

Příprava a charakterizace porézních povrchů na bázi polystyrenu

Aleš Metnar

Bakalářská práce
2017

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Aleš Metnar**
Osobní číslo: **T14379**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava a charakterizace porézních povrchů na bázi polystyrenu**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma.
2. Provedte experimenty zaměřené na přípravu mikroporézních povrchů na bázi polystyrenu metodou fázové separace.
3. Připravené povrchy charakterizujte dostupnými technikami, SEM, AFM, goniometrie, profilometrie.
4. Výsledky práce podrobně diskutujte a uveďte hlavní závěry.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Munoz-Bonilla, A.; Fernandez-Garcia, M.; Rodriguez-Hernandez, J., Towards Hierarchically Ordered Functional Porous Polymeric Surfaces Prepared by the Breath Figures Approach. *Prog. Polym. Sci.* 2014, 39 (3), 510-554.
2. Xue, L. J.; Zhang, J. L.; Han, Y. C., Phase Separation Induced Ordered Patterns in Thin Polymer Blend Films. *Prog. Polym. Sci.* 2012, 37 (4), 564-594.
3. Brundle, C. R., Evans, Ch. A. jr. Wilson, S. *Encyklopedia of materials characterization, surfaces, interface, thin films.* Elsevier, 1992. ISBN 0-7506-9168-9.
4. DeRosa, M.; Hong, Y.; Faris, R.; Rao, H., Microtextured Polystyrene Surfaces for Three- Dimensional Cell Culture Made by a Simple Solvent Treatment Method. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131 (14).

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Antonín Minařík, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

3. února 2017

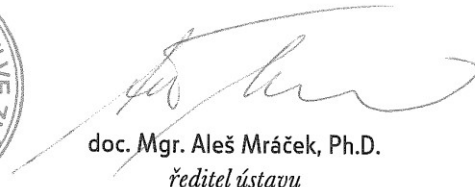
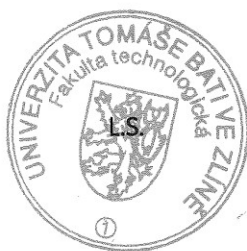
Termín odevzdání bakalářské práce:

19. května 2017

Ve Zlíně dne 10. února 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Aleš Metnar

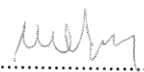
Obor: CH3M1

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 18.5. 2017

..... 

²¹ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

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

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

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

²² zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

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

²³ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

ABSTRAKT

Metodou časově sekventované fázové separace byly připravovány porézní povrchy na bázi polystyrenu. Pro vyvolání povrchových mikropórů byla použita směs dobrého (tetrahydrofuran) a špatného rozpouštědla (2-ethoxyetanol nebo voda) v různém poměru. Povrchy byly upravovány pomocí směsi rozpouštědel o rozdílné teplotě na spin-coateru nebo ve statickém uspořádání. Vyvolané změny povrchové struktury a jejich smáčecí charakteristiky byly studovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, profilometrie a goniometrie. Bylo prokázáno, že poměr složek ve směsném rozpouštědle spolu s časovou sekvencí nanášení dávek této směsi určuje typ vznikající povrchové mikrostruktury. Mimo to nelze zanedbat vliv teploty nanášené směsi rozpouštědel, rotace vzorku, velikost a počtu deponovaných dávek. Všechny tyto faktory ovlivňují nejen vzhled vznikajícího povrchu, ale mají ze následků změny v povrchové drsnosti a smáčecích charakteristikách takto texturovaného povrchu polystyrenu.

Klíčová slova: polystyren, povrchová úprava, fázová separace, mikropóry, smáčení

ABSTRACT

Porous surfaces based on polystyrene were prepared by means of time-sequenced phase separation. A mixture of good (tetrahydrofuran) and poor solvent (2-ethoxyethanol or water) in varying proportions was used to produce surface micropores. The surfaces were treated with a solvent mixtures of different temperatures on the spin-coater or in a static mode. The induced changes in the surface structure and their wetting characteristics were studied by scanning electron microscopy, atomic force microscopy, profileometry and goniometry. It has been shown that the ratio of components in the solvent mixture together with the time sequence of the mixture deposition determines the type of surface microstructure. In addition, the influence of the temperature of the solvent mixture, sample rotation, size and number of used doses can not be neglected. All of these factors influence not only the appearance of the textured polystyrene surface but also its roughness and wetting characteristics.

Keywords: polystyrene, surface treatment, phase separation, micropores, wetting contact angle

Chtěl bych poděkovat vedoucímu své bakalářské práce Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D. především za trpělivost a čas, který mi věnoval a za odborné vedení. Poděkování také patří Ing. Eriku Wrzucionkovi, který mi nejednou pomohl a poradil. Dále bych chtěl poděkovat své rodině, která mě při studiu podporovala jak psychicky, tak finančně.

Prohlašuji, že bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

„Had to be me. Someone else might have gotten it wrong.“

Mordin Solus

OBSAH

OBSAH	8
ÚVOD	10
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POVRCHOVÉ ÚPRAVY POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	12
1.1 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ TECHNIKY ÚPRAVY POLYMERNÍCH POVRCHŮ	12
1.1.1 PLASMATICKÉ ÚPRAVY	13
1.2 METODY MODIFIKACE POVRCHOVÉ TOPOGRAFIE	14
1.2.1 LASEROVÉ METODY ÚPRAVY POVRCHOVÉ TOPOGRAFIE	15
1.2.2 METODY FÁZOVÉ SEPARACE JAKO NÁSTROJ GENERACE PÓRŮ	15
2 POVRCHOVÉ ÚPRAVY POLYSTYRENU	17
2.1 POLYSTYREN	17
2.2 POSTUPY MIKROTEXTURIZACE POVRCHU POLYSTYRENU	18
2.2.1 POSTUPY ZALOŽENÉ NA PŮSOBNÍ PLASMATICKÉHO VÝBOJE	18
2.2.1.1 Úprava povrchu polystyrenu CF ₄ plasmou	18
2.2.1.2 Úprava částic polystyrenu CF ₄ plasmou	19
2.2.2 POSTUPY ZALOŽENÉ NA PŮSOBNÍ DOBRÝCH A ŠPATNÝCH ROZPOUŠTĚDEL	20
2.2.2.1 Breath figures approach	20
2.2.2.2 Postupy založené na současném působení směsi dobrého a špatného rozpouštědla	23
2.2.2.3 Postup založený na časově sekventovaném dávkování směsi dobrého a špatného rozpouštědla	24
2.2.2.4 Fázová separace za pomoci elektrického napětí	26
3 PŘÍPRAVA SUPERHYDROFOBNÍHO POVRCHŮ NA BÁZI POLYSTYRENU	28
II. PRAKTICKÁ ČÁST	30
4 POPIS EXPERIMENTU	31
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	31
4.2 POSTUP ÚPRAVY POVRCHU PS	31
4.3 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ	31
4.3.1 HOME-MADE SPIN-COATER.....	32
4.3.2 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM).....	32
4.3.3 MIKROSKOP ATOMÁRNÍCH SIL (AFM).....	33
4.3.4 MĚŘENÍ KONTAKTNÍCH ÚHLŮ SMÁČENÍ	33
4.3.5 KONTAKTNÍ PROFILOMETR	34
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	35
5.1 VLIV POČTU OPAKUJÍCÍCH SE DÁVEK SMĚSNÉHO ROZPOUŠTĚDLA	35

5.1.1	POMĚR THF:ETHE 1,5:8,5	35
5.1.2	POMĚR THF:ETHE 1,75:8,25	38
5.1.3	POMĚR THF:ETEH 2:8	42
5.2	VLIV OBJEMU JEDNÉ DÁVKY SMĚSNÉHO ROZPOUŠTĚDLA	45
5.2.1	POMĚR THF:ETEH 1,5:8,5	45
5.2.2	POMĚR THF:ETEH 1,75:8,25	47
5.2.3	POMĚR THF:ETEH 2:8	49
5.3	VLIV TEPLOTY SMĚSNÉHO ROZTOKU DEPONOVANÉHO NA POVRCH PS	51
5.3.1	POMĚR THF:ETEH 1,5:8,5	51
5.3.2	POMĚR THF:ETEH 2:8	53
5.3.3	POMĚR THF:ETEH 2,5:7,5	57
5.4	VODA JAKO ŠPATNÉ ROZPOUŠTĚDLO	60
	ZÁVĚR	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	64
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	67
	SEZNAM OBRÁZKŮ	68
	SEZNAM TABULEK	73
	SEZNAM GRAFŮ	74

ÚVOD

Nově vyvíjené typy porézní povrchů, ať už mikro- nebo nano- strukturovaných nacházejí uplatnění v mnoha technologických a výzkumných oborech. V rámci celé řady publikovaných studií je řešena problematika, jak co nejjednodušší a nejlevnější cestou upravit topografii nejen polymerních systémů. Je popsáno nepřehledné množství metodik, které lze použít pro tyto účely úpravy povrchu polymerních materiálů tak, aby došlo ke změně jeho měrné velikosti, smáčivosti, atd. Jednou z velmi diskutovaných metodik je tzv. Breath figure approach. Tato metoda je založená na vtlačování kapky kondenzované vody do nabobtnalého polymerního povrchu. Po odpaření takto formovaných kapek vody dochází k tvorbě povrchových mikropórů. K této metodice lze připodobnit přístup využívající současného působení směsi dobrého a špatného rozpouštědla pro formování mikropórů na povrchu polystyrenu.

V rámci teoretické části práce je řešena problematika fyzikálně-chemických povrchových úprav polymerních materiálů. Mimo to jsou zde diskutovány vybrané přístupy povrchové texturizace pomocí plasmatu, laseru, fázových separací, atd. Zvláštní pozornost je věnována metodikám založeným na principu fázové separace vyvolané působením dobrých a špatných rozpouštědel deponovaných na povrch upravovaného polymeru. V závěrečné části práce je rozebrána možnost využití takovýchto úprav pro přípravu superhydrofóbních povrchů.

Praktická část práce popisuje vliv proměnných jako je počet dávek směsi dobrého a špatného rozpouštědla, velikost jedné samostatné dávky, teplota směsného rozpouštědla, použití spin-coateru nebo dávkování statickou metodou a výběr použitého špatného rozpouštědla na výslednou povrchovou topografii polystyrenu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POVRCHOVÉ ÚPRAVY POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

V dnešní době existuje mnoho metod, jak modifikovat různé povrchy, zahrnující přírodní a syntetické polymery, kovy a keramiky. Z těchto metod velké množství spadá do tzv. post-procesních technik. Mimo to existují rovněž přístupy úpravy povrchových vlastností založené na přítomnosti povrchově aktivních aditiv v objemu zpracovaného materiálu. Hlavní výhodou povrchových úprav je, že neovlivňují objemové vlastnosti materiálu, tj. zejména mechanické vlastnosti. Povrchové úpravy lze zjednodušeně rozdělit na fyzikálně-chemické a biologické. V rámci této práce budou řešeny především fyzikálně-chemické přístupy úpravy polymerů.¹

1.1 Fyzikálně-chemické techniky úpravy polymerních povrchů

Tyto techniky využívají k úpravě povrchu fyzikální principy nebo chemické reakce. Na rozdíl od metod biologických však žádná z těchto metod nezahrnuje vázání biologicky aktivních molekul. Povrchová úprava může spočívat buďto v úpravě chemismu a struktury původního materiálu nebo v nanesení na povrch jiného materiálu v podobě filmu. Dále lze rozlišovat povrchové úpravy podle toho, zda jsou nanášené vrstvy k povrchu kovalentně vázané či ne.¹

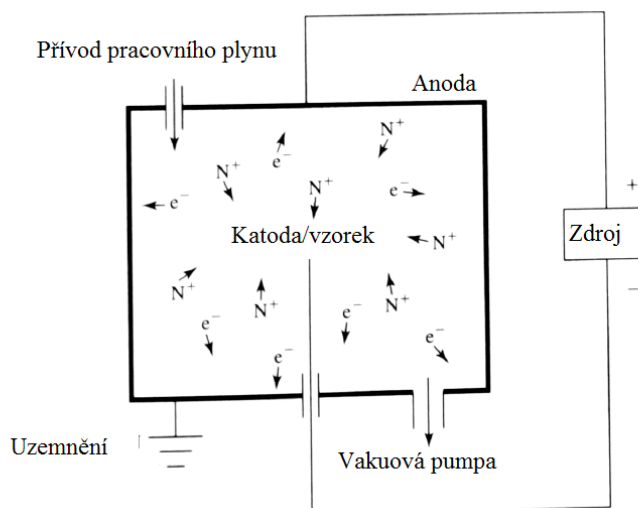
Přehled fyzikálně-chemických metod vhodných k úpravám polymerních materiálů:¹

