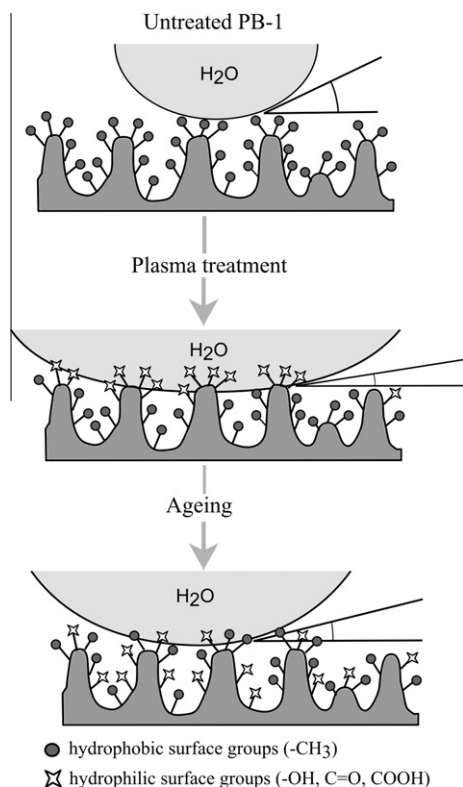


Fig. 9. Scheme of mechanism of surface conformation changes.

angle values after the longer aging times. Generally, some authors observed decrease CA driven reorientation to more hydrophilic configurations [50,51].

4. Conclusion

The experimental study has been focused on modification of the poly(1-butene) surface using radio frequency plasma. The influence of various processing gasses was investigated. Plasma treatment greatly changed the surface chemistry. The polar functional groups generated upon almost all used types of plasma treatment caused decrease in contact angle and increase of surface hydrophilicity. Contradictory effect can be observed in the case of fluorocarbon plasma which causes increase of contact angle and increase of hydrophobicity. In all the samples, the recovery of contact angle, i.e. wettability, to the initial values was observed upon a given time. Surface morphology and chemical composition of plasma-treated samples remain nearly unchanged within observed period. Therefore, the gradual changes in surface hydrophilicity/hydrophobicity of plasma-treated PB-1 samples can be attributed to the variation of the conformation of plasma-introduced functional groups. The recovery contact angle in the case of octafluorocyclobutane plasma treatment must be studied and discussed deeper by XPS with more angles measurements (more information about fluorine contain on the surface during the time).

Acknowledgments

The paper was supported by the Operational Programme Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and national budget of Czech Republic within the framework of the Centre of Polymer Systems project (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111). The authors kindly acknowledge the support provided by the Czech Science Foundation, GAČR (project 104/09/H080) and the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic (project MSM7088352101). Ondřej Grulich research was also supported by grant of TBU No. IGA/13/FT/11/D funded from the resources of specific university research. Thanks also belong to Mr. Miroslav Janiček for his help with graphics.

References

- [1] Natta G, Corradini P, Bassi IW. *Nuovo Cimento* 1960;1(Suppl):52–67.
- [2] Nakafuku C, Miyaki T. *Polymer* 1983;24:141–8.
- [3] Holland VF, Miller RLJ. *Appl Phys* 1964;35:3241–8.
- [4] Hong W, Spruiell JE. *Appl Polym Sci* 1985;30:3163–88.
- [5] Tosaka M, Kamijo T, Tsuji M, Kohjiya S, Ogawa T, Isoda S, et al. *Macromol* 2000;33:9666–72.
- [6] Marigo A, Marega A, Cecchin G, Collina G, Ferrara G. *Eur Polym J* 2000;36:131–6.
- [7] Azzurri F, Flores A, Alfonso GC, BaltáCalleja FJ. *Macromol* 2002;35:9069–73.
- [8] Azzurri F, Alfonso GC. *Macromol* 2004;37:3755–62.
- [9] Kopp S, Wittmann JC, Lotz B. *Polymer* 1994;35:908–15.
- [10] Tusjek L, Nitschke M, Werner C, Stana-Kleinschek K, Ribitsch V. *Colloids Surf A* 2001;195:81–95.
- [11] Kauling AR, Soares GV, Figueroa CA, de Oliveira RVB, Baumvol IJR, Giacomelli C, et al. *Mater Sci Eng* 2009;29:363–6.
- [12] Cui NY, Brown NMD. *Appl Surf Sci* 2002;189:31–8.
- [13] Johnston EE, Ratner BD. *Elec Spec J* 1996;81:303–17.
- [14] Keil M, Rastomjee CS, Rajagopal A, Sotobayashi H. *Appl Surf Sci* 1998;105:273–86.
- [15] Ningel P, Theirich D, Engemann J. *Surf Coat Tech* 1998;98:1142–7.
- [16] Vasekova E, Drage EA, Smith KM, Mason NJ. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2006;102:418–24.
- [17] Motomura H, Imai S, Tachibana K. *Thin Solid Films* 2001;390:134–8.
- [18] Schonherr H, Hruska Z, Vancso GJ. *Macromol* 1998;31: 3679–368.
- [19] Hegemann D, Brunner H, Oehr Ch. *Nucl Instrum Methods B* 2003;208:281–6.
- [20] Navaneetha Pandiyaraj J, Selvarajan V, Deshmukh RR, Gao Ch. *Vacuum* 2009;83:332–9.
- [21] Grace IM, Gerenser LJ. *J Dispersion Sci Technol* 2003;24:305–41.
- [22] Vesel A, Mozetič M, Strnad S, Stana-Kleinschek K, Hauptman N, Peršin Z. *Vacuum* 2010;84(1):79–82.
- [23] Vesel A, Mozetič M, Zalar A. *Surf Interface Anal* 2008;40(3/4):661–3.
- [24] Cvelbar U, Mozetič M, Junkar I, Vesel A, Kovač J, Drenik A, et al. *Appl Surf Sci* 2007;253(19):8669–73.
- [25] Vesel A, Mozetič M. *Vacuum* 2001;61(2/4):373–7.
- [26] Morra M, Occhiello E, Marola R, Garbassi F, Humphrey P, Johnson D. *J Colloid Interface Sci* 1990;137:11–24.
- [27] Shen Ch, Shih K, Chen S. *Polym Polym Compos* 2001;9:185–200.
- [28] Dorai R, Kushner MJ. *Phys D Appl Phys* 2003;36:666–85.
- [29] Strobel HM, Strobel M, Lyons CS, Dunatov C, Perron SJJ. *Adhes Sci Technol* 1991;5:119–30.
- [30] Hyun H. *Polymer* 2001;42:6473–7.
- [31] Kim BK, Kim KS, Park CE, Ryu CMJ. *Adhes Sci Technol* 2002;16:509–21.
- [32] Wei Z, Zhennan Z, Xiping W. *J Colloid Interface Sci* 2009;333:346–53.
- [33] Kaminska A, Kaczmarek H, Kowalonek J. *Eur Polym J* 2002;38:1915–9.
- [34] Wheale SH, Barker CP, Badyal JPS. *Langmuir* 1998;14:6699–704.
- [35] Garbassi F, Morra M, Occhiello E. *Polymer Surfaces from Physics to Technology*. Chichester, UK: John Wiley & Sons; 1998. p. 291.
- [36] Pringle SD, Joss VS, Jones C. *Surf Interf Anal* 1996;24:821–9.
- [37] Wilson DJ, Eccles AJ, Steele TA, Williams RL, Pond RC. *Surf Interf Anal* 2000;30:36–9.

- [38] Girardeaux C, Idrissi Y, Pireaux JJ, Caudano R. *Appl Surf Sci* 1996;96–98:586–90.
- [39] Lindberg B, Maripuu R, Siegbahn K, Larsson R, Golanderand CG, Eriksson JC. *J Colloid Interface Sci* 1983;95:308.
- [40] Liang RQ, Su XB, Wu QC, Fang F. *Surf Coat Technol* 2000;131:294–9.
- [41] Busscher HJ, van Pelt AWJ, de Boer P, de Jong HP, Arends J. *Colloids Surf* 1984;9:319–31.
- [42] Extrand CW, Kumagai Y. *J Colloid Interface Sci* 1997;191:378–83.
- [43] Chau TT, Bruckard WJ, Koh PTL, Nguyen AV. *Adv Colloid Interface Sci* 2009;150:106–15.
- [44] Sheng E, Sutherland I, Brewis DM, Heath R. J. *J Adhes Sci Technol* 1995;9:47–60.
- [45] Eske LD, Galipeau DW. *Colloids Surf A* 1999;154:33–51.
- [46] Haïdopoulos M, Horgnies M, Mirabella F, Pireaux J. *Plasma Process Polym* 2008;5:67–75.
- [47] Lock EH, Petrovykh DY, Mack P, Carney T, White RG, Walton SG, et al. *Langmuir* 2010;26(11):8857–68.
- [48] Lock EH, Walton SG, Fernsler RF. *Plasma Process Polym* 2009;6:234–45.
- [49] Canal C, Molina R, Bertran E, Erra P. *J Adhes Sci Technol* 2004;18(9):1077–89.
- [50] Yiapanis G, Henry DJ, Evans E, Yarovsky I. *J Phys Chem C* 2007;111:3000–9.
- [51] Tajima S, Komvopoulos K. *J Phys Chem C* 2007;111:4358–67.

Treatment and Stability of Sodium Hyaluronate Films in Low Temperature Inductively Coupled Ammonia Plasma

O. Grulich · Z. Kregar · M. Modic · A. Vesel · U. Cvelbar ·
A. Mracek · P. Ponizil

Received: 6 December 2011 / Accepted: 17 May 2012
© Springer Science+Business Media, LLC 2012

Abstract Surface of sodium hyaluronate films was modified in the inductively coupled low temperature ammonia plasma. The amount of bonded nitrogen was measured by the XPS method. The optical emission and temperature of the sample surface were measured during sample processing. Increased processing time and increased discharge power caused a rise of nitrogen concentration on the surface of hyaluronan films, though this effect is limited due to surface saturation and sample destruction at elevated discharge power.

Keywords Hyaluronan · Surface modification · Surface treatment ·
Low-temperature plasma · XPS

Introduction

In 1934, Mayer and Palmer extracted unknown polysaccharide from bovine eye lenses and it was named hyaluronic acid or hyaluronan (HA) [1]. Mucopolysaccharide HA occurs naturally as sodium salt, sodium hyaluronate (Na-HA), in all tissues. The highest concentration is in soft connective tissues, skin and umbilical cord injection. Significant

O. Grulich (✉) · A. Mracek (✉) · P. Ponizil
Department of Physics and Material Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University,
Nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, Czech Republic
e-mail: o1_grulich@ft.utb.cz

A. Mracek
e-mail: mracek@ft.utb.cz

Z. Kregar
Institute of Physics, Bijenička 46, 10000 Zagreb, Croatia

M. Modic · A. Vesel · U. Cvelbar
Institute Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

A. Mracek · P. Ponizil
Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlín, nám. T.G. Masaryka 5555,
760 01 Zlín, Czech Republic

quantities of Na-HA are also present in the lungs, kidneys, brain and muscle tissues [2, 3]. From physical-chemistry point of view, Na-HA can be found in the body in various forms: different molecular weights, regularly or irregularly arranged, freely floating in intercellular area or cross-linked and fixed in the form of gel. Hyaluronan is composed of high molecular mass glycosaminoglycan disaccharides units of *N*-acetyl-D-glucosamine and of D-glucuronide [3] (Fig. 1).