- Nekovalentní
 - Nanášení rozpouštědel
 - Depozice Langmuir-Blodgettových povlaků
 - Povrchově aktivní aditiva
 - Depozice par uhlíku a kovů
 - Depozice par parylenu (para-xylen)
- Kovalentně připojený povlak
 - Radiační roubování
 - Foto- roubování (UV a viditelné)
 - Plasmování
 - Depozice z plynné fáze
 - Iontové rozprašování
 - Chemické roubování
 - Silanizace
 - Biologická modifikace (imobilizace biomolekul)

- Samonosné monovrstvy
- Modifikace originálního povrchu
 - Iontové leptání (např. argon, xenon)
 - Plasmatické leptání (např. dusík, argon, kyslík)
 - Koronový výboj
 - Výměna iontů
 - UV ozáření
 - Chemické reakce
 - Nespecifická oxidace
 - Modifikace funkčních skupin (oxidace, redukce)
 - Adiční reakce (např. acetylace, chlorace)
 - Mechanické zdrsňování a leštění
- Laserové metody
 - Vzorování

1.1.1 Plasmatické úpravy

Plasmatického výboje se používá pro úpravu velkého množství polymerních materiálů za účelem zlepšení jejich užitných vlastností, či zajištění adheze následně nanášených vrstev nebo lepení.



Obr. 1 – Zjednodušené schéma plasma reaktoru. ¹

Jako plasma označujeme kvazineutrální plyn obsahující nabitě a neutrální částice, vykazující kolektivní chování. Může obsahovat kladné a záporné ionty, volné radikály, elektrony, atomy, molekuly a fotony. Plasmatický výboj se nejčastěji vyvolává za sníženého tlaku v

přítomnosti definované plynné atmosféry. Princip plasmatické úpravy povrchu ve vakuu je naznačen na Obr. 1, kde katoda představuje upravovaný povrch s negativním potenciál vzhledem k anodě. Než elektron dorazí od katody k anodě, musí překonat plyn v komoře, tím dochází ke kolizi s molekulami za vytvoření plynných iontů a radikálů. Tyto částice pak mohou reagovat s povrchem polymeru a způsobovat na něm řadu reakcí. Volné radikály mohou např. polymerovat jiné molekuly z plynné fáze na povrch. Malé molekuly se mohou slučovat a usazovat na povrchu, může docházet k leptání povrchu či modifikaci povrchové textury – vzniku povrchového zvrásnění, atd. ¹

1.2 Metody modifikace povrchové topografie

Doposud diskutované přístupy úpravy povrchu jsou založeny především na změně povrchového složení nebo nanesení vrstvy materiálu s jinými vlastnostmi. Nicméně mimo to je důležité, pro celou řadu aplikací (samočisticí povrchy, biokompatibilní povrchy, atd.), definovaně ovlivňovat povrchovou texturu, tj. generovat na povrchu mikro či nanometrické vyvýšeniny či prohlubně. Existuje celá řada přístupů jak měnit povrchovou mikrotexturu viz. Tab.1. ²

Tabulka 1 – Techniky používané pro modifikaci přírodních a syntetických polymerů. ²

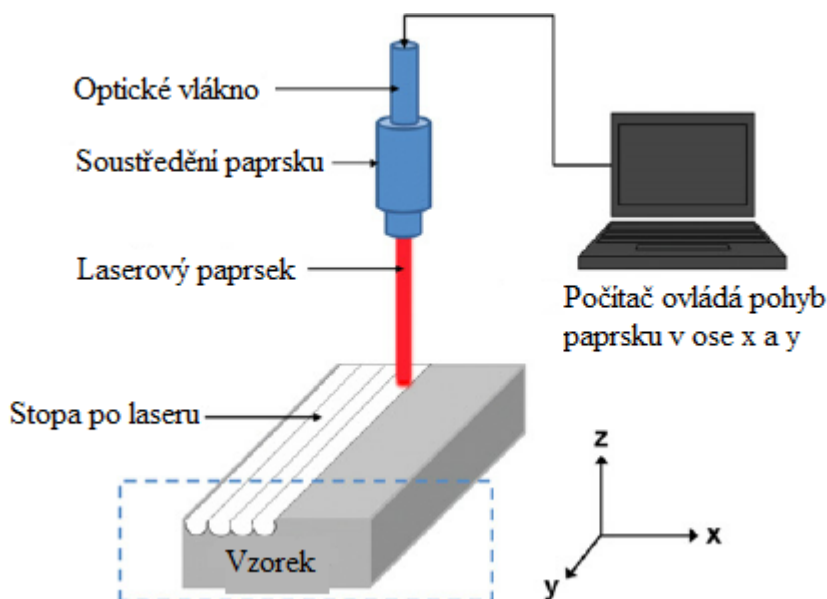
Materiál		Běžné metody k vytvoření pórů	Výhody	Nevýhody
Přírodní polymery	<ul style="list-style-type: none"> • Kolagen • Kyselina hyaluronová • Fibroin 	<ul style="list-style-type: none"> • Vymrazování • Vyluhování solí • Pěnění plynem • Zesíťování 	<ul style="list-style-type: none"> • Biokompatibilní • Biodegradibilní • Podpora růstu buněk 	<ul style="list-style-type: none"> • Horší mechanické vlastnosti • Rychlá degradace • Chemická modifikace může snížit biokompatibilitu
Syntetické polymery	<ul style="list-style-type: none"> • Polyethylenglykol • Kyselina polymléčná • Polyvinylalkohol • Polyethylen • Polyethyltereftalát 	<ul style="list-style-type: none"> • Vyluhování solí • Pěnění plynem • Elektro-spinning • Spékání 	<ul style="list-style-type: none"> • Předlohy mohou být snadno přizpůsobeny pro použití • Podpora růstu buněk 	<ul style="list-style-type: none"> • Horší mechanické vlastnosti

Pro přípravu porézních systémů pro tkáňové inženýrství lze použít tyto metody: ²

- Pěnění plynem
- Spojování vláken
- 3D tisk
- Fázová separace
- Vymrazování emulze
- Vymývání solí, atd.

1.2.1 Laserové metody úpravy povrchové topografie

Pro úpravu povrchové topografie celé řady materiálů lze využít laseru. V podstatě je tato technika založená na využití soustředěného paprsku světla s vysokou energií na malou plochu povrchu, což na něm může vyvolat reakce jako je leptání či iniciování polymerizace, atd. ¹



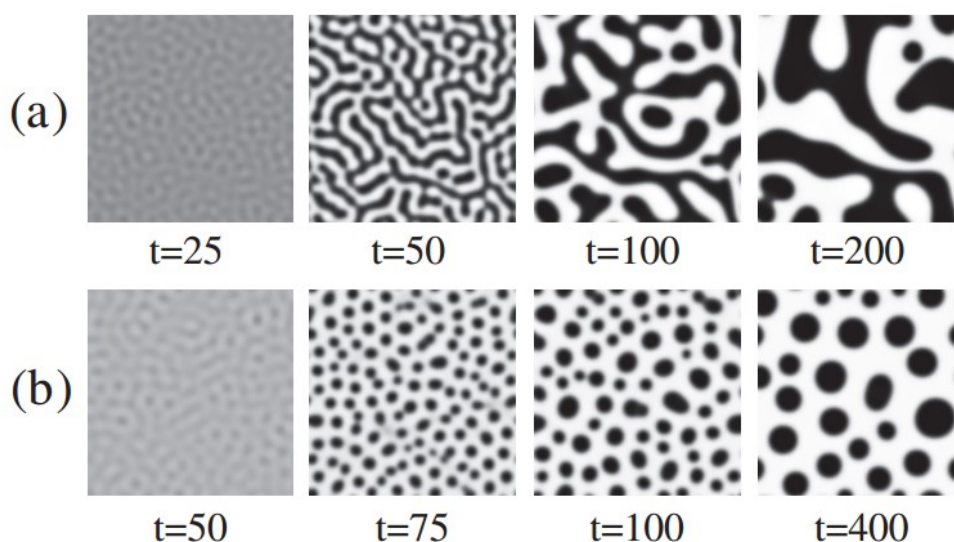
Obr. 2 – Princip využití laserového paprsku pro modifikaci povrchové topografie. ³

1.2.2 Metody fázové separace jako nástroj generace pórů

Fázová separace je jedním z nejzákladnějších fyzikálních jevů, které dokáží vyprodukovat heterogenní struktury. Je využitelná u mnoha skupin látek jako jsou kovy, polovodiče, supravodiče, polymery, surfaktanty, koloidy, emulze a biologické materiály. Tento jev vede ke změně povrchu vzorku ve vícesložkových směsích těchto materiálů a hraje významnou roli při kontrolované tvorbě jejich morfologie.

Fázová separace se dá rozdělit na pevnou a kapalnou. Pevnou můžeme pozorovat u slitin kovů. Kapalná fázová separace může tvořit dva typy morfologií: bikontinuální a kapkovou symetrických a asymetrických kompozic. U symetrické kompozice obě fáze zaujímají stejný objem a u asymetrické jedna fáze zaujímá objem daleko větší než druhá.

Metoda fázové separace je běžně používaná pro zpracování polymerů. Často jde o rozpuštění polymeru v dobrém rozpouštědle smíchaném se špatným rozpouštědlem při specifické teplotě a vzdušné vlhkosti. Špatné rozpouštědlo difunduje do roztoku polymeru a obě tyto mísitelné kapaliny tvoří homogenní roztok, ze kterého se polymer vysráží na rozhraní polymerního roztoku a špatného rozpouštědla. Takto vysrážený polymer vytváří na povrchu hierarchickou strukturu.



Obr. 3 – Příklad využití metody fázové separace pro modifikaci povrchové topografie polymerního materiálu. Fázové separace (A) bikontinuální a (B) kapková.⁴

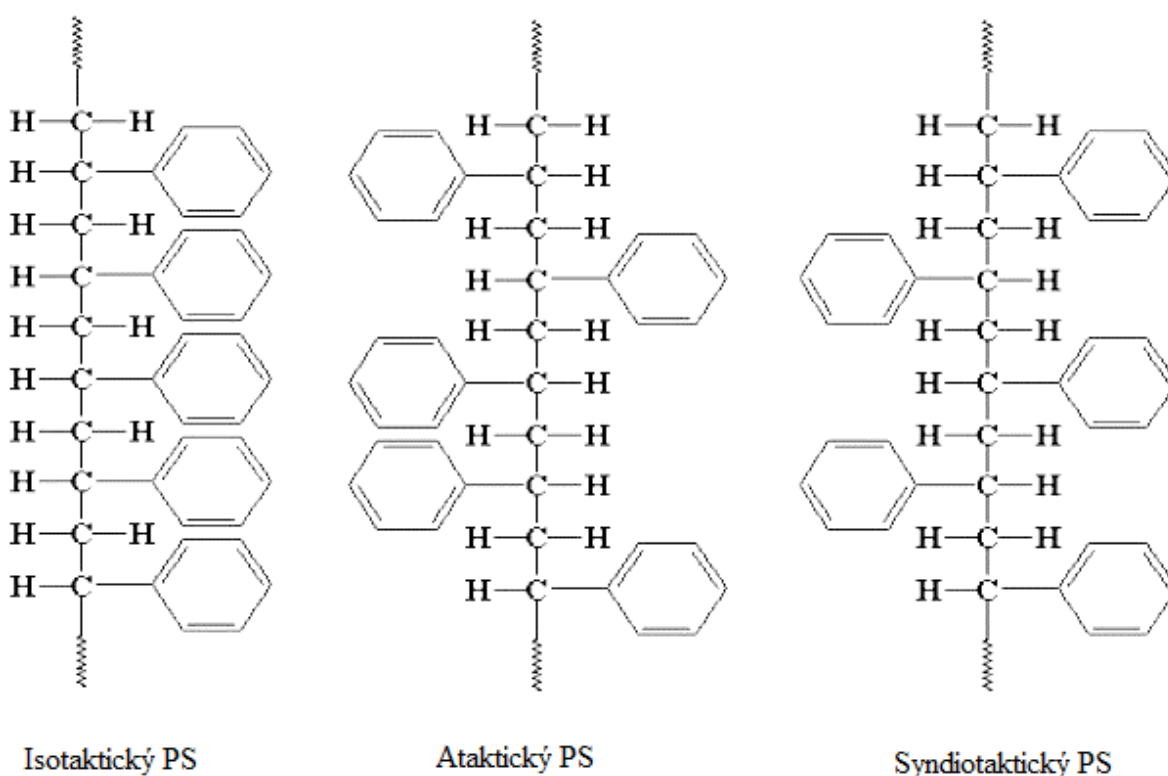
Tato metodika bude v dalších částech teorie podrobněji diskutovaná, protože je hlavním předmětem této bakalářské práce.

2 POVRCHOVÉ ÚPRAVY POLYSTYRENU

2.1 Polystyren

Polystyren (PS) je mnohoúčelový aromatický polymer, který se používá v pevné formě jako nosný nebo obalový materiál nebo ve své lehčené formě především jako izolační materiál.

PS lze podle uspořádání základních stavebních jednotek makromolekulárního řetězce rozdělit na izotaktický, syndiotaktický a ataktický, viz. Obr. 4.



Obr. 4 – Uspořádání monomerních jednotek v makromolekule PS. ⁵

Například syndiotaktický polystyren (sPS) lze považovat za nový výrobní polymer s širším aplikačním potenciálem oproti běžně používanému ataktickému PS (aPS). sPS má řadu výhodných vlastností oproti aPS a to ve vysoké teplotě tání (220 až 270°C), schopnosti krystalizovat, má nízkou hodnotu dielektrické konstanty, nízkou propustnost plynům a dobrou chemickou odolnost. Má však také několik nedostatků, mezi které patří jeho křehkost, absence polárních skupin stejně jako u aPS. sPS je mimo to nutné zpracovávat za vysoké teploty pro jeho vysoký bod tání. Alespoň některé z těchto nedostatků sPS a aPS lze kompenzovat vhodnou povrchovou úpravou, která může těmto typům PS pomoci rozšířit jejich aplikační potenciál. ^{5,6,7,8}

V rámci této práce používaný aPS se vyznačuje amorfním uspořádáním polymerních řetězců, dlouhodobou tepelnou stabilitou do 70°C, teplotou měknutí okolo 90°C a teplotou skelného přechodu 96°C.⁹

2.2 Postupy mikrotexturizace povrchu polystyrenu

V rámci této podkapitoly budou diskutovány dva přístupy umožňující cíleně texturovat povrch polystyrenu. Prvním bude přístup založený na působení plasmatického výboje, druhý na působení dobrých a špatných rozpouštědel podílejících se na formování povrchového zvrásnění PS.

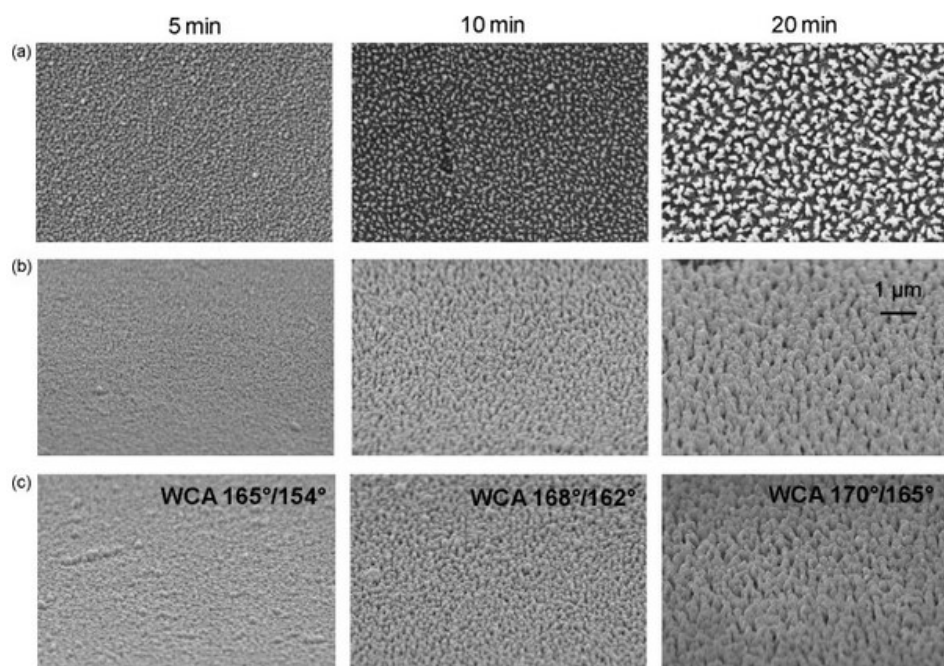
2.2.1 Postupy založené na působení plasmatického výboje

2.2.1.1 Úprava povrchu polystyrenu CF_4 plasmou

V rámci tohoto experimentu bylo ke zdrsnění PS použito radiofrekvenční CF_4 plasma. Z hlediska leptání a stupně fluorace byly zkoumány vlivy přídavku Argonu (Ar), vstupního výkonu a doby plasmování. Charakterizována byla smáčivost a odrazivost vybraných strukturovaných povrchů potažených fluorocarbonovým filmem, viz Obr. 5.

Průtok CF_4 byl 60 čtverečních centimetrů za minutu (sccm) za konstantního tlaku 60 mTorr. V některých částech experimentu byl přidán Ar. Průtok Ar byl v rozmezí 0-60 sccm a procentuální zastoupení AR ve směsi CF_4 -AR se tedy pohybovalo od 0 do 100%. Vstupní výkon byl 50-150 W.

Různě strukturované povrchy PS se vlivem depozice CF_x filmu bohatého na fluor začaly vyznačovat superhydrofobním charakterem s malým rozdílem mezi jednotlivými povrchy.



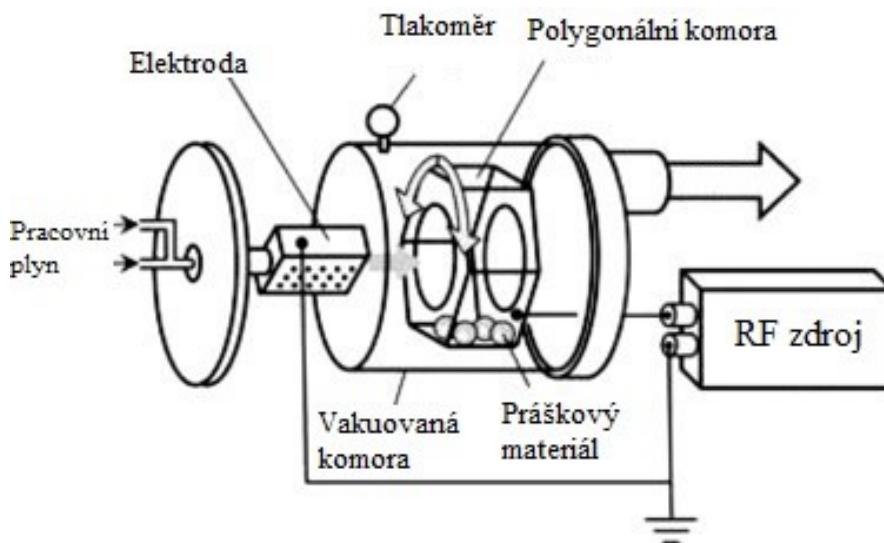
Obr. 5 – (A) Pohled shora a (B) o 60° pootočené SEM snímky vzorků PS plasmovaných CF_4 plasmou při 150 W pro různou dobu plasmování. V řádku (C) pohled z úhlu na vzorky leptané CF_4 plasmou s následnou depozicí C_4F_8 s rozdílnou dobou leptání a příslušnými kontaktními úhly pro vodu.¹⁰

2.2.1.2 Úprava částic polystyrenu CF_4 plasmou

Polytetrafluorethylenový (PTFE) prášek je jeden z nejpůlárnějších hydrofobních polymerních prášků a je používán jako hydrofobní nanosový materiál a jako plnivo pro kompozitní materiály. Nicméně výroba PTFE je relativně nákladná a výsledný produkt je měkký a málo odolný vůči opotřebení. Z těchto důvodů se velmi často fluorují tvrdší, univerzálnější polymery.

Pro úpravu povrchu polymerů se používá roztok fluorsilanu v organických rozpouštědlech, což limituje možný výběr polymerů, které lze tímto způsobem upravovat na ty jenž jsou nerozpustné v použitých typech rozpouštědel.

Výše zmíněným problémům se dá předejít povrchovou úpravou pomocí CF_4 plasmou. Nicméně i tato metodika má svá úskalí a to zejména ve skutečnosti, že běžné přístupy neumožňují rovnoměrné plasmování prášku. Řešení tohoto problému je naznačeno v práci Matsubary a kol., která se zabývá plasmováním částic polystyrenu pomocí tzv. systému „barrel-plasma-treatment“.



Obr. 6 – Schéma „barrel-plasma-treatment“ systému.¹¹

Princip tohoto přístupu je založen na rotaci polygonální komory obsahující prášek viz. Obr. 6. Otáčení komory promíchává ošetřovaný prášek a ten je plasmován homogenně.

Kontaktní úhel kapky vody na vzorku polystyrenového prášku ošetřeném při rádiové frekvenci o výkonu 150 W po 10 minutách ($149,1^\circ$) byl výrazně větší než u neošetřeného vzorku ($123,6^\circ$). Dále bylo v rámci této studie zjištěno, že kontaktní úhel i obsah fluoru ve vzorku záleží na použitém výkonu reaktoru. Touto metodou lze připravit vysoce hydrofobní polystyren, vyznačující se podobnými vlastnostmi jako mají samočistící povrchy.¹²

2.2.2 Postupy založené na působení dobrých a špatných rozpouštědel

Tato podkapitola bude věnována zejména úpravě povrchové topografie polymerních materiálů metodami popisovanými v literatuře jako Breath Figures approach, fázová separace, vtláčování kapky špatného rozpouštědla do nabotnalé polymerní vrstvy, atd.

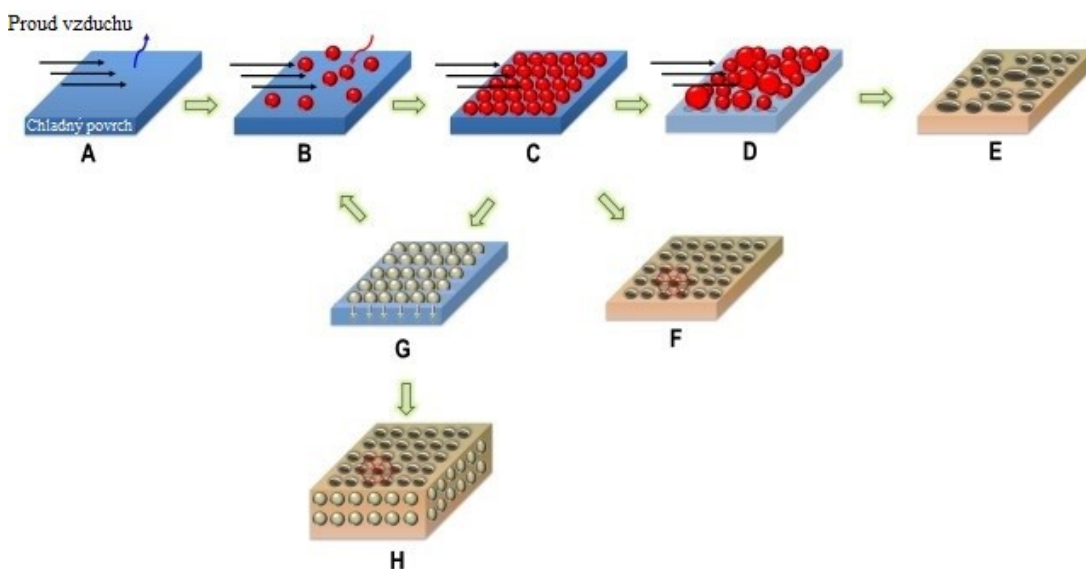
2.2.2.1 *Breath figures approach*

Porézní povrchy díky svému velkému specifickému povrchu nacházejí uplatnění v mnoha aplikacích zahrnujících elektroniku, fotoniku nebo biotechnologie. Jedním ze zásadních parametrů, který určuje vlastnosti a aplikační potenciál daných typů povrchů je velikost a distribuce generovaných pórů.