HA molecules form linear, non-cross-linked chain. HA structure is distinguished by unique physicochemical and biological properties, which depend on the degree of polymerization and concentration in solution. Hyaluronic acid molecule contains ionisable carboxylic groups. Therefore, Na-HA acts like a negatively charged polyelectrolyte in aqueous solution and its conformation, shape, size and degree of hydration depends on the degree of dissociation, which is determined by pH and ionic strength and the presence of proteins, positively charged ions, their nature and binding capacity [3, 4]. HA extracted from tissues is polydisperse and highly hydrophilic, with an average molecular weight of several millions g mol^{-1} . In saline solution HA forms a reinforced structure of about 2.5 mm in length, with a molecular weight of approximately $1 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ containing about 2,650 disaccharides units. Along the axis of the HA molecule a secondary structure is maintained by hydrogen bonds, which causes the network stiffness. HA solution is highly viscoelastic. HA molecules can expand in volume up to 1,000-fold in a solution and create a highly hydrated network. HA functions as gaps filler, lubricant, and shock absorber [5, 6]. The network of hydrated HA acts as a sieve, restricting the movement of pathogens, proteins in blood plasma and protease [7]. In addition, due to the natural polyonic antioxidant effects, HA is able to quench free radicals. HA plays several important roles in the extracellular matrix organization: binding to cells and specific interaction creation [8]. Structure of HA and some specific HA esters was previously studied by various methods, such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR-FTIR), wide angle X-ray scattering (WAXS) [3], differential scanning calorimetry (DSC) [3, 9], thermogravimetry (TGA) [3, 10], atomic force microscopy (AFM) [11]. Many authors have investigated rheological properties of HA solutions [12] and mechanisms of thermal [9, 13–15], ultrasonic, microwave [15] and enzymatic degradation [16]. Previously, HA was extracted from various animal tissues, mostly from cocks' combs [17], the latest method is biosynthesis by *Streptococcus equi* [17] and *Streptococcus zooepidemicus* [18]. The last method is still being improved [19]. HA is used in ophthalmology [2], dermatology [20, 21], wound healing [5, 21, 22], transport of drugs [23], orthopaedics as viscosupplement and tissue engineering [24, 25]. Crosslinked form of HA is required for tissue engineering. In this

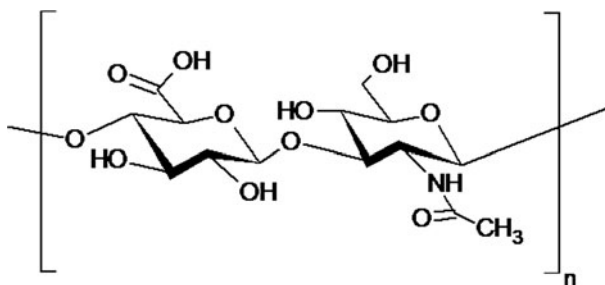


Fig. 1 Monomer unit of hyaluronic acid

respect hyaluronate esters, alkyl esters [2, 26] or benzyl esters (HYAFFs), e.g. benzyl derivatives of HA (Hyalograft and HYAFF C-11) are unsurpassed and they are commonly used as scaffolds for tissue engineering cartilage. These scaffolds expand in water but they are insoluble and degrade at predictable rate [27, 28]. On the other hand, use of pure HA is limited due to its high water solubility and rapid degradation *in vivo* [3]. Two main approaches are adopted to create HA-based biomaterials—differentiation and networking. Both lead to a chemical modification of one or more of the three HA available reactive groups (hydroxyl, carboxyl and acetamide) [2, 29]. At the same time modifications are aimed at maintaining biocompatibility and biological activity [30]. Many studies focus on three main types of derivatives HA: esterification, carbodiimidisation and sulphation. These simple modifications are the established strategies used to create derivatives of HA, which would be directly useful for different applications and for future networking [2, 29]. Subsequently, chemical modification must be followed by an expensive and technologically complicated process of solvents and solutions removal.

The goal of this work is to modify Na-HA in plasma to obtain samples with additional amino groups, make next step to Na-HA cross-linking without use liquid solutions this way and get rid of hard-removable solvents.

Low-temperature plasma treatment offers different and interesting ways of HA modification and properties adjustment, compared to methods mentioned above. An extra amino group, incorporated into HA can improve biocompatibility and cell proliferation on HA as well as its networking ability. The treatment can be performed in ammonia plasma [31–34], a combination of argon + nitrogen, or argon + allylamine [35]. The chemical and physical stability of Na-HA film in the bulk during first minute of ammonia plasma treatment in the range 100–300 W can be anticipated from temperature and optical emission spectroscopy (OES) [36–39]. Optical emission spectroscopy measurements of ammonia, carbon [32, 40] and nitrogen/hydrogen [41] in plasma and pyrometry of HA surfaces [42] were performed by several researchers. Studies affirmed the importance of partially decomposed NH_3 for nitrogen groups creation. Fully decomposed NH_3 has lower capability of nitrogen groups creation because increased concentration of H^+ and H_2^+ ions causes stronger etching. NH_3 is more selective towards nitrogen groups creation compared to N_2/H_2 system [32, 41]. All these species can be monitored by OES in plasma qualitatively; moreover, this technique can be used for relative quantitative comparison of signal intensities like relative amount of species. Gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) [43], ATR-FTIR, gravimetric measurement, DSC, AFM [44], gel permeation chromatography (GPC) [32] or XPS is possible to employ in a quantitative measurement of changes and degradation of sample in plasma [37].

Materials and Methods

Na-HA Films Preparation

The sodium hyaluronate powder HyActive, molar weight of $1.124 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, was obtained from Contipro Group a.s., Czech Republic. Sodium hyaluronate powder was dissolved in distilled water at temperature 25 °C and stirred for 24 h to obtain 1 % solution. This solution was then dried in Petri dishes during 24 h at the temperature $(45 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$. Layers with thickness of approximately 50 μm were created. A square shaped sample with dimensions 10 × 10 mm was cut out and used for plasma processing.

Plasma Treatment

Plasma treatment was performed in inductively coupled ammonia plasma in a discharge tube presented schematically in Figs. 2 and 3. The tube was made from quartz glass, with a full length of 80 and 4 cm in diameter. A tube had a narrow part that separated afterglow chamber from the glow chamber where plasma was created. A sample was mounted on a handmade dismountable quartz glass holder which was freely placed in the chamber (Fig. 3). The ammonia pressure was kept constant. The pressure was 30 Pa in the glow-chamber, 8 Pa in the postglow-chamber and gas flow 10 sccm approximately. Plasma was created by a radiofrequency (RF) generator Caesar 1312 (Advanced Energy) coupled to the coil with 6 turns via a matching network. The matching network consisted of two vacuum capacitors. The generator operates at the standard frequency of 13.56 MHz and adjustable nominal power up to 1,200 W. The matching system was optimized for H mode (forward power over ~ 500 W and reflected power very low) [45] but E mode (less than 500 W of forward power) was used for samples modification due to expected degradation. At our experiments the RF power was varied as shown in Table 1. Plasma processing time was 1 and 5 min. More detailed plasma processing conditions and methods used for evaluation of different plasma treated samples are shown in Table 1.

Temperature Measurement

Window on the glow-chamber was made from sodium chloride to enable the possibility to measure temperature (TEMP) of the samples by remote infrared Raytek MX4+ pyrometer. Samples were targeted with the assistance of laser. The time interval for temperature measurements was 0.5 s. Infrared pyrometer could not be used at power above 300 W due to RF interference.

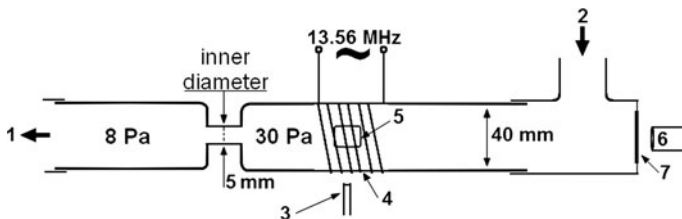


Fig. 2 Scheme of the plasma reactor (1—vacuum pump, 2—NH₃ input, 3—OES optical fibre, 4—coil, 5—sample location, 6—IR handpyrometer, 7—NaCl window)

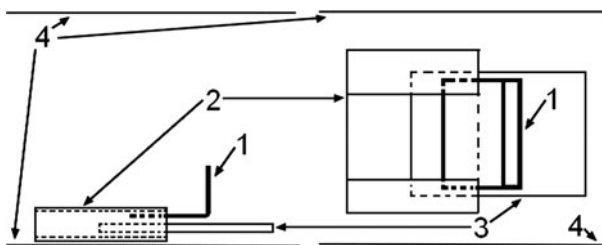


Fig. 3 Sample fixing in a holder (1—sample, 2—sample holder-part one, 3—sample holder-part two, 4—reactor chamber walls)

Table 1 Process parameters and methods used for characterization

Powers (W)	Untr.	1 min							5 min
		100	125	150	200	250	300	550	300
Reflected powers (W)	–	89	118	137	183	228	271	0	271
Methods									
TEMP		X	X	X	X	X	X		X
OES		X	X	X	X	X	X	X	X
XPS	X	X			X		X		X
ATR-FTIR	X						X		

Optical Emission Spectroscopy

Optical emission was measured by the Avantes AvaSpec 3648 optical emission spectrometer (OES) with a spectral resolution of 0.8 nm in the spectral range from 180 to 1,100 nm. The optical emission from plasma discharge was conducted to spectrometer via an optical fibre FC-IR waveguide. The optical fibre was mounted approximately 5 mm away from the chamber as shown in Fig. 2. The spectra were corrected for spectral sensitivity of the spectrometer by means of a combined deuterium tungsten reference light source which allows for spectral calibration in the range from 240 to 940 nm (outside this range the calibration is unreliable due to low intensity of calibration lamp) [46].

ATR-FTIR

ATR-FTIR spectrum was measured by Spectrum 400 spectrometer (Perkin Elmer). Single reflection zinc selenide (ZnSe) crystal was used. Water and CO₂ correction was applied. Each sample was scanned 20 times with wavenumber resolution 4 cm⁻¹ in the interval 600–4,000 cm⁻¹. ATR-FTIR spectra do not show any significant difference and therefore only untreated sample and sample treated at the power of 300 W were analyzed by this method.

X-ray Photoelectron Spectroscopy

Samples were analyzed with the XPS instrument TFA XPS (Physical Electronics). The base pressure in the chamber was about 6×10^{-8} Pa. The samples were excited with X-rays over a 400 μm spot area with a monochromatic Al K_{α1,2} radiation at 1,486.6 eV. The photoelectrons were detected with a hemispherical analyzer positioned at the angle of 45° with respect to the normal of the sample surface. Survey-scan spectra were made at pass energy of 187.85 eV and an energy step of 0.4 eV. An electron gun was used for surface neutralization. Spectra peaks were determined by the MultiPak v7.3.1 software (Physical Electronics).

Results and Discussion

The surface temperature and optical emission spectra were measured continuously during plasma processing. Surface temperature of the samples during treatment is shown in Fig. 4

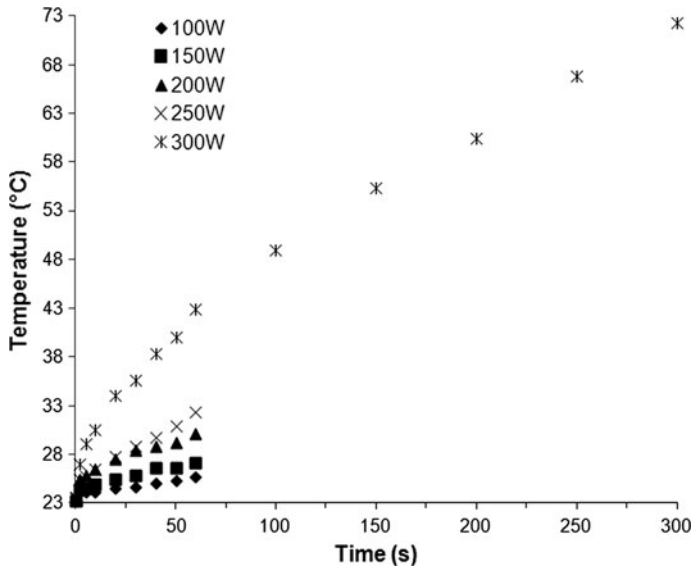


Fig. 4 Temperature of samples at different powers

for different RF powers. We can observe that the temperature of the samples increases with increasing RF power as well as with increasing treatment time.