Struktury s mikrometrovými nebo menšími rozměry mohou být připraveny metodami, jako jsou vytvořená pole koloidních částic, použití emulzních kapek jako šablony, fázová inverze, aplikace samo-organizovaných surfaktantů, použití foto nebo elektrochemicky polymerovatelných prekurzorů aj. Nevýhodou použití jakéhokoliv typu šablony je v tom, že musí

být po přípravě porézních filmů odstraněny a velmi často jsou složité na přípravu. Alternativou je metodika popisovaná jako „Breath figures (BF)“. Podstatou této metody je použití matice kapek vody na povrchu, tyto kapky mohou být snadno odstraněny pouhým vypařením. BF je jedna z nejpoužívanějších metod k přípravě porézních polymerních filmů.¹³

BF metoda je založena na skutečnosti, že na studeném povrchu umístěném v atmosféře s vysokou relativní vlhkostí dochází ke kondenzaci kapiček vody. Při optimálním nastavení procesních parametrů může na povrchu polymerního roztoku či nabotnalé vrstvy vznikat velmi pravidelná porézní struktura. Obr. 7 popisuje podstatu metody BF. V první fázi (A) se endotermicky vypařuje rozpouštědlo, což má za následek ochlazení roztoku a kondenzaci vody ze vzduchu na povrchu polymerního roztoku. Izolované kapky na povrchu poté rostou (B). Jakmile se vrstva vrátí do okolní teploty, zkondenzovaná voda i rozpouštědlo se odpaří, a vzniká struktura podobná plástvi medu. Symetrické uspořádání (C) může vzniknout, pokud je doba odpařování dost dlouhá na to, aby kapky stihly pokrýt celý povrch. Kratší doba bude mít za následek póry s náhodnou distribucí. Z (C) se kapky mohou slučovat, což vede k vytvoření heterogenních porézních filmů ((D) a (E)). Pokud se rozpouštědlo stihne vypařit před slučováním kapek, vzniká monovrstva pórů s podobnými velikostmi (F). Také se může stát, že polymer stabilizuje kondenzující kapky vody a zabrání jejich slučování. Kapky poté pronikají do roztoku (G) a povrch může být pokryt novými kapkami. Takto nad sebou mohou vznikat nové pórovité vrstvy (H).

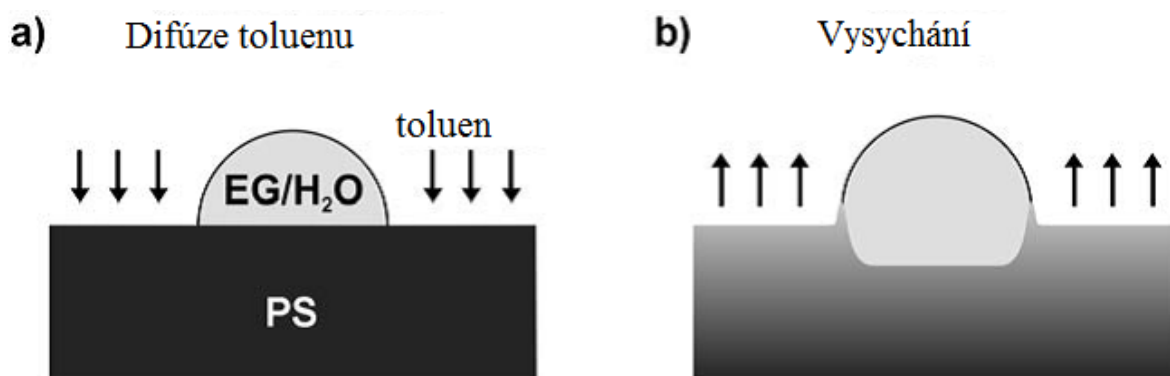


Obr. 7 – Princip metody BF. Popisky k jednotlivým krokům jsou uvedeny v textu.¹³

Příprava porézních povrchů metodou BF je závislá na celé řadě vnějších podmínek (vlhkost vzduchu, teplota, atd.) a parametrech souvisejících s chemickou strukturou polymeru a vlastností použitého rozpouštědla. Variací těchto podmínek a jejich udržování na konstantní úrovni lze kontrolovat počet a rozměr generovaných pórů s rozměry od 0,2 do 100 μm .

13

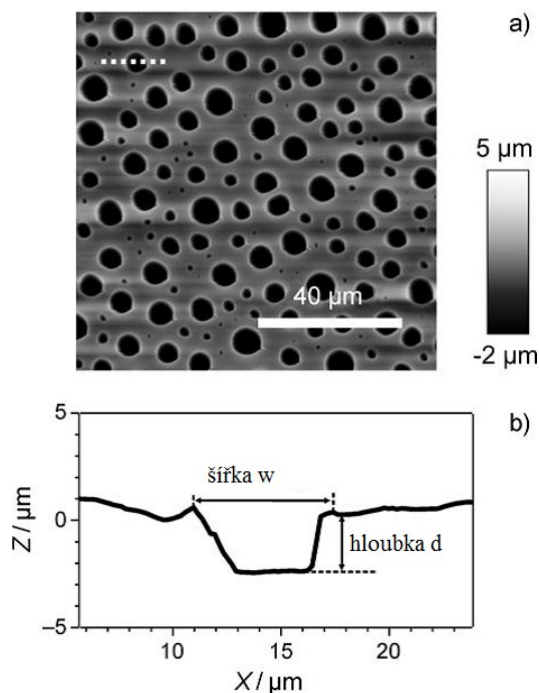
S touto metodou souvisí dva experimenty, kterými se zabývali Pericet-Camara a kol. V prvním experimentu se na povrch polystyrenové destičky nanášely kapky směsi 1:1 vody a ethylenglykolu o průměru 100 až 200 μm ink-jet technikou. Povrch byl poté vystaven parám toluenu. Kapky sedící na povrchu zabraňují penetraci toluenu do polymeru v místě kontaktu mezi kapkou a povrchem polymeru (Obr. 8 A). Páry toluenu tedy reagují pouze s nezakrytým povrchem polystyrenu, který vertikálně expanduje (Obr. 8 B).



Obr. 8 –(A) difúze toluenu do polystyrenu pokrytého sedícími kapkami 1:1 směsi vody a ethylenglykolu a (B) vysychání expandovaného povrchu polystyrenu.¹⁴

Po vystavení toluenu jsou na povrchu pozorovatelné struktury, které odpovídají místu umístěných kapek. Průměry těchto kráterovitých struktur korespondují s průměry jednotlivých kapek.

Druhý experiment se od prvního lišil tím, že povrch polystyrenu byl vystaven atmosféře nasycené toluenem. Na změkklý povrch se pak nechaly kondenzovat kapky vody. Na rozdíl od výsledků prvního experimentu dochází k vytvoření kráterů náhodných průměrů (Obr. 9).¹⁴



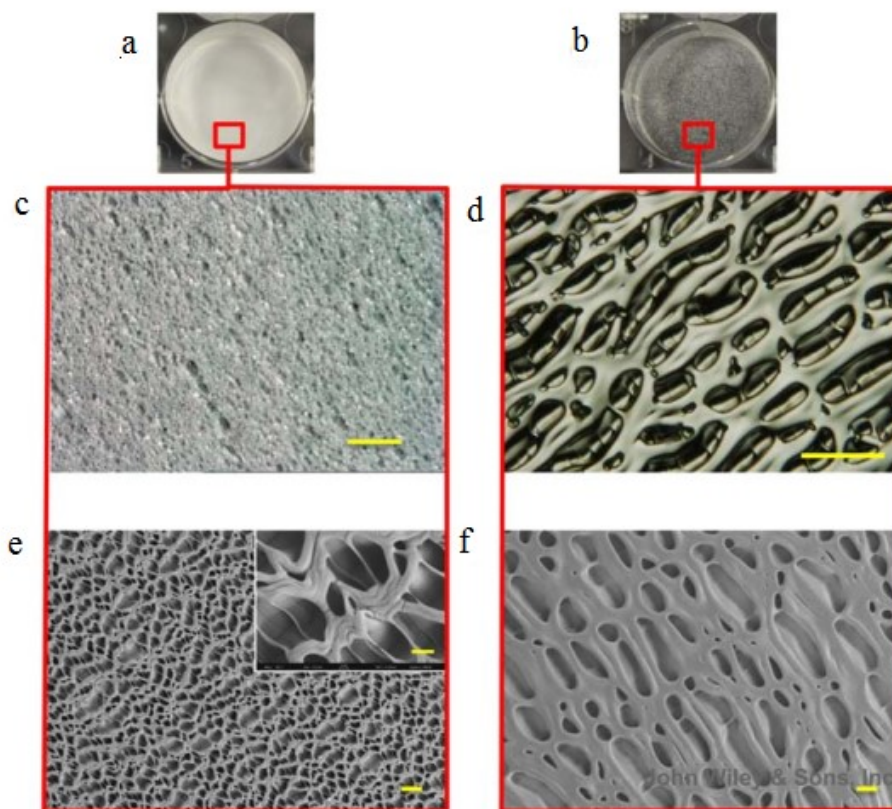
Obr. 9 – (A) struktury na povrchu polystyrenu po 5 minutách vystavení parám toluenu a následné kondenzaci mikrokapek vody, (B) výškový profil jednoho z kráterů.¹⁴

2.2.2.2 Postupy založené na současném působení směsi dobrého a špatného rozpouštědla

Jak je v literatuře popsáno lze pomocí směsi dobrého a špatného rozpouštědla připravit vysoce texturovaný povrch PS, který nachází uplatnění např. při buněčné kultivaci. Pokud buňky přilnou a rostou na 2D povrchu, může se stát, že se na takovémto povrchu deformují a ztrácejí metabolické schopnosti, schopnost tvorby proteinů, diferenciaci atd. Tomu se dá předejít například použitím mikrostrukturovaných povrchů.