Shorter time (60 s) was required mainly for the evaluation of treatment possibility while higher power and prolonged exposure (300 s) could indicate the degradation point.

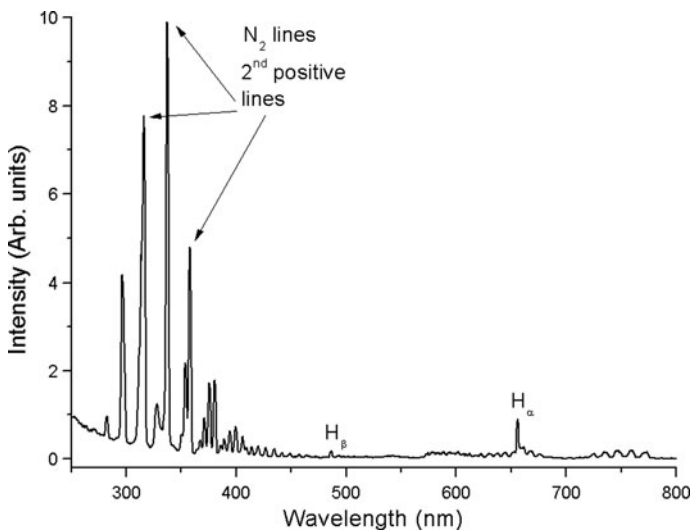
Power of 100 and 200 W causes a nearly linear rise of temperature in time. Power of 300 W is no longer linear and the curve could be described by a quadratic function.

Temperature measurement does not indicate degradation of Na-HA until 300 W and 60 s of treatment because the highest sample temperature obtained was 43 °C (Fig. 4). Treatment with a power of 300 W and more for 300 s still should not cause thermal degradation as the sample temperature rose up to 73 °C because degradation of dried Na-HA and its derivatives starts above 150 °C [9, 13].

The most important electron transitions for ammonia plasma treatment of sodium hyaluronate can be seen in Table 2. A typical OES spectrum of pure ammonia plasma is shown in Fig. 5. It must be noted that the highest power of 550 W was totally destructive for samples even after only a couple of seconds of processing time. Any film degradation could result in a change of the sample emissivity, while degradation product could be observed as appearance of additional lines in OES spectra like CN. Optical emissions of CN group in the wavelength of 388 nm [34, 47] and sodium line at 589 nm [49], taken in first seconds after plasma was turned on, confirm the existence of etching and degradation process during the plasma treatment at power of 550 W (Fig. 6). Visual inspection confirmed this result. The transparent sample turned black. Samples were promptly destroyed (burned) in the H mode therefore no meaningful additional measurements could be performed. Also, IR pyrometer could not measure at power over 300 W due to RF interference. The power of 550 W in an H mode range was chosen to obtain spectrum where degradation is obvious because of comparison with E mode spectra and identification of possible degradation.

Table 2 Observed emission lines and bands for ammonia plasma

Species	System	Electronic transition	Vibrational transition	Wavelength (nm)	References
CN	Violet	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	(0, 0)	388.34	
			(1, 1)	387.14	
			(2, 2)	386.19	
			(3, 3)	385.47	
			(4, 4)	385.09	
N ₂	2nd positive band	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	(1, 0)	317.0	[34, 47]
			(0, 0)	337.1	
			(0, 1)	357.6	
			(1, 3)	375.5	
			(0, 2)	380.5	
N ₂		$B^3\Pi_g - A^3\Pi_g^+$		537.2–804.8	
NH		$A^3\Pi - X^3\Sigma^-$		336.0	
H _{α}	Balmer series			656.3	
H _{β}				486.1	


Fig. 5 A typical OES spectrum of pure ammonia plasma at power of 200 W

Figures 7, 8, 9, and 10 show the most important lines from measurements at lower power (100–300 W) in E mode after 1 min of treatment: N₂, CN, H _{α} , H _{β} . The Na-HA samples are stable at lower power for the whole 1 min of treatment. Chemical structure of Na-HA has logical implication that CH, OH, CO bands can also be an indication of the Na-HA degradation but they are sometimes seen as an impurity in inductively coupled plasmas (leaks or leftover water vapour). In this case CN cannot be explained by an effect other than plasma—sample interaction (destruction). On the other hand, even this emission band is relatively weak compared to nitrogen molecular bands.

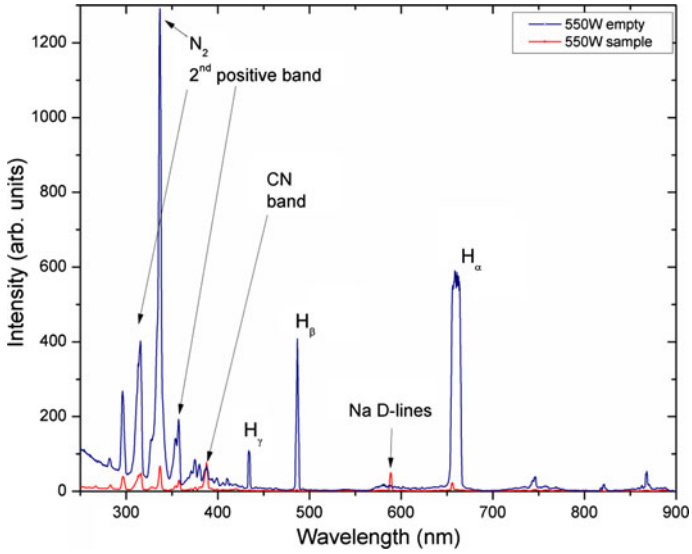
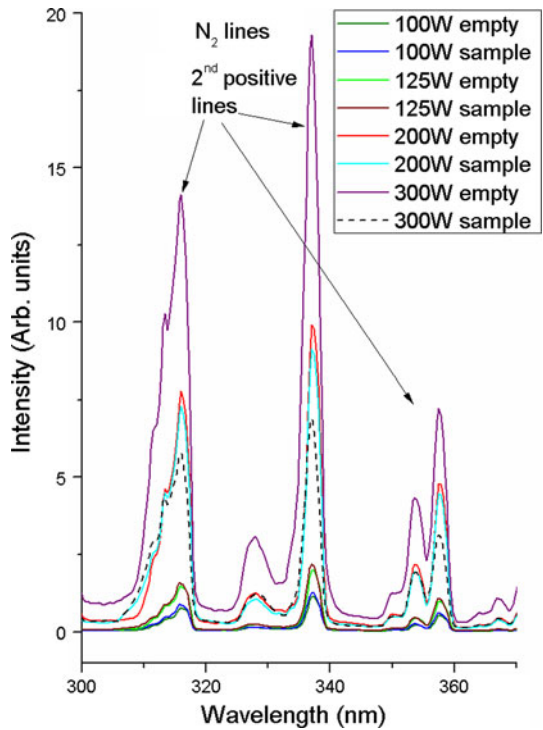


Fig. 6 A typical optical emission spectrum during sample treatment at a power which was destructive for the sample

Fig. 7 Optical emission spectra of nitrogen band



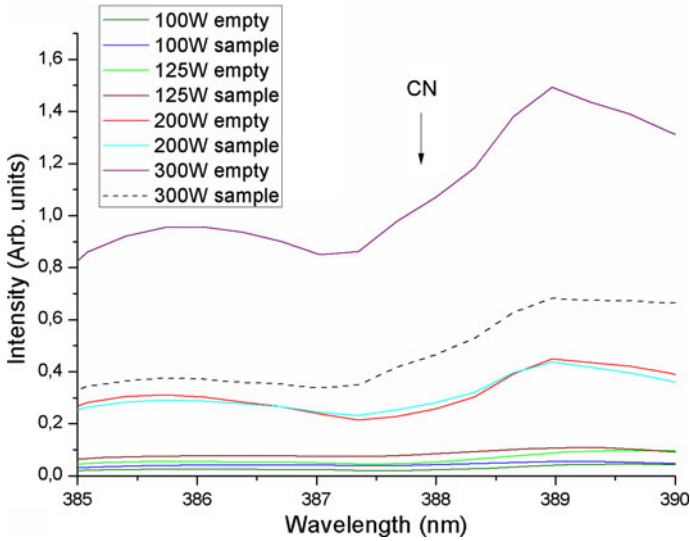
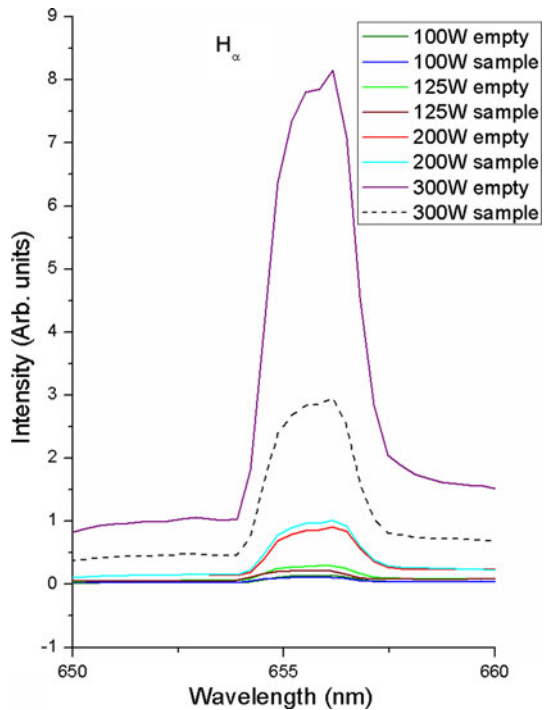


Fig. 8 Optical emission spectra of CN band recorded after 1 min

Fig. 9 Optical emission spectra of H_{α} line



Optical emission spectrum of N_2 (Fig. 7) shows irregular rise of the signal intensity. Increase from the lowest power to the highest power was expected (in empty chamber as well as in occupied chamber) but at the power of 300 W the signal in occupied chamber was lower in comparison to plasma at 200 W.

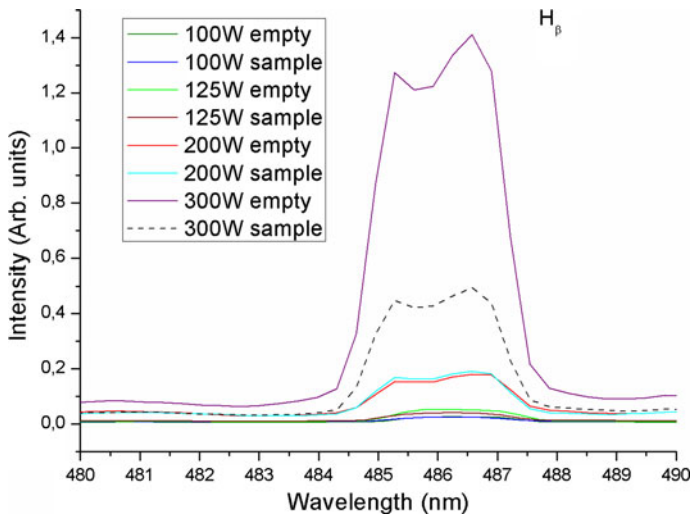


Fig. 10 Optical emission spectra of H_{β} line

Figure 8 does not show CN band after 1 min of plasma treatment which would be present in the case of significant etching and degradation of the sample. However, the transparent sample turned brown at power of 300 W after 300 s, CN signal difference between one and 5 min of treatment at power of 300 W was negligible. Color change was probably caused by degradation so slight that it was not visible in signal noise of OES but was multiplied by long time of treatment.

OES measurement at various times other than 1 min were not presented because significant difference caused only in first seconds of processing time and then the changes in every single particular time were around signal noise range.

Temperature of the sample rose to 72,3 °C at power of 300 W in 300 s (Fig. 4).

Increasing power causes higher amount of N_2 (Fig. 7), higher amount of H_{α} (Fig. 9) and H_{β} (Fig. 10). The H_{α} (Fig. 9) and H_{β} (Fig. 10) spectra follow the same trend. Only plasma at power of 300 W in the occupied chamber is out of this trend. Decrease of the signal intensity can indicate stronger plasma interaction with the sample or reactor chamber. More possible is interaction with reactor chamber because CN band does not show any change. However, ammonia is relatively highly dissociated in an empty chamber at power of 300 W. Except for power of 300 W the difference between spectra of plasma in occupied and empty chamber is negligible.

The Fig. 11 shows XPS spectra of sodium hyaluronate untreated and treated in ammonia plasma at power of 100, 200 and 300 W.

The percentage of atoms in surface layers of samples is presented in Table 3. From Table 3 we can see that real untreated sodium hyaluronate disagree with the theoretical model (molecular formula of sodium hyaluronate is $[C_{14}H_{20}NNaO_{11}]_n$) in the amount of atoms in the surface layer. Namely 3.2 at. % more carbon, 0.4 at. % more nitrogen, 3.3 at. % less oxygen and 0.2 % less sodium is observed for real untreated sample. The self-organization of Na-HA molecules in the surface layer during sample preparation can explain this fact. In addition, these results also agree with previous work on sodium hyaluronate where the same method of sample preparation was employed and use of an

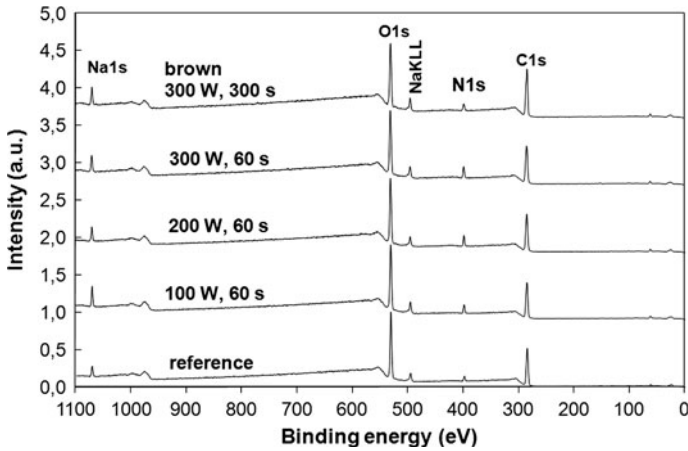


Fig. 11 XPS spectra of untreated sodium hyaluronate and plasma treatment at different conditions

Table 3 Composition of atoms for untreated and treated samples (in at. %)

	C	N	O	Na	Si	Ca	N/C
Theoret. composition	51.9	3.7	40.7	3.7			0.07
Reference	55.1	4.1	37.4	3.5			0.07
100 W, 60 s	52.3	6.4	35.6	5.6			0.12
200 W, 60 s	53.8	6.9	34.4	4.6	0.3		0.13
300 W, 60 s	53.7	7.8	33.4	4.7	0.4		0.14
300 W, 300 s (brown)	27.0	1.9	46.9	17.9	5.7	0.5	0.07

angle of 0° and 82° in XPS confirmed the organization of surface molecules mentioned above [50].

The 100 W plasma caused slight drop of carbon (2.8 at. % less) and oxygen (1.8 at. % less) content and rise of nitrogen (2.3 at. % more) and sodium (2.1 at. % more) content. This trend continued for higher powers (200 and 300 W for the case of 60 s treatment), where also some negligible impurities were observed. Completely different is composition of the sample treated for longer time (300 s) at a power of 300 W. For this sample carbon and nitrogen concentrations significantly decreased, while oxygen and sodium concentration and concentration of impurities were increased. Oxygen amount increase could be a product of oxidation after removing the sample from the plasma reactor chamber as well. This significant change of the surface composition of the sample treated in ammonia plasma at 300 W for 300 s can be related to sample degradation. Like already mentioned before, the transparency of this sample was lost (it became brown). To further prove this statement we measured also high resolution spectra of carbon peaks which are show in Fig. 12. When comparing untreated and plasma treated samples for low powers and low treatment time we cannot observe any significant difference (see Fig. 13 also). But the C1s spectrum of the sample treated for 300 s at 300 W is completely different from all other spectra shown in Fig. 12. Namely, for untreated sample we can clearly observe three peaks (Fig. 13a), which can be attributed to C–C bonds (right peak), C–O and C–N bonds (middle peak) and O–C–O and N–C=O bonds (left peak). Here we should also note that

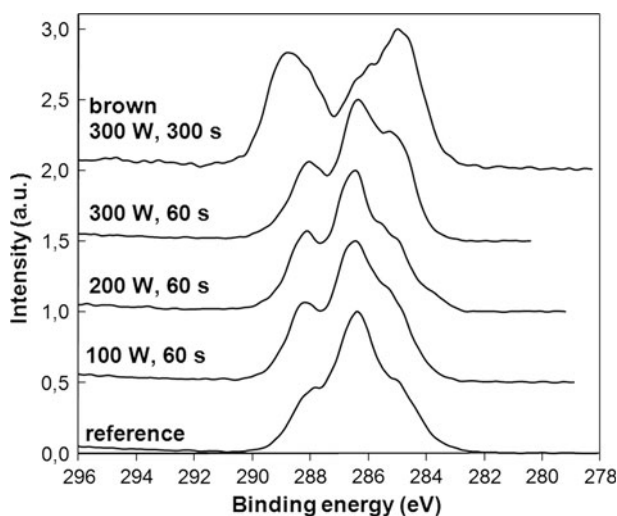


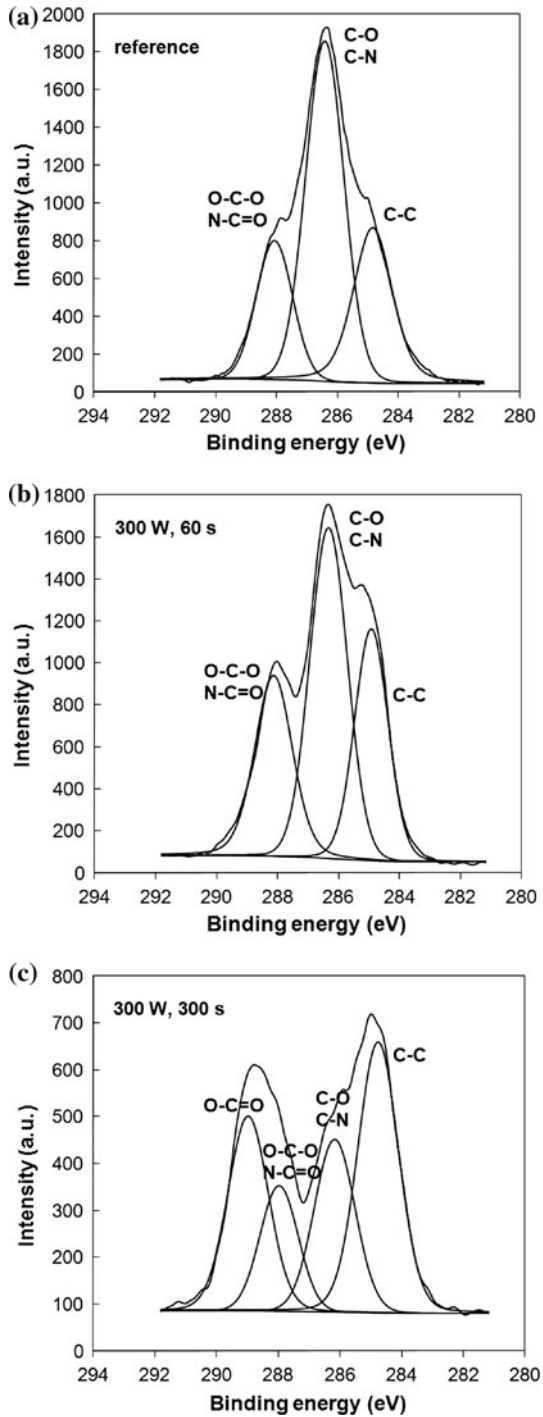
Fig. 12 Comparison of high-resolution carbon C1 s peaks for untreated and different plasma treated samples

nitrogen functional groups cannot be clearly resolved from oxygen groups because of overlapping. The carbon peaks for plasma treated samples at low power and treatment time are similar—again we can observe only three peaks with the C–C component being slightly higher. An example is shown for 300 W and 60 s of treatment (Fig. 13b). Contrary, the carbon peak for the sample treated at 300 W for 300 s has two very broad peaks which can be deconvoluted into four peaks as shown in Fig. 13c. According to Fig. 13 and Table 3 we can conclude that degradation results in the sample oxidation, because for this sample we observed very high oxygen content (and very low nitrogen content) and appearance of a peak at very high binding energies which can be attributed to O=C–O bonds. Furthermore, a peak due to C–C bonds is now dominant, while the intensity of other peaks has decreased.

Due to absence of ammonia plasma modification research of Na-HA the presented Na-HA modification XPS results must be compared with other authors who used other polysaccharides with similar chemical composition and structure like HA [50]. Because of its similar composition, chitosan comes into consideration—linear polysaccharide composed of randomly distributed β -(1-4)-linked D-glucosamine (deacetylated unit) and N-acetyl-D-glucosamine (acetylated unit) [51], produced by de-acetylation of chitin [52]. Chitosan was already successfully modified in argon [51, 53], nitrogen [53], alkane (petroleum ether) vapour [54] and oxygen plasma [55]. Ogino et al. [51] treated chitosan in ammonia plasma and obtained comparable results. Untreated chitosan/treated in NH_3 plasma/treated in argon + NH_3 plasma were in at. % ratio: 67.74/68.26/67.39 for carbon, 4.67/9.63/9.92 for nitrogen and 27.59/22.11/22.69 for oxygen.