DeRosa a kol. zjistili, že v závislosti na typu použitého špatného rozpouštědla se dají připravit dva typy porézních povrchů PS. Při použití tetrahydrofuranu (THF) a isopropanolu (IPA) v objemovém poměru THF:IPA 4:6 byla vytvořena textura s menšími póry a PS se stal bílým a neprůhledným (Obr. 10 A, C, E). Střední průměr pórů byl 19 μm. Větší póry se podařilo vytvořit použitím vody jako špatného rozpouštědla v poměru THF:H₂O 6:4. U této směsi PS zůstal čirý a vykazoval střední průměr pórů 115 μm (Obr. 10 B, D, F). Ukázalo se, že malé ani velké póry nejsou propojené, ale tvoří hustou strukturu kráterů. Zatím není jasné, jak špatné rozpouštědlo ovlivňuje velikost pórů a průhlednost PS. V rámci této

práce bylo zjištěno, že voda je jediným špatným rozpouštědlem, které vytvořilo velké póry a nechalo PS čirým.¹⁵

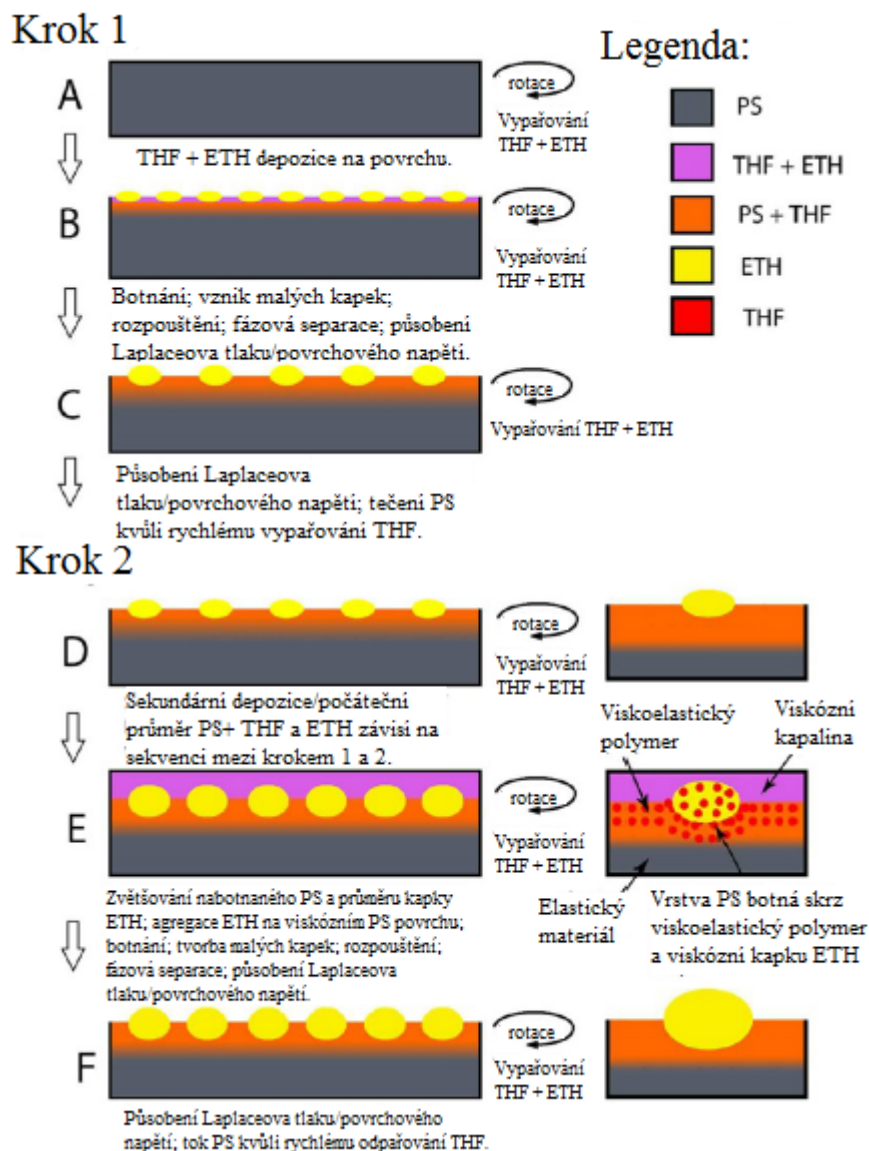


Obr. 10 – (A) PS testovaný směsí THF a IPA. (B) Průhledný PS testovaný směsí THF a H₂O. (C) Obrázek ze stereomikroskopu vzorku na (A), měřítko 265 μm. (D) Obrázek ze stereomikroskopu vzorku na (B), měřítko 265 μm. (E) snímek ze SEM vzorku na (A), měřítko 100 μm. Vložený SEM snímek je stejný vzorek, měřítko 25 μm. (F) snímek ze SEM vzorku na (B), měřítko 100 μm.¹⁵

2.2.2.3 *Postup založený na časově sekvencovaném dávkování směsi dobrého a špatného rozpouštědla*

V práci E. Wrzecionka a kol. byl popsán postup, kde je směs dobrého a špatného rozpouštědla deponována na povrch upravovaného vzorku PS umístěného na spin-coateru v určitých časových sekvencích. V průběhu takového komplexního procesu působí na upravovaný systém celá řada proměnných. Vzorek rotuje, dochází k botnání polymeru, rozpouští se povrchová vrstva, separují se jednotlivé složky, systém se rozděluje na elastickou, viskoelastickou a viskózní složku, vznikají sekundární proudění v důsledku rychlých změn viskozity spojených s odpařováním rozpouštědla, atd. V podstatě je tato meto-

dika, která bude dále využívána v rámci této práce založena na rozdělení celkové dávky směsného rozpouštědla 1000 μl , do pěti samostatných dávek ($5 \times 200 \mu\text{l}$), které jsou postupně deponovány na upravovaný povrch PS. Schéma procesu úpravy polystyrenového substrátu je názorně uvedeno na Obr. 11.

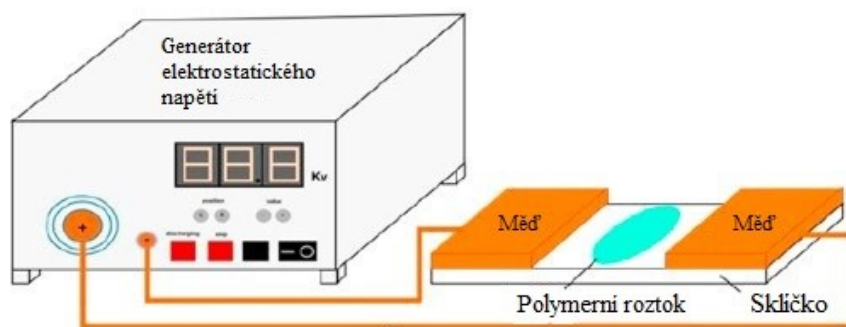


Obr. 11 – Časově sekventovaná fázová separace vyvolaná působením směsi rozpouštědel.¹⁶

Výše popsáný proces může správně fungovat pokud je vhodně zvolena směs rozpouštědel. Složky směsi musí být vzájemně mísitelné, a rychlost odpařování dobrého rozpouštědla musí být mnohem vyšší, než je u špatného rozpouštědla.¹⁶

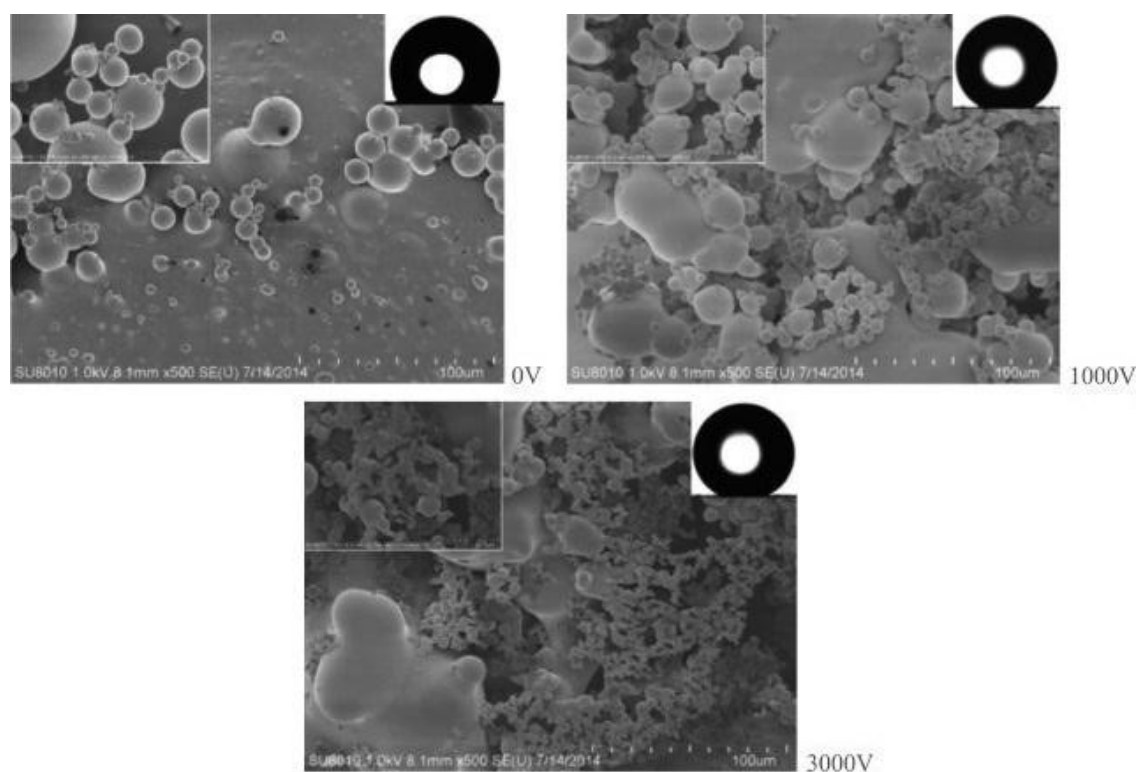
2.2.2.4 Fázová separace za pomoci elektrického napětí

Princípem této metody je použití elektrostatického napětí k vytvoření superhydrofobního filmu. Jak je vidět na Obr. 12, dvě elektrody jsou připojeny ke dvěma měděným destičkám. Se změnou použitého napětí můžeme v polymerním roztoku, umístěném na skleněný podklad mezi kovové destičky, pozorovat změnu vznikajících struktur.



Obr. 12 – Schéma zařízení pro vyvolání fázové separace za pomoci elektrického napětí.¹⁷

V rámci toho postupu byl PS nejprve rozpuštěn v THF, tak aby vznikl roztok s 5 hm.% PS. Následně byly k 10 ml tohoto roztoku přidány 3 ml ethanolu. Po hodině míchání byl roztok PS/THF/ethanol umístěn na skleněný podklad. Použité hodnoty přiloženého napětí v tomto experimentu byly 0, 100, 200, 600, 1000, 2000 a 3000 V po dobu 10 minut. Vzdálenost mezi oběma měděnými destičkami byla 1 cm a okolní teplota 25°C. Během experimentu tekla polymerní roztok směrem k destičkám v závislosti na použitém napětím. Se vzrůstajícím napětím docházelo ke snižování povrchového napětí obou použitých rozpouštědel, ty se od sebe separovaly a vypařovaly se rozdílnou rychlostí, což umožnilo vznik unikátních hierarchických struktur na povrchu PS, viz. Obr. 13.



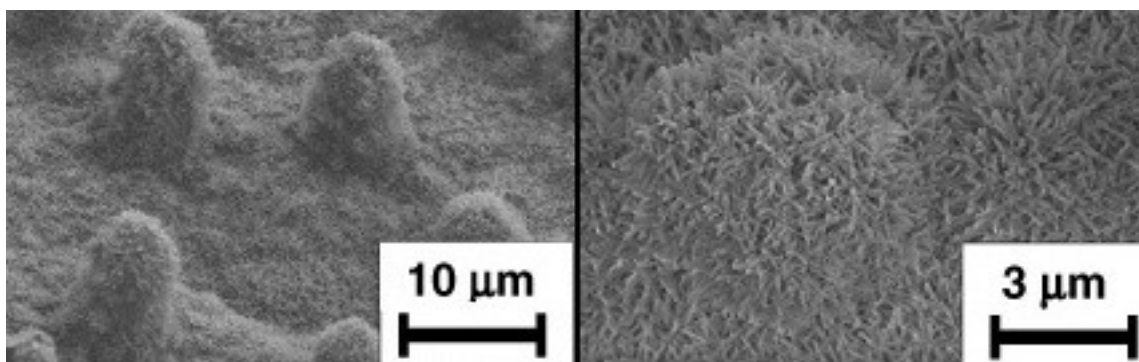
Obr. 13 – Struktury na povrchu PS vzniklé pomocí fázové separace indukované napětí 0, 1000 a 3000V. ¹⁷

Kontaktní úhel pro vodu naznačený na Obr. 13 se při zvýšení napětí z 0 na 3000 V zvýšil z 126,5° na 151,3°. Z výsledků této práce plyne, že touto metodou mohou být v jediném kroku připraveny superhydrofobní povrchy na bázi PS. ^{17,18,19}

3 PŘÍPRAVA SUPERHYDROFOBNIHO POVRCHŮ NA BÁZI POLYSTYRENU

Vývoj nových typů superhydrofobních povrchů je aktuální oblastí bádání díky jejich samočisticím a vodě vzdorným vlastnostem. Takovéto typy povrchu jsou tradičně připravovány zdrsněním – texturizací hydrofobního povrchu nebo modifikací hierarchicky strukturovaných povrchů sloučeninami s nízkou povrchovou energií. Pro tyto účely se používají techniky jako elektrochemická depozice, chemická depozice z plynné fáze, chemické reakce, fázová separace, atd.