Figure 14 shows ATR-FTIR spectra of untreated and HA treated 1 min at the power of 300 W. The broad peak in the range of 3,000–3,600 cm^{-1} can be attributed mainly to free water. We can only predict valency vibration of –OH group (3,200–3,600 cm^{-1}), asymmetric and symmetric stretching vibration of N–H₂ bond (3,300 and 3,370 cm^{-1}) and N–H overtone at 3,200 cm^{-1} because of the overlapping. Next significant peak occurs at 2,900 and 2,800 cm^{-1} which indicates asymmetric and symmetric stretching vibration of CH₃–

Fig. 13 An example of deconvolution of high-resolution carbon C1 s peaks for untreated sample (a), for sample treated at 300 W for 60 s before degradation (b) and after degradation (treated 300 s) which results in a change of the sample colour (c)



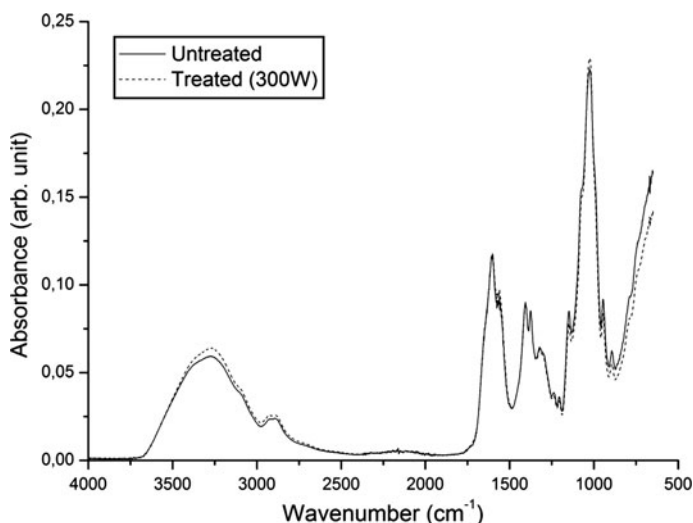


Fig. 14 ATR-FTIR spectra of samples—untreated and treated at 300 W

CH_2 - group. The asymmetric stretching vibration of carboxyl group and bending vibration of N-H bonds can be observed as a strong peak at $1,610\text{ cm}^{-1}$. The symmetric stretching vibration of carboxyl group occurs in the fingerprint region at $1,410\text{ cm}^{-1}$ and can be overlapped by C-H bonding at $1,420\text{ cm}^{-1}$. “Umbrella” $-\text{CH}_3$ bending vibration is located at $1,380\text{ cm}^{-1}$ and a plane bending vibration of $-\text{OH}$ group at $1,330\text{ cm}^{-1}$. Two weak peaks at $1,153$ and 900 cm^{-1} stand for asymmetric and symmetric stretching vibrations of the C-O-C bond. The skeletal stretching vibrations of $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ are located at $1,030\text{ cm}^{-1}$. Hydroxyl group bending vibration appears at 950 cm^{-1} . The peak 800 cm^{-1} is caused by rocking deformations and wagging of the C-H bond [56–59]. Changes of the sample chemical composition are evidently negligible in volume created from the surface multiplied by depth of micrometer order (typical penetration of IR evanescent wave) as can be seen in Fig. 14. It proves that the sample is stable in the subsurface part after 1 min treatment at the power of 300 W and also that the modification does affect the material on the surface in the depth of nanometres to tens of nanometres.

Conclusions

The influence of ammonia plasma on the sodium hyaluronate and its stability was investigated. An increased amount of nitrogen atoms was detected on the surface of the sodium hyaluronate samples after 1 min treatment at the power 100 W. The saturation of surface by nitrogen groups increased with increasing power. Sodium hyaluronate was stable in the range 100–300 W. Na-HA decomposed at power of 300 W after 5 min of treatment. However, it was visible visually (transparent colourless sample turned transparent brown) and on XPS C1 s high resolution spectra, temperature and OES measurement did not indicate any change). Power of 550 W is totally destructive for Na-HA.

Exposing the samples to low-power plasmas gives rise to a considerable improvement in the number of functional groups that contain nitrogen atoms in first atomic layers of samples surfaces. Therefore, this result is an important step on a way to crosslinking the

sodium hyaluronate on the surface of films. It is possible that the use of pulsed plasma [60, 61] can bring even more nitrogen groups compared to a stable plasma of this case. The polar hydroxyl groups' orientation was identified in the sodium hyaluronate solution during samples drying, which resulted in the higher number of carbon atoms and lower number of oxygen atoms in the upmost atomic layers on the film surface. Further investigation of this effect is needed.

The results of ammonia plasma modification of Na-HA were compared with treatment of chitosan, polysaccharide with similar structure, and this work is also a step to potential generalization of plasma treatment of polysaccharides.

Acknowledgments This article was created with support of the internal grant of TBU in Zlín no. IGA/13/FT/11/D and no. IGA/26/FT/10/D funded from the resources of specific university research, grant GAČR 104/09/H080 funded from Research and Development Council of the Czech Republic, national budget of Czech Republic and Operational Program Research and Development for Innovations co-funded by the European Regional Development Fund (ERDF) within the framework of project Centre of Polymer Systems (reg. number: CZ.1.05/2.1.00/03.0111). The authors kindly acknowledge dr. Zoran Arsov (Laboratory of Biophysics, Jozef Stefan Institute, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia) for ATR-FTIR measurement.

References

1. Meyer K, Palmer J (1934) The polysaccharide of the vitreous humor. *J Biol Chem* 107:629–634
2. Leach JB, Schmidt CE (2004) Hyaluronan. In: Wnek GE, Bowlin GL (eds) *Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering*. Marcel Dekker, pp 779–89.
3. Lapcik L Jr, Lapcik L, De Smedt S, Demeester J, Chabreck P (1998) Hyaluronan: preparation, structure, properties, and applications. *Chem Rev* 98:2663–2684
4. Barbucci R, Magnani A, Baszkin A, Da Costa ML, Bauser H, Hellwig G, Martuscelli E, Cimmino S (1993) Physico-chemical surface characterization of hyaluronic acid derivatives as a new class of biomaterials. *J Biomater Sci Polym Ed* 4:245–273
5. Pozo MA, Balazs EA, Belmonte C (1997) Reduction of sensory responses to passive movements of inflamed knee joints by hylan, a hyaluronan derivative. *Exp Brain Res* 116:3–9
6. Peyron JG (1993) A new approach to the treatment of osteoarthritis: viscosupplementation. *Osteoarthr Cartil* 1:85–87
7. Day AJ, de la Motte CA (2005) Hyaluronan cross-linking: a protective mechanism in inflammation? *Trends Immunol* 26:637–643. doi:10.1016/j.it.2005.09.009
8. Laurent T, Fraser J (1992) Hyaluronan. *FASEB J* 6:2397–2404
9. Prusova A, Smejkalova D, Chytil M, Velebný V, Kucerik J (2010) An alternative DSC approach to study hydration of hyaluronan. *Carbohydr Polym* 82:498–503. doi:10.1016/j.carbpol.2010.05.022
10. Chen WY, Abatangelo G (1999) Functions of hyaluronan in wound repair. *Wound Repair Regen* 7:79–89
11. Cowman MK, Li M, Dyal A, Balazs EA (2000) Tapping mode atomic force microscopy of the hyaluronan derivative, hylan A. *Carbohydr Polym* 41:229–235. doi:16/S0144-8617(99)00141-1
12. Laurent TC (1970) Structure of hyaluronic acid. In: Balazs EA (ed) *Chemistry and molecular biology of the intercellular matrix*. Academic Press, London, pp 703–732
13. Benesova K, Pekar M, Lapcik L, Kucerik J (2006) Stability evaluation of n-alkyl hyaluronic acid derivatives by DSC and TG measurement. *J Therm Anal Calorim* 83:341–348. doi:10.1007/s10973-005-6870-x
14. Scott JE (1989) Secondary structures in hyaluronan solutions: chemical and biological implications. *Ciba Found Symp* 143:6–15 discussion 15–20, 281–285
15. Drimalova E, Velebný V, Sasinkova V, Hromadkova Z, Ebringerova A (2005) Degradation of hyaluronan by ultrasonication in comparison to microwave and conventional heating. *Carbohydr Polym* 61:420–426. doi:16/j.carbpol.2005.05.035
16. West DC, Fan PD (2002) Hyaluronan oligosaccharides promote wound repair. In: Kohn EC, Fan PD (eds) *The new angiotherapy*. Humana Press, Totowa, pp 177–186
17. Mashimoto M, Saegusa H, Chiba S, Kitagawa H, Myoshi T (1988) Japanese Patent 63,123,392
18. Akasaka H, Seto S, Yanagi M, Fukushima S, Mitsui T (1988) Industrial production of hyaluronic acid by *Streptococcus zooepidemicus*. *J Soc Cosmet Chem Jap* 22:35–42

19. Swann DA, Sullivan BP, Jamieson G, Richardson KR, Singh T (1990) Biosynthesis of hyaluronic acid. *EP* 19,900,106,320
20. Kirker KR, Luo Y, Nielson JH, Shelby J, Prestwich GD (2002) Glycosaminoglycan hydrogel films as bio-interactive dressings for wound healing. *Biomaterials* 23:3661–3671. doi:[16/S0142-9612\(02\)00100-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00100-X)
21. Coghlan A (1995) Surgical film resolves sticky situation. *New Sci* 146:23
22. Toole BP (2001) Hyaluronan in morphogenesis. *Semin Cell Dev Biol* 12:79–87. doi:[06/scdb.2000.0244](https://doi.org/10.1016/S1044-579X(01)0244-4)
23. Seckel BR, Jones D, Hekimian KJ, Wang KK, Chakalis DP, Costas PD (1995) Hyaluronic acid through a new injectable nerve guide delivery system enhances peripheral nerve regeneration in the rat. *J Neurosci Res* 40:318–324. doi:[10.1002/jnr.490400305](https://doi.org/10.1002/jnr.490400305)
24. Hu M, Sabelman EE, Tsai C, Tan J, Hentz VR (2000) Improvement of Schwann cell attachment and proliferation on modified hyaluronic acid strands by polylysine. *Tissue Eng* 6:585–593. doi:[10.1089/10763270050199532](https://doi.org/10.1089/10763270050199532)
25. Campoccia D, Doherty P, Radice M, Brun P, Abatangelo G, Williams DF (1998) Semisynthetic resorbable materials from hyaluronan esterification. *Biomaterials* 19:2101–2127
26. Mlcochova P, Bystricky S, Steiner B, Machova E, Koos M, Velebny V, Krcmar M (2006) Synthesis and characterization of new biodegradable hyaluronan alkyl derivatives. *Biopolymers* 82:74–79. doi:[10.1002/bip.20461](https://doi.org/10.1002/bip.20461)
27. Aigner J, Tegeler J, Hutzler P, Campoccia D, Pavesio A, Hammer C, Kastenbauer E, Naumann A (1998) Cartilage tissue engineering with novel nonwoven structured biomaterial based on hyaluronic acid benzyl ester. *J Biomed Mater Res* 42:172–181
28. Britcher L, Kumar S, Griesser HJ, Siow KS (2006) Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization—a review. *Plasma Processes Polym* 3:392–418. doi:[10.1002/ppap.200600021](https://doi.org/10.1002/ppap.200600021)
29. Palumbo FS, Pitarresi G, Mandracchia D, Tripodo G, Giammona G (2006) New graft copolymers of hyaluronic acid and polylactic acid: synthesis and characterization. *Carbohydr Polym* 66:379–385. doi:[10.1016/j.carbpol.2006.03.023](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.03.023)
30. Chu P, Chen J, Wang L, Huang N (2002) Plasma-surface modification of biomaterials. *Mater Sci Eng: R: Rep* 36:143–206. doi:[10.1016/S0927-796X\(02\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00004-9)
31. Yook JY, Jun J, Kwak S (2010) Amino functionalization of carbon nanotube surfaces with NH₃ plasma treatment. *Appl Surf Sci* 256:6941–6944. doi:[16/j.apsusc.2010.04.075](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.075)
32. Wan Y, Tu C, Yang J, Bei J, Wang S (2006) Influences of ammonia plasma treatment on modifying depth and degradation of poly(L-lactide) scaffolds. *Biomaterials* 27:2699–2704. doi:[10.1016/j.biomaterials.2005.12.007](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.12.007)
33. Kull KR, Steen ML, Fisher ER (2005) Surface modification with nitrogen-containing plasmas to produce hydrophilic, low-fouling membranes. *J Membr Sci* 246:203–215. doi:[16/j.memsci.2004.08.019](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.019)
34. Acquaviva S, Giorgi MLD (2002) High-resolution investigations of C₂ and CN optical emissions in laser-induced plasmas during graphite ablation. *J Phys B: At Mol Opt Phys* 35:795–806. doi:[10.1088/0953-4075/35/4/304](https://doi.org/10.1088/0953-4075/35/4/304)
35. Mracek A, Lehocky M, Smolka P, Grulich O, Velebny V (2010) The allylamine grafting on the plasma pre-treated polyester nonwoven fabric: preparation, characterization and utilization. *Fibers Polymers* 11:1106–1110. doi:[10.1007/s12221-010-1106-5](https://doi.org/10.1007/s12221-010-1106-5)
36. Kregar Z, Biscan M, Milosevic S, Vesel A (2011) Monitoring oxygen plasma treatment of polypropylene with optical emission spectroscopy. *IEEE Trans Plasma Sci* 39:1239–1246. doi:[10.1109/TPS.2011.2123111](https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2123111)
37. Vesel A, Mozetic M, Hladnik A, Dolenc J, Zule J, Milosevic S, Krstulovic N, Klanjsek-Gunde M, Hauptman N (2007) Modification of ink-jet paper by oxygen-plasma treatment. *J Phys D Appl Phys* 40:3689–3696. doi:[10.1088/0022-3727/40/12/022](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/12/022)
38. Krstulovic N, Labazan I, Milosevic S, Cvelbar U, Vesel A, Mozetic M (2006) Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during treatment of a PET foil. *J Phys D Appl Phys* 39:3799–3804. doi:[10.1088/0022-3727/39/17/014](https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/17/014)
39. Vesel A, Mozetic M, Drenik A, Milosevic S, Krstulovic N, Balat-Pichelin M, Poberaj I, Babic D (2006) Cleaning of porous aluminium titanate by oxygen plasma. *Plasma Chem. Plasma P* 26:577–584. doi:[10.1007/s11090-006-9025-3](https://doi.org/10.1007/s11090-006-9025-3)
40. Kral M, Ogino A, Nagatsu M (2008) Effect of hydrogen on amino group introduction onto the polyethylene surface by surface-wave plasma chemical modification. *J Phys D Appl Phys* 41:105213. doi:[10.1088/0022-3727/41/10/105213](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/10/105213)
41. Suraj KS, Bharathi P, Prahlad V, Mukherjee S (2007) Near cathode optical emission spectroscopy in N₂–H₂ glow discharge plasma. *Surf Coat Technol* 202:301–309. doi:[16/j.surfcoat.2007.05.063](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.05.063)