Příkladem přírodního vysoce hierarchicky strukturovaného hydrofobního povrchu je list lotosu, viz. Obr. 14.¹⁷

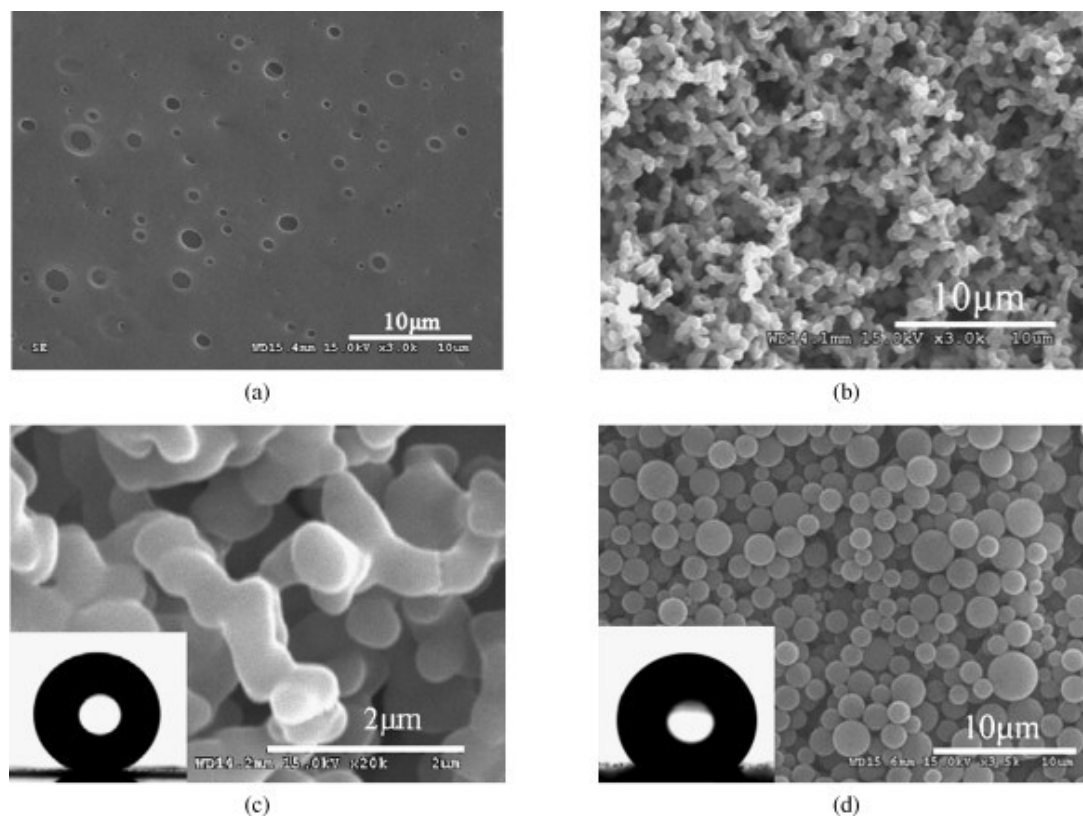


Obr. 14 – Struktura povrchu lotosového listu.²⁰

Simulovat strukturu a vlastnosti lotosového listu na tak běžném materiálu jako je amorfni polystyren je velmi výhodné jak z hlediska ekonomického, tak z hlediska zvýšení užitečných vlastností daného materiálu.

Jedním ze způsobu přípravy superhydrofobního PS se zabývali Tan a kol., kde v rámci jejich experimentů byly připraveny dva různé vzorky PS, které se lišily střední molekulární hmotností ($\overline{M}_w = 8.9 \times 10^6$, $\overline{M}_n = 9.3 \times 10^5$, a $\overline{M}_w = 8.0 \times 10^4$, $\overline{M}_n = 6.5 \times 10^4$). Tyto vzorky byly poté rozpuštěny v dimethylformamidu (DMF) a THF. Koncentrace těchto roztoků byla 0,5 hm.%. Následně bylo 0,5 ml jednotlivých roztoků kápnuto na sklo a rozpouštědla se nechala vypařit za laboratorních podmínek.

PS s vyšší střední molekulovou hmotností (HMW PS) rozpuštěný v THF vytvořil téměř hladký povrch jak je vidět na Obr. 15 A. Kontaktní úhel dosahoval $95,0^\circ \pm 2,0^\circ$. Naproti tomu stejný vzorek rozpuštěný v DMF vytvořil povrch drsný. Na Obr. 15 B jsou vidět bi-kontinuální mikrostruktury. Na Obr. 15 C jsou tyto struktury ještě zvětšeny a je vidět jistá podobnost se strukturou lotosového listu.



Obr. 15 – (A) HMW PS z roztoku THF. (B) a (C) HMW PS z roztoku DMF. (D) PS s nižší střední molekulární hmotností z roztoku DMF. Na (C) a (D) je rovněž vidět sedící kapka vody.²¹

PS s nižší střední molekulovou hmotností (LMW PS) byl také rozpuštěn v DMF a rozpouštědlo se nechalo za stejných podmínek odpařit. Výsledek je vidět na Obr. 15 D, na kterém jsou kulovité útvary o průměrech 1 až 4 μm . Je zřejmé, že střední molekulová hmotnost PS hraje v tomto případě významnou roli. U HMW PS připomíná zamrzlá morfologie bikontinuální strukturu, zatímco u LMW PS se bikontinuální struktura láme a shlukuje do sférických kapek v důsledku snazší relaxace makromolekulárních řetězců. Dále bylo zjištěno, že morfologie povrchu se dá rovněž ovlivnit koncentrací roztoku nebo teplotou rozpouštědla. Díky rozdílným povrchovým mikrostrukturám jednotlivé vzorky vykazovaly rozdílné kontaktní úhly smáčení vodou. Kontaktní úhel smáčení vodou bikontinuálního povrchu byl $166,0^\circ \pm 2,0^\circ$, zatímco u sférické struktury dosahoval hodnoty pouze $130,0^\circ \pm 2,0^\circ$. Výsledky tohoto experimentu ukazují, že superhydrofobní vlastnosti může vykazovat i texturovaný povrch na bázi PS bez nutnosti jeho modifikace například pomocí fluoru.^{21,22,23}

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POPIS EXPERIMENTU

Cílem této práce byla příprava a charakterizace mikrostrukturovaných povrchů PS, metodou fázové separace za současného působení směsi dobrého a špatného rozpouštědla.

V rámci jednotlivých experimentů byly zkoumány vlivy různých proměnných na změnu tvaru výsledného reliéfu PS povrchu. Byly studovány následující proměnné: složení směsi rozpouštědel, velikost jednotlivých dávek směsných rozpouštědel, počet dávek, nanášení ve statickém či dynamickém uspořádání za použití spin-coateru, teplota nanášené směsi rozpouštědel, atd.

4.1 Použité materiály a chemikálie

Veškeré experimenty byly prováděny s PS miskami TPP culture dish o průměru 34 mm. Jako dobré rozpouštědlo byl použit THF a jako špatné 2-ethoxyethanol (ETHE) nebo ultra čistá voda. Jednotlivé vzájemné poměry použitých rozpouštědel jsou uvedeny ve výsledcích a diskuzi. Uváděné poměry rozpouštědel v jednotlivých částech teoretické části představují poměry objemové. Použité chemikálie byly zakoupeny minimálně v p.a. čistotě od firmy Sigma Aldrich. Použitá ultra čistá voda (18.2 M Ω .cm) byla připravena v laboratoři.

4.2 Postup úpravy povrchu PS

Čistá PS miska byla vložena do speciálního držáku na spin-coateru. Zařízení bylo spuštěno a pomocí automatické pipety bylo za konstantních podmínek dávkováno směsné rozpouštědlo. Po nadávkování poslední dávky byla miska ponechána na spin-coateru 1 minutu, tak aby došlo k úplnému odpaření zbytku kapalně fáze z povrchu PS.

Dávkování ve statickém režimu probíhalo v digestoři. Směsné rozpouštědlo bylo dávkováno automatickou pipetou a misky byly ponechány v digestoři do úplného odpaření rozpouštědla.

4.3 Použitá zařízení

Pro přípravu vzorků byl použit především home-made spin-coater. Všechny vzorky byly charakterizovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), mikroskopu atomárních sil (AFM), profilometru a goniometru. Temperování či sušení vzorků probíhalo v laboratorní sušárně.

4.3.1 Home-made spin-coater

Toto jednoduché zařízení, viz. Obr. 16, se skládá ze zdroje a rotoru. Na rotor byla umístěna PS miska a automatickou pipetou byla dávkována směs rozpouštědel. Rotace vzorků a z toho plynoucí odstředivé síly umožňují velmi rychlé a homogenní pokrytí upravované misky směsí rozpouštědel.

Ve všech experimentech, kdy byl použit spin-coater, byla zvolena rychlost otáčení 2200 otáček za minutu, která byla kontrolována externím měřícím zařízením (otáčkoměrem).



Obr. 16 – Home-made spin-coater – zkonstruovaný pro depozici tenkých polymerních vrstev v laboratoři UFMI, FT, UTB ve Zlíně.

4.3.2 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)

Pro charakterizaci vzhledu PS povrchů byl použit SEM Phenom G2 PRO od firmy Phenom World, viz. Obr. 17. Vzorky byly zobrazovány při urychlovacím napětím 10 kV. Měření strukturovaného PS probíhalo za použití speciálního nástavce redukujícího nabíjení povrchu vzorku a to z důvodu, že povrch vzorku nebyl před měřením žádným způsobem upravován (pokovován). Záznamy ze SEM byly pořízeny při zvětšení 500x, 1000x, 2000x a 4000x. Pokud není uvedeno jinak, jsou prezentované obrázky zvětšeny 2000x, tj. velikost pozorované plochy byla 134x134 μm .²⁴



Obr. 17 – Použitý skenovací elektronový mikroskop Phenom G2 Pro.

4.3.3 Mikroskop atomárních sil (AFM)

Změny povrchového reliéfu byly dále charakterizovány pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Pro tyto účely byl použit přístroj NTEGRA-Prima, viz. Obr. 18, od společnosti NT-MDT. Měření byla prováděna v semikontaktním měřícím módu v prostředí okolní atmosféry (vzduchu) při laboratorní teplotě (23°C). Typ použité sondy byl NSG10, určený pro semikontaktní módy, výrobcem této sondy byla rovněž společnost NT-MDT. Rychlost skenování byla 0,5 až 0,7 Hz. Obrazové rozlišení pořizovaných skenů bylo 512 x 512 pixelů.

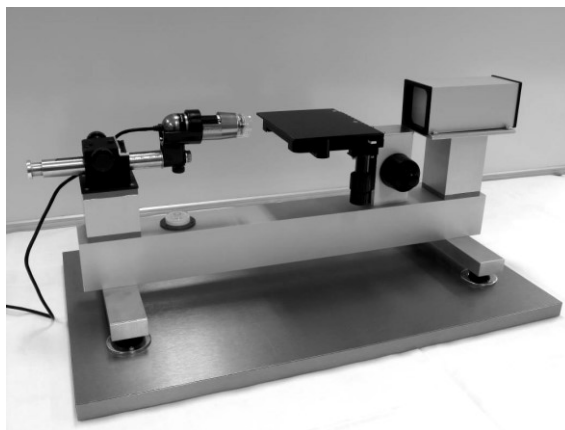


Obr. 18 – Mikroskop atomárních sil NTEGRA-Prima.

4.3.4 Měření Kontaktních úhlů smáčení

K měření veškerých kontaktních úhlů smáčení byl použit laboratorní goniometr, viz. Obr. 19. umožňující záznam a měření tvaru kapky vody sedící na povrchu zkoumaného substrá-

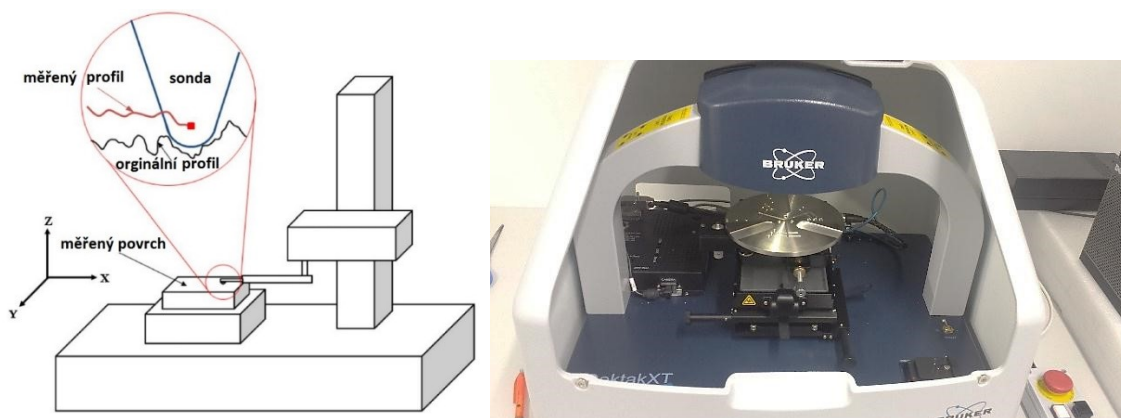
tu. Goniometr se skládá ze zdroje monochromatického světla, stolku pro umístění vzorku a kamery. Kontaktní úhel smáčení byl stanovován pro de-ionizovanou vodu. Na povrch byly dávkovány 3 μl ultra čisté vody pomocí automatické pipety. Měření bylo pro každý vzorek opakováno 5krát. Mimo to bylo použito zařízení Drop Shape Analyser, model DSA30 od společnosti Krüss.



Obr. 19 – Přenosný laboratorní goniometr.²⁵

4.3.5 Kontaktní profilometr

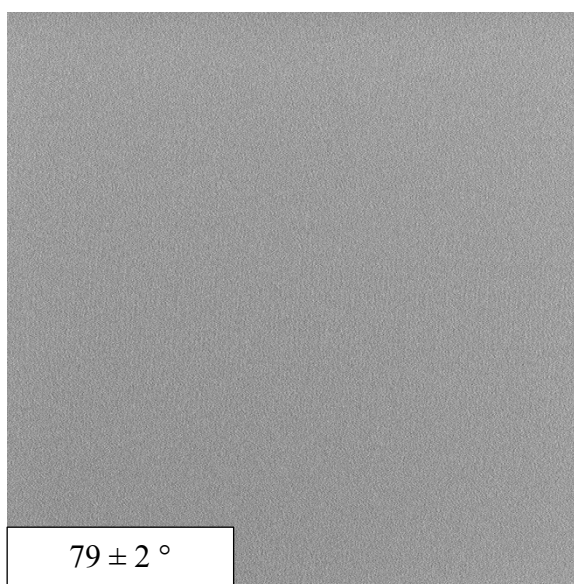
Poslední technikou použitou pro charakterizaci změny povrchového reliéfu upravovaných povrchů PS byla kontaktní profilometrie. Princip této techniky je naznačen na Obr. 20, stejně jako použité zařízení. Bylo použito zařízení Dektak XT od firmy Bruker. Při měření na mechanickém profilometru dochází k přímému kontaktu měřícího hrotu se vzorkem.



Obr. 20 – Princip kontaktní profilometrie (vlevo), použitý kontaktní profilometr (vpravo).

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části budou prezentovány výsledky jednotlivých experimentů věnovaných úpravě povrchu polystyrenu, viz. Obr. 21, metodou časově sekventovaného dávkování směsi rozpouštědel. Experimentální výsledky v následujících podkapitolách budou systematicky členěny podle studovaných proměnných majících vliv na změnu povrchové mikrotextury upravovaných substrátů v podobě Petriho misek. Budou diskutovány zejména následující proměnné: složení a poměr složek ve směsi rozpouštědel, velikost jednotlivých dávek směsných rozpouštědel, počet dávek, nanášení ve statickém či dynamickém uspořádání za použití spin-coateru, teplota nanášené směsi rozpouštědel, atd.



Obr. 21 – Vzhled neupraveného povrchu PS, včetně uvedeného kontaktního úhlu smáčení vodou.

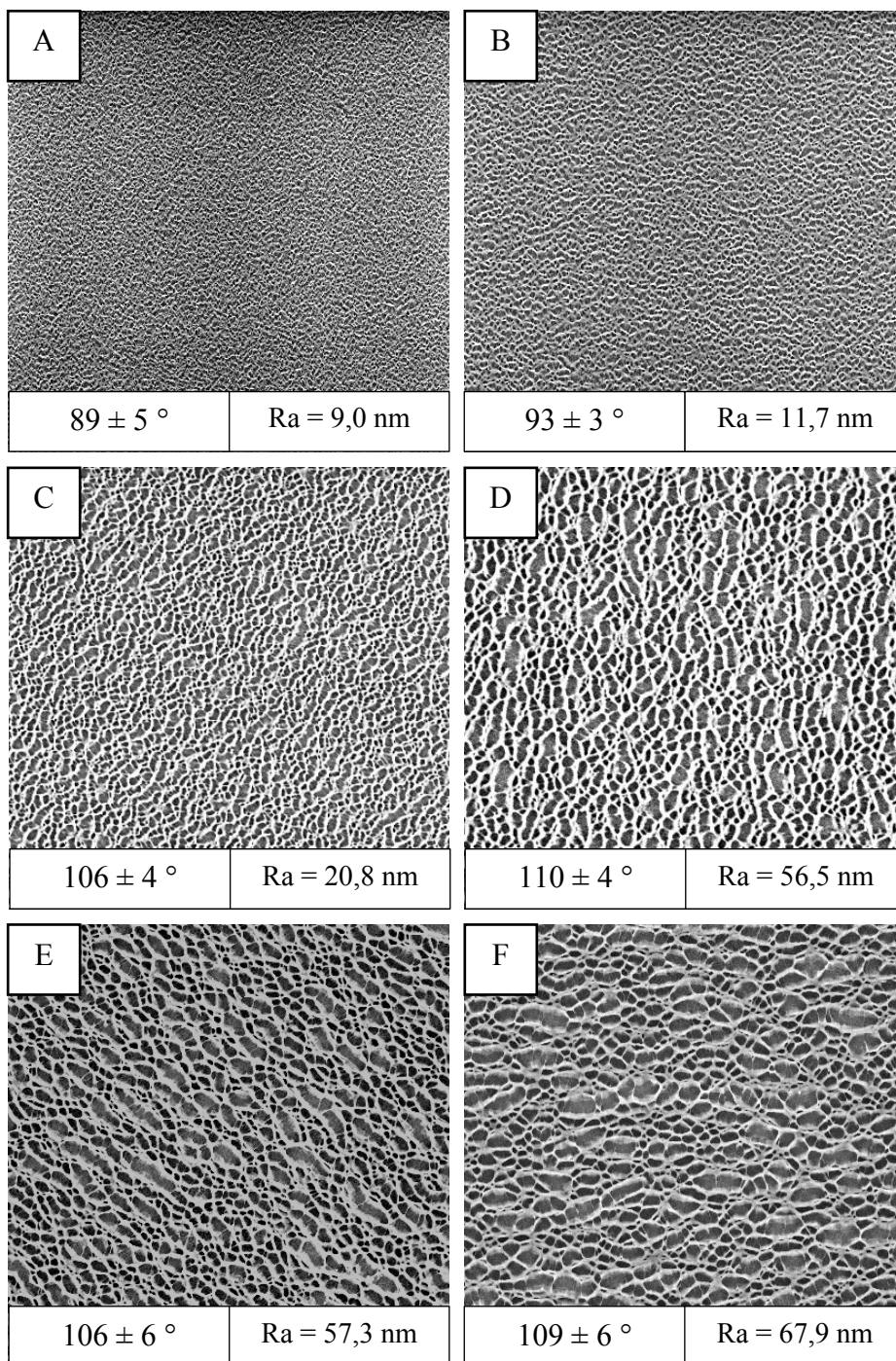
5.1 Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla

Výsledky vystihující vliv této proměnné na změnu vzhledu, parametru drsnosti a smáčecí charakteristiky povrchu PS budou diskutovány pro tři různé poměry dobrého a špatného rozpouštědla.

5.1.1 Poměr THF:ETHE 1,5:8,5

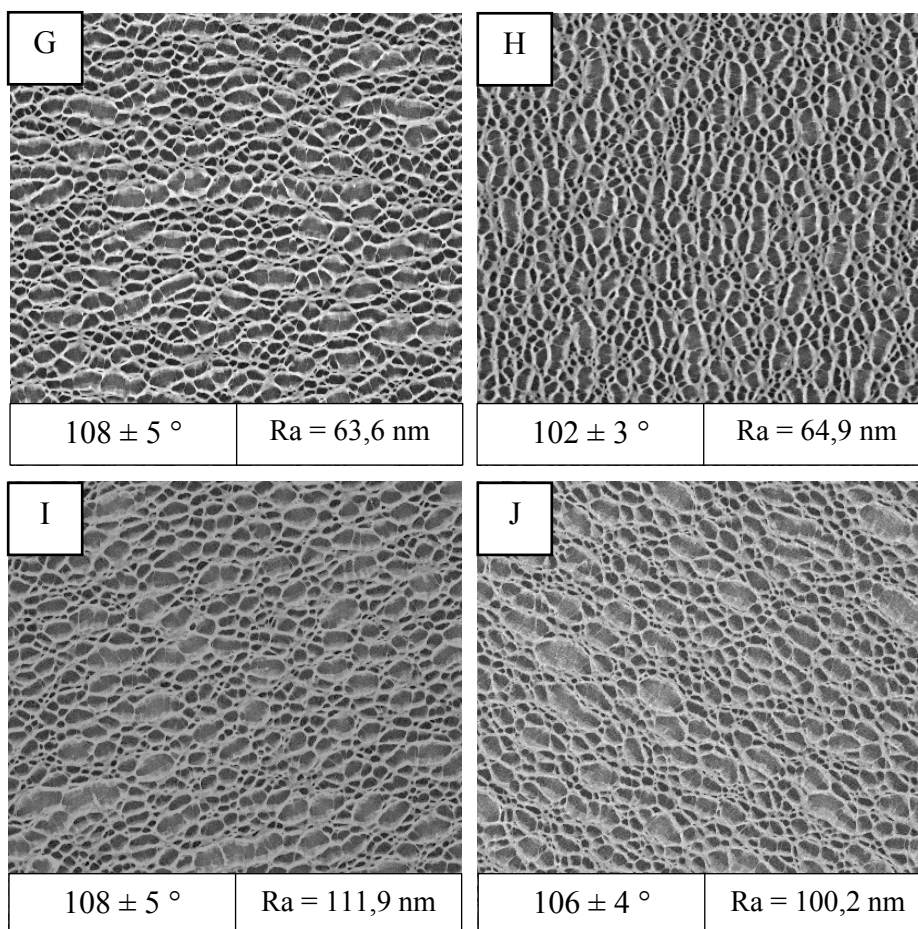
V rámci prvotních experimentů byl zkoumán vliv počtu opakujících se dávek nanášených na povrch PS za použití směsi dobrého a špatného rozpouštědla připraveného v poměru

1,5:8,5 obj. dílům THF:ETHE. Výsledky pro tento experiment jsou shrnuty na Obr. 22, 23 a v grafu 1.