42. Richter K, Drescher K (1995) Pyrometric substrate temperature measurement during plasma etching. *Surf Coat Technol* 74–75:546–551. doi:16/0257-8972(95)08306-5
43. Huang F, Chen L, Wang H, Yan Z (2010) Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chem Eng J* 162:250–256. doi:10.1016/j.cej.2010.05.041
44. Medard N, Soutif J-C, Poncin-Epaillard F (2002) Characterization of CO₂ plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups. *Surf Coat Technol* 160:197–205. doi:10.1016/S0257-8972(02)00407-3
45. Kregar Z, Milosevic S, Vesel A (2011) Optical emission from oxygen plasma in E and H modes. *IEEE Trans Plasma Sci* 39:2502–2503. doi:10.1109/TPS.2011.2160733
46. Biscan M, Kregar Z, Krstulovic N, Milosevic S (2010) Time resolved spectroscopic characterization of a-C:H deposition by methane and removal by oxygen inductively coupled RF plasma. *Plasma Chem Plasma Process* 30:401–412. doi:10.1007/s11090-010-9226-7
47. Abdelli-Messaci S, Kerdja T, Bendib A, Malek S (2005) CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment. *Spectrochim Acta, B* 60:955–959. doi:16/j.sab.2005.07.002
48. Petitjean L, Ricard A (1984) Emission spectroscopy study of N₂-H₂ glow discharge for metal surface nitriding. *J of Phys D: Appl Phys* 17:919–929. doi:10.1088/0022-3727/17/5/008. http://iopscience.iop.org/0022-3727/17/5/008/pdf/0022-3727_17_5_008.pdf, Accessed 30 Sept 2011
49. Kojevic N (2002) Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (a critical review of selected data for the period 1989 through 2000). *J Phys Chem Ref Data* 31:819. doi:10.1063/1.1486456
50. Grulich O (2009) The surface modification of hyaluronan thin films by plasma treatment. Master thesis, Tomas Bata University, Zlin, Czech Republic
51. Ogino A, Kral M, Narushima K, Yamashita M, Nagatsu M (2006) Surface amination of biopolymer using surface-wave excited ammonia plasma. *Jpn J Appl Phys* 45:8494–8497. doi:10.1143/JJAP.45.8494
52. Xiao Z, Kerm C, Mary C-P, Eng MB, Teik LS (2005) Effect of argon-plasma treatment on proliferation of human-skin-derived fibroblast on chitosan membrane in vitro. *J Biomed Mater Res Pt A* 73A:264–274
53. Silva SS, Luna SM, Gomes ME, Benesch J, Pashkuleva I, Mano JF, Reis RL (2008) Plasma surface modification of chitosan membranes: characterization and preliminary cell response studies. *Macromol Biosci* 8:568–576. doi:10.1002/mabi.200700264
54. Wang H, Fang Y-E, Yan Y (2001) Surface modification of chitosan membranes by alkane vapor plasma. *J Mater Chem* 11:1374–1377. doi:10.1039/b009688i
55. Alves CM, Yang Y, Carnes DL, Ong JL, Sylvia VL, Dean DD, Agrawal CM, Reis R (2007) Modulating bone cells response onto starch-based biomaterials by surface plasma treatment and protein adsorption. *Biomaterials* 28:307–315. doi:16/j.biomaterials.2006.09.010
56. Spectroscopic Tools (2011) Science and fun pages. <http://www.science-and-fun.de/tools/>. Accessed 30 Sept 2011
57. Infrared Spectroscopy of Natural Organic Molecules (2011) Princeton University webpage. <http://geoweb.princeton.edu/research/geochemistry/research/organics-carboxyl.html>. Accessed 30 Sept 2011
58. Ibrahim M, Nada A, Kamal D (2005) Density functional theory and FTIR spectroscopic study of carboxyl group. *Ind J Pure Appl Phys* 43:911–917
59. IR Spectroscopy Tutorial: Carboxylic Acids (2011) University of Colorado, Boulder, Chemistry and Biochemistry Department webpage. <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/carb acidsir.html>. Accessed 30 Sept 2011
60. Panchalingam V, Poon B, Huo HH et al (1993) Molecular surface tailoring of biomaterials via pulsed RF plasma discharges. *J Biomater Sci Polym Ed* 5:131–145
61. Sluka P, Beyer D, Ringsdorf H, Knoll W (1999) Process for producing a surface coated with amino groups. US Patent 5,932,296

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

26 662

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C08L 33/08 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-29002**
(22) Přihlášeno: **21.12.2013**
(30) Právo přednosti:
21.12.2013 CZ
(47) Zapsáno: **24.03.2014**

- (73) Majitel:
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ
- (72) Původce:
Ing. Ondřej Grulich, Strážnice, CZ
Petr Šedivý, Příbram V - Zdaboř, CZ
Ing. Miroslav Mrlík, Ph.D., Želechovice, CZ
Ing. Magda Rafajová, Kašava, CZ
Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D., Vizovice, CZ
doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek, Otrokovice, CZ
doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D., Uherské Hradiště,
CZ
- (74) Zástupce:
UTB ve Zlíně, Univerzitní institut, Ing. Jan Görig,
Nám. T.G.Masaryka 5555, 760 01 Zlín

- (54) Název užitného vzoru:
**Transparentní polymerní desky se zvýšenou
otěruvzdorností**

CZ 26662 U1

Transparentní polymerní desky se zvýšenou otěruvzdorností

Oblast techniky

Technické řešení se týká transparentních polymerních desek se zvýšenou otěruvzdorností. Tyto desky jsou využitelné v aplikacích, kdy efektivně nahrazují standardní transparentní polymerní materiály se slabou otěruvzdorností, zejména jako zastřešení bazénů nebo výplň obchodních regálů.

Dosavadní stav techniky

V současné době se pro tyto aplikace využívají buď termoplasty akrylátového typu, především z důvodu jejich ceny nebo termoplasty na bázi polyesteru, které jsou cenově nákladnější. Oba tyto typy materiálů mají ale špatnou otěruvzdornost, což se negativně projevuje především při jejich časté údržbě (čištění, leštění), kdy musí tento materiál vzhledem ke svým aplikacím (zastřešení bazénů nebo výplň obchodních regálů) odolávat nejnáročnějším požadavkům.

Z tohoto důvodu se tyto materiály často povrchově upravují, tak aby jejich otěruvzdornost byla co nejlepší, za současného zachování užitečných vlastností těchto polymerních desek. Nejčastěji se využívá laků, které je možné nanést v poměrně tenké vrstvě (50 – 15 μm) a následně vytvrdit pomocí tepla (časově a prostorově náročnější) nebo UV zářením (rychlejší i méně náročné na prostor). Tato povrchová úprava sice zvyšuje cenovou zátěž, nicméně poskytuje materiál se zlepšenou otěruvzdorností.

Mezi hlavní nevýhody využívání tohoto systému, polymerní deska a lak, může být 50 – 15 μm vrstva laku. V případě, že dochází při jejich aplikaci k ohýbání (využívané zejména při zastřešování bazénů) objevuje se popraskání krycí vrstvy, z důvodu křehkosti vytvrzeného materiálu. V tomto případě je tento systém pro požadované aplikace nedostačující.

Podstata technického řešení

Uvedené nevýhody a nedostatky dosud známých materiálů využívaných jako výplně obchodních regálů nebo zastřešení bazénů do značné míry odstraňují transparentní polymerní desky se zvýšenou otěruvzdorností podle předloženého technického řešení.

Podstata technického řešení spočívá v tom, že tyto desky jsou vyrobeny z termoplastu na bázi akrylátu, povrchově upraveny a jejich povrch je opatřen nánosem UV vytvrzeného povlaku na bázi akrylátu o tloušťce 12 až 2 μm .

Nános UV vytvrzeného povlaku na bázi akrylátu je při tom s výhodou vytvořen na povrchu aktivovaném plazmatem.

Hlavní výhodou transparentní polymerní desky se zvýšenou otěruvzdorností podle předloženého technického řešení je proti konvenčním materiálům využívaným jako výplně obchodních regálů nebo zastřešení bazénů především zvýšená otěruvzdornost umožňující dlouhodobé použití těchto výrobků a tím i snížené náklady spojené s častou výměnou v případě reklamací.

Další výhodou polymerních desek podle technického řešení je snížení vrstvy povlaku umožňující jejich náročné aplikace (ohýbání) a současně snížení nákladů na množství spotřebovaného povlaku. U standardních laků je tloušťka povlaku více než dvojnásobná.

Příklad provedení technického řešení

40 Příklad 1

Povrchově upravené transparentní polymerní desky se zvýšenou otěruvzdorností byly vyrobeny z termoplastu na bázi vinyl akrylátového kopolymeru a povrch je opatřen nánosem UV vytvrzeného povlaku na bázi akrylátu o tloušťce 12 μm .

Deska z termoplastu na bázi vinyl akrylátového kopolymeru byla povrchově aktivována plazmou a poté byl nanesen akrylátový UV vytvrditelný povlak. Taktó povlakovaná deska je po aplikaci UV záření po dobu 30-80 sekund okamžitě připravena k použití.

- 5 Využitím aktivace povrchu plazmou na termoplast akrylátového typu a následných povlakováním akrylátovým UV vytvrditelným povlakem, došlo nejenom k zlepšení ošeruvzdornosti polymerní desky za současného zachování užitných vlastností, ale také ke snížení tloušťky povlakové vrstvy na 12 μm v porovnání s komerčně dostupnými materiály.

Příklad 2

- 10 Povrchově upravené transparentní polymerní desky se zvýšenou ošeruvzdorností byly vyrobeny z termoplastu na bázi vinyl akrylátového kopolymeru a povrch je opatřen nánosem UV vytvrzeného povlaku na bázi akrylátu o tloušťce 2 μm .

Postup přípravy byl shodný s příkladem 1 a vzniklá vrstva odpovídala snížení tloušťky povlakové vrstvy na 2 μm .

Průmyslová využitelnost

- 15 Desky termoplastu akrylátového typu se zvýšenou ošeruvzdorností podle předloženého technického řešení jsou využitelné v nejrůznějších aplikacích, kde nahrazují standardní polymerní materiály např. výplně obchodních regálu nebo zastřešení bazénů tím, že zabrání jeho poškrábání, zachovají užitné vlastnosti po celou dobu jejich životnosti a současně sníží cenové zatížení související s aplikací povlaku nebo časté výměny v případě reklamací.

20

NÁROKY NA OCHRANU

1. Transparentní polymerní desky se zvýšenou ošeruvzdorností, **v y z n a č u j í s e t í m**, že jsou vyrobeny z termoplastu na bázi polymeru nebo kopolymeru akrylátu a jejich povrch je opatřen nánosem UV vytvrzeného povlaku na bázi akrylátu o tloušťce 12 až 2 μm .
- 25 2. Transparentní polymerní desky podle nároku 1, **v y z n a č u j í s e t í m**, že nános UV vytvrzeného povlaku na bázi akrylátu je vytvořen na povrchu aktivovaném plazmatem.

Konec dokumentu

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 838

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

H05H 1/38 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-864**
(22) Přihlášeno: **08.11.2013**
(40) Zveřejněno: **26.11.2014**
(Věstník č. 48/2014)
(47) Uděleno: **15.10.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **26.11.2014**
(Věstník č. 48/2014)

(56) Relevantní dokumenty:

US 2011005681 A; WO 2008032856 A; EP 1286382 A; US 2002148816 A.

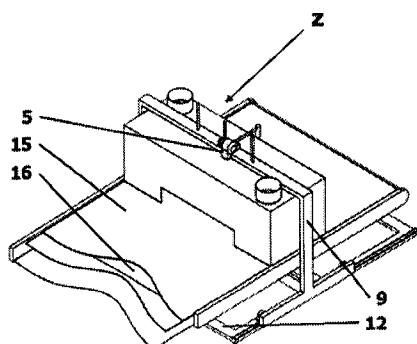
(73) Majitel patentu:
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:
Ing. Miroslav Janíček, Zlín, CZ
Ing. Ondřej Grulich, Strážnice, CZ
Mgr. Aleš Mráček, Ph.D., Uherské Hradiště, CZ
Bc. Pavel Bureš, Napajedla, CZ

(74) Zástupce:
UTB ve Zlíně, Univerzitní institut, Ing. Jan Görig,
Nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín

(54) Název vynálezu:
Zařízení pro povrchovou úpravu plazmatem generovaným za normálního tlaku

(57) Anotace:
Zařízení je tvořeno pevným rámem (12) pro instalaci připojením k pásovému dopravníku (15) opatřeného uzemněnou deskou (16). Na pevném rámu (12) je posuvně uložen pohyblivý rám (9), k němuž je připojena vodivá deska s hroty, zavěšená ve vnitřním krytu z nevodivého materiálu, přičemž závěs (Z) vnitřního krytu je vybaven subsystémem synchronizace výšky zavěšení desky s hroty s výškou profilu pod hroty procházejícího ošetřovaného materiálu.



CZ 304838 B6

Zařízení pro povrchovou úpravu plazmatem generovaným za normálního tlaku

Oblast techniky

5

Vynález se týká zařízení pro povrchovou úpravu plazmatem generovaným za normálního tlaku pomocí vysokého napětí. Zařízení je určeno pro úpravu výrobků, které pod ním projíždějí na pásovém dopravníku. Je navrženo pro zařazení do výrobní linky s kontinuální i diskontinuální –
10 cyklickou, výrobou, kde je rovnoměrnost povrchové úpravy zajištěna vlastním lineárním pohybem. Zařízení tohoto typu lze využít pro povrchovou úpravu různých materiálů, zejména povrchů vstříkovaných plastových výrobků.

Dosavadní stav techniky

15

Pro plazmové ošetření povrchu existují technologie vytvářející plazma jak ve sníženém tlaku na úrovni technického, či velmi vysokého vakua, tak i při atmosférických podmínkách. Výhodou ošetření povrchu pomocí plazmatu je fakt, že díky specifickým vlastnostem probíhají chemické reakce rychle a při dobře navržených podmínkách plazmování nedochází k poškození modifikovaného povrchu.
20

Nevýhodou nízkotlakých technik plazmování je potřeba evakuované komory, kde vznikají výrobní prodlevy vlivem evakuace a opětovného zavzdušnění vnitřního prostoru. S tím souvisí také nutnost dávkového zpracování výrobků. Oboje pak zvyšuje náklady díky energetické a časové náročnosti.
25

V případě technologií založených na generování plazmatu za atmosférického tlaku jsou známy technologie využívající plazmatický proudový paprsek – někdy označováno jako APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet), který vzniká na trysce, do níž je pod tlakem vháněn plyn, který je elektrodami s vysokým napětím v trysce měněn na plazma. Tento paprsek má obvykle krátký dosah a zejména jeho průřez má zpravidla malý průměr. To je nevýhodné pro ošetřování velkých povrchů, kde vznikají nároky na speciální zařízení, která pohybují tryskou přes celý ošetřovaný povrch.
30

Využívány jsou i zařízení generující plazma v podobě dielektrického výboje, který vzniká mezi dvěma deskami, z nichž jedna je pokryta dielektrikem. Výboj se přitom zapaluje pomocí sinusoidního nebo pulzního zdroje energie. K zajištění stabilního plazmatického procesu se mezera mezi elektrodami minimalizuje na šířku několika milimetrů, což je nevhodné pro plazmování rozměrnějších výrobků.
35

Obdobou je korónový výboj, který se vytváří přiváděním vysokého napětí na ostré hroty elektrod. Lineární uspořádání elektrod se často využívá pro vytvoření plošného korónového výboje, který se používá ke změně povrchové energie různých materiálů, zejména plastů, tkanin nebo papíru. Úprava korónovým výbojem je rozšířenou metodou úpravy zejména v kontinuálních linkách s fixní vzdáleností upravovaného povrchu od elektrod. Nelze ji ale využít u cyklické výroby, jakou je kupříkladu vstříkování, kdy jsou vyráběna trojrozměrná tělesa, u nichž by byly povrchy nerovnoměrně ošetřeny vlivem různé vzdálenosti od plazmatu.
40

Pokud jde o konkrétní konstrukční uspořádání zařízení na úpravu substrátů plazmou v konkrétních aplikacích, lze uvést např. následující řešení:
45

Zařízení ke zpracování substrátů jako jsou polovodiče, vodiče a izolační fólie plazmou je předmětem zveřejněné patentové přihlášky USA 2011005681. V pracovní komoře jsou umístěny plazmu generující jednotky tvořené podélnými elektrodami umístěnými na zpracovávané straně substrátu a neutrální elektrodou, resp. elektrodami na jeho opačné straně. Prívod plynu bezpro-
55

středně k elektrodám je řešen rozváděcími a přívodními kanálky mezi elektrodami. Odvod plyných zplodin je řešen výstupním potrubím ve spodní části komory.

5 Zařízení ke generování plazmy pro zpracování procházejícího materiálu podle mezinárodní přihlášky PCT WO 2008032856 je tvořeno zdrojem mikrovln, který je vlnovodem spojen se soustavou trysek ke generování plazmy. Zpracováváný materiál je veden válečky pod tryskami.

10 Zařízení pro úpravu plazmou za atmosférického tlaku podle přihlášky Evropského patentu 1286382 obsahuje dvě proti sobě umístěné elektrody. Přívod reaktivního plynu a jej obklopujícího přívodu plynu inertního jsou situovány v prostoru mezi oběma elektrodami. Zpracováváný materiál prochází pod elektrodami a ústím přívodů obou plynů.

15 Zařízení pro výrobu plošných spojů opracováním polotovaru na bázi laminátu s vodivou měděnou vrstvou plazmou generovanou kapilárním výbojem je předmětem patentové přihlášky USA 2002148816. Toto zařízení je vybaveno generátorem plazmy, který obsahuje napájecí zdroj a první elektrodu s kolíky ústícími do soustavy kapilár vytvořených v dielektrickém tělese. Zpracováváný polotovar je uložen mezi výše uvedenou horní elektrodou a spodní uzemněnou elektrodou.

20 Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody a nedostatky dosud známých metod a zařízení k plazmovému ošetření povrchů do značné míry odstraňuje zařízení pro povrchovou úpravu plazmatem generovaným za normálního tlaku podle vynálezu.

30 Podstata vynálezu spočívá v tom, že toto zařízení je tvořeno pevným rámem pro instalaci připojením k uzemněnému pásovému dopravníku. Uvedené zařízení předpokládá konstrukci pásového dopravníku s kovovými deskami, které lze využít jako uzemněnou elektrodu, anebo takovou konstrukci dopravníku, kde lze pod pás uzemněnou desku (elektrodu) umístit. Na pevném rámu je posuvně uložen pohyblivý rám, k němuž je připojena vodivá deska s hroty, zavěšená ve vnitřním krytu z nevodivého materiálu (dielektrika), přičemž závěs vnitřního krytu je vybaven subsystémem synchronizace výšky zavěšení desky s hroty s výškou profilu pod hroty procházejícího ošetřovaného materiálu.

35 Závěs vnitřního krytu může být s výhodou řešen tak, že obsahuje vodicí tyč, resp. vodicí tyče a ozubenou tyč posuvnou převodem od krokového motoru závěsu. Tento krokový motor závěsu je spolu s čidlem měření výšky profilu procházejícího ošetřovaného produktu připojen k externí řídicí jednotce subsystému synchronizace výšky zavěšení desky s hroty s výškou profilu pod hroty procházejícího ošetřovaného materiálu.

40 Kolem vnitřního krytu s vodivou deskou s hroty a tyčí závěsu je s výhodou umístěn vnější kryt, který stíní okolní kovovou konstrukci, čímž brání vzniku výboje. Tento kryt je zavěšen na nosném rámu tak, že mezi ním a pásovým dopravníkem je prostor v řádu jednotek milimetrů, vyjma střední části, kde je prostor pro procházející výrobky určené k ošetření plazmatem. Tento kryt má dále otvory pro napojení na odsávání, které brání úniku plazmatem generovaných radikálů mimo aktivní zónu technického řešení. Vnější kryt zároveň brání pronikání ultrafialového záření mimo aktivní zónu.

50 Pohyblivý rám může být posuvně uložen s výhodou na kolejnicích pevného rámu a posuv tohoto pohyblivého rámu na pevném rámu je s výhodou vyvozen přes závitovou tyč krokovým motorem rámu.

55 Přínos zařízení podle vynálezu řešení je v tom, že vnitřní deska (elektroda) může díky pohyblivému zavěšení vykonávat lineární vertikální pohyb, čímž lze dosáhnout u nepravidelných výrob-

ků rovnoměrného ošetření povrchu tak, že se elektroda zvedá či snižuje podle výšky ošetřovaného povrchu. Určení profilu povrchově ošetřovaného tělesa je zajištěno čidlem umístěným před vstupem do aktivní zóny – prostoru pod svrchní deskou.

- 5 Zařízení je navíc zavěšeno na rámu, který se díky uložení na kolejnici může pohybovat v ose procházejícího dopravníku. Pohyb je uskutečněn pomocí krokového motoru a závitové tyče. Motor je regulován tak, aby kompenzoval příliš rychlý, nebo pomalý, průjezd ošetřovaného výrobku skrze aktivní zónu zařízení, případně aby zařízení samo rovnoměrně přejíždělo přes ošetřované těleso uloženého na nehybný dopravník v případě diskontinuálního cyklického pohybu dopravníku.
- 10 ku.

Přehled obrázků na výkresech

- 15 K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží přiložené výkresy, kde představuje:
 obr. 1 – Prostorový pohled na zařízení podle vynálezu s procházejícím pásovým dopravníkem
 obr. 2 – Prostorový pohled na zařízení podle vynálezu
 obr. 3 – Prostorový pohled na čtvrt–řez rámem a na něm zavěšenou část zařízení podle vynálezu.

20

Příklady provedení vynálezu

- Zařízení podle vynálezu v příkladném provedení (viz obr. 1 až 3) je vybaveno kovovou deskou 1 s hroty, na kterou je pro vytvoření korónového výboje přivedeno vysoké napětí zajišťované externím zdrojem (neznázorněno). Deska 1 s hroty je zavěšena ve vnitřním krytu 2 z nevodivého materiálu (dielektrika), který ji izoluje od závěsu 3 s ozubenou tyčí 3 a dvojicí vodicích tyčí 4. Pomocí řízeného krokového motoru 5 závěsu je přes ozubenou tyč 3 závěsem 2 pohybováno tak, aby vzdálenost desky 1 s hroty od ošetřovaného povrchu (neznázorněno) byla konstantní. Profil ošetřovaného materiálu (neznázorněno) je měřen pomocí čidla 6 měření výšky profilu procházejícího ošetřovaného materiálu, zde zavěšeno nad vstupem do aktivní zóny, které předává informaci do externí řídicí jednotky (neznázorněno).
- 25
- 30

- Kolem vnitřního krytu 2 je umístěn vnější kryt 7 z nevodivého materiálu, který nepropouští UV záření vznikající v důsledku korónového výboje. Tento vnější kryt 7 je opatřen otvory 8 odsávání, které zajišťuje odvod vznikajících radikálů mimo pracoviště.
- 35

- Celá konstrukce je upevněna na kovovém pohyblivém rámu 9, který je opatřen kolečky 10. Rám 9 je posuvně uložen na kolejnicích 11 pevného rámu 12. Pohyblivým rámem 9 prostupuje závitová tyč 13, kterou otáčí řízený krokový motor 14 rámu. Tato konstrukce je určena pro instalaci k pásovému dopravníku 15, který je vybaven deskou 16, kterou lze uzemnit, anebo pásovou dopravníku, pod který lze tuto uzemněnou desku 16 umístit.
- 40

Průmyslová využitelnost

45

Zařízení podle vynálezu lze díky řízenému lineárnímu posuvu v ose procházejícího dopravníku využít pro povrchovou úpravu plazmatem jak kontinuálně projíždějícího výrobku, tak i pro povrchovou úpravu výrobku stojícího, kdy rovnoměrné ošetření celého výrobku zajišťuje nad ním přejíždějící zařízení podle vynálezu.

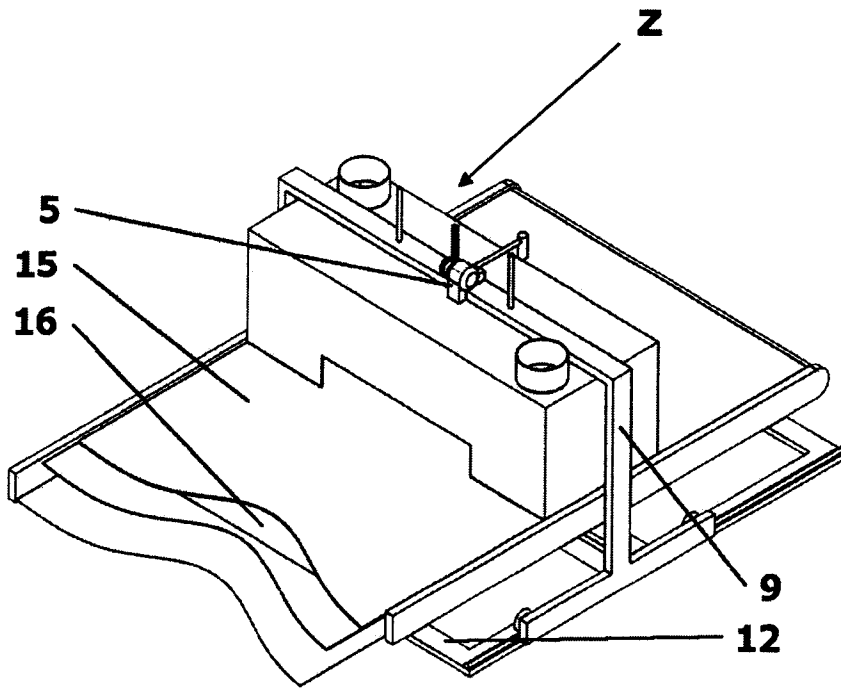
50

PATENTOVÉ NÁROKY

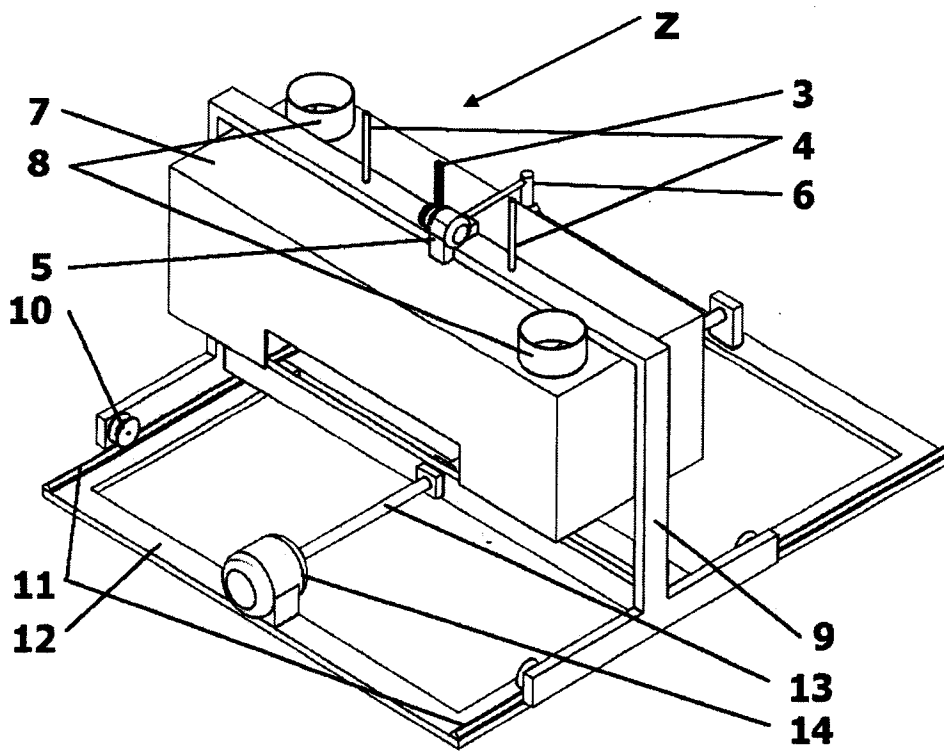
- 5 1. Zařízení pro povrchovou úpravu plazmatem generovaným za normálního tlaku pomocí vysokého napětí, **vyznačující se tím**, že je tvořeno pevným rámem (12) pro instalaci připojením k pásovému dopravníku (15) opatřeného uzemněnou deskou (16) s tím, že na pevném rámu (12) je posuvně uložen pohyblivý rám (9), k němuž je připojena vodivá deska (1) s hroty, zavěšená ve vnitřním krytu (2) z nevodivého materiálu, přičemž závěs (Z) vnitřního krytu (2) je
10 vybaven subsystémem synchronizace výšky zavěšení desky (1) s hroty s výškou profilu pod hroty procházejícího ošetřovaného materiálu.
- 15 2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že závěs (Z) vnitřního krytu (2) obsahuje vodící tyč, resp. vodící tyče (4) a ozubenou tyč (3) posuvnou převodem od krokového motoru (5) závěsu, přičemž tento krokový motor (5) závěsu je spolu s čidlem (6) měření výšky profilu procházejícího ošetřovaného materiálu připojen k externí řídicí jednotce subsystému synchronizace výšky zavěšení desky (1) s hroty s výškou profilu pod hroty procházejícího ošetřovaného materiálu.
- 20 3. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kolem vnitřního krytu (2) s vodivou deskou (1) s hroty a tyčí (3, 4) závěsu (Z) je umístěn vnější kryt (7).
- 25 4. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že, vnější kryt (7) je opatřen alespoň jedním otvorem (8) odsávání.
- 30 5. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pohyblivý rám (9) je posuvně uložen na kolejničích (11) pevného rámu (12).
6. Zařízení podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že posuv pohyblivého rámu (9) na pevném rámu (12) je vyvozen přes závitovou tyč (13) krokovým motorem (14) rámu.

35

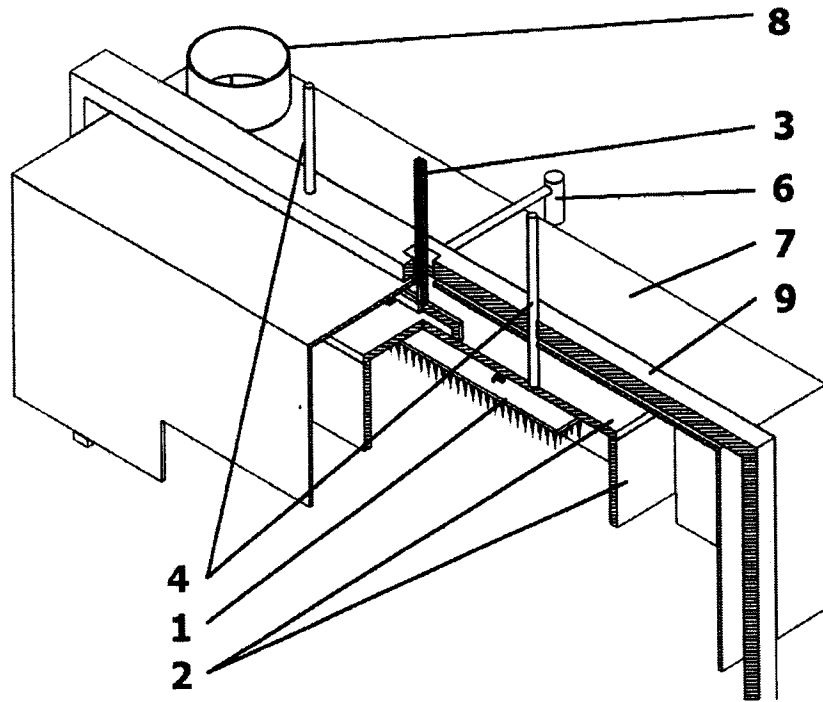
2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

Konec dokumentu