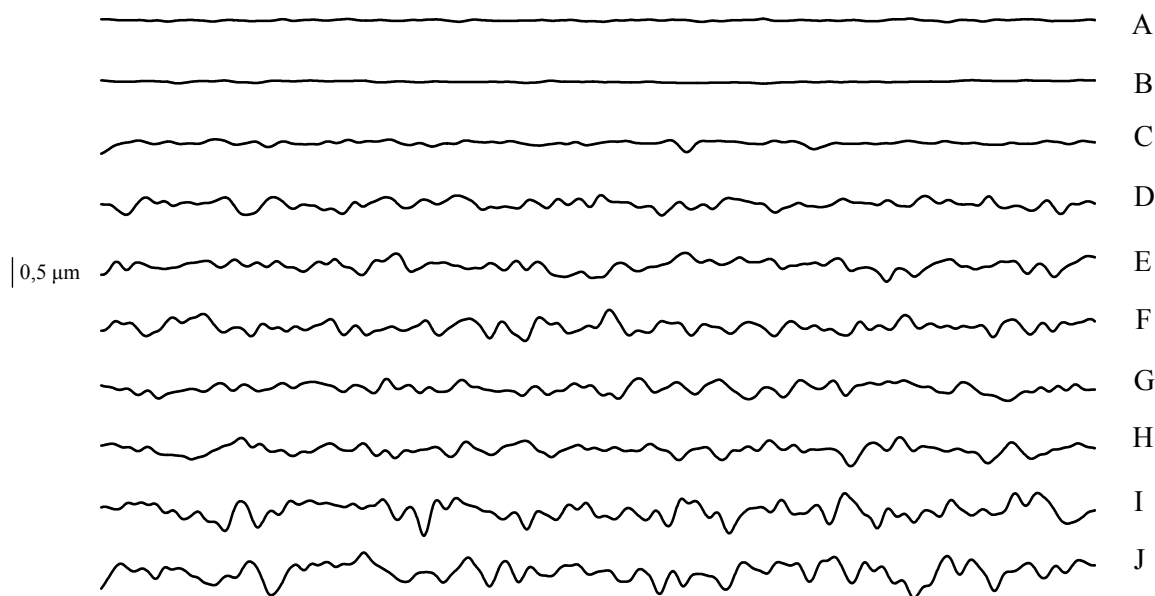


Obr. 22 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílů 2-ethoxyethanolu) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (E) 5, (F) 6 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μ l v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,0 $^\circ$ C a teplotě deponovaného směsného

roztoku 24,0 °C. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 µm.



Obr. 23 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misky. Byla deponována (**G**) 7, (**H**) 8, (**I**) 9, (**J**) 10 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 µl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,0 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,0 °C. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 µm.

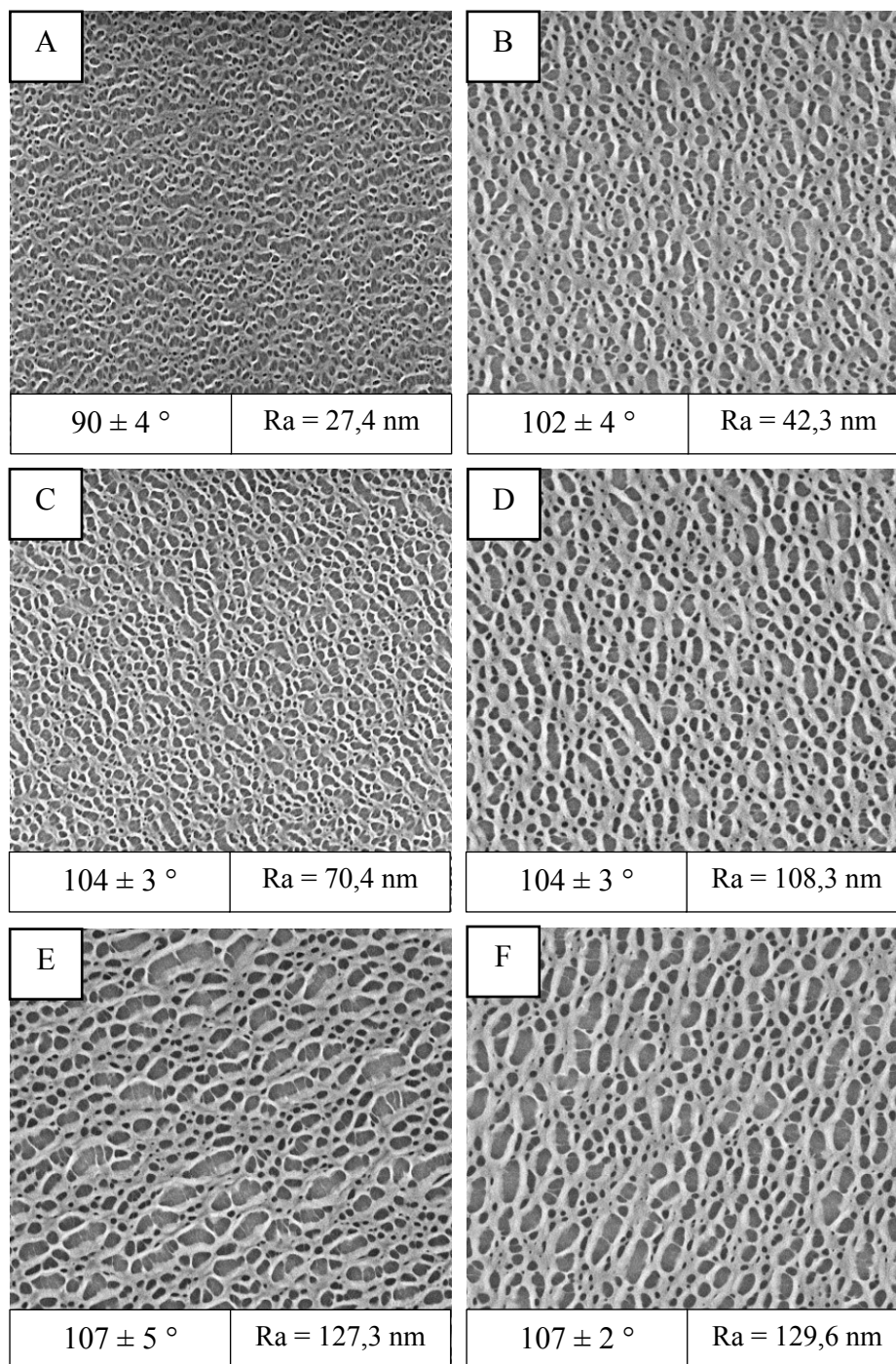


Graf 1 – Vliv počtu opakujících se dávek smíšeného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílů 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (E) 5, (F) 6, (G) 7, (H) 8, (I) 9 a (J) 10 dávek**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm .

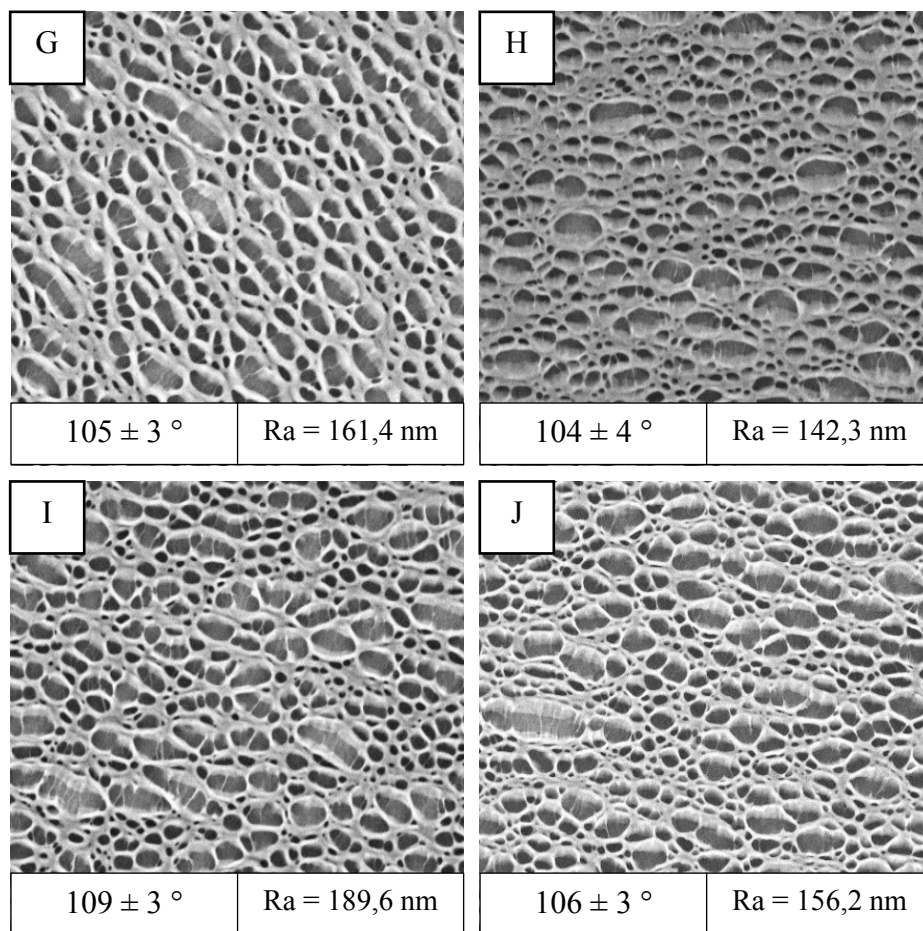
Z výsledků pro poměr smíšeného rozpouštědla THF:ETHE 1,5:8,5 vyplynulo, že se zvyšujícím se počtem 200 μl dávek se prohlubně na povrchu PS zvětšují řádově z cca 1 μm až na cca 15 μm jak je vidět z Obr. 22 a Obr. 23. Kontaktní úhel smáčení θ pro de-ionizovanou vodu nejprve roste z počátečních $89 \pm 5^\circ$ a poté se v rámci chyby ustálí někde mezi 105° a 110° . Je vidět, že po přidání jedné dávky smíšeného roztoku je vzorek v podstatě hladký (viz. Graf 1), hodnota povrchové drsnosti R_a je pouze 9,0 nm. S postupným zvyšováním počtu dávek roste i hodnota parametru drsnosti, jak lze pozorovat z Obr. 22 a Obr. 23 a Grafu 1. Po nanesení 9 a více dávek se hodnota R_a ustaluje na 100 až 110 nm.

5.1.2 Poměr THF:ETHE 1,75:8,25

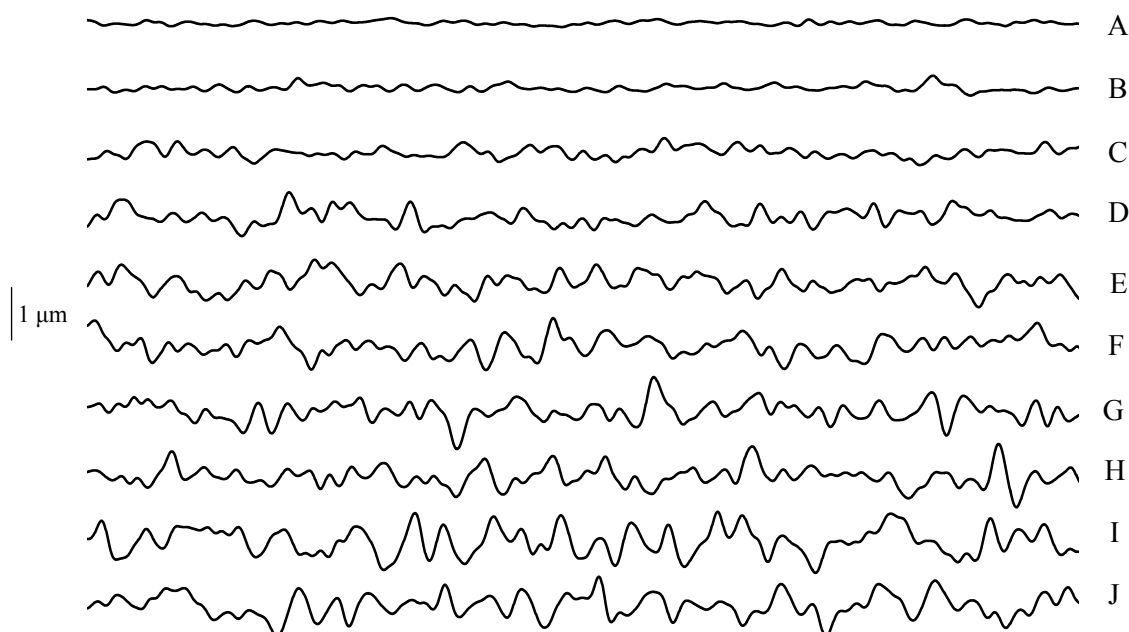
Jako druhý byl zkoumán vliv počtu opakujících se dávek nanášených na povrch PS za použití směsi dobrého a špatného rozpouštědla připravené v poměru 1,75:8,25 obj. dílů THF:ETHE. Výsledky pro tento experiment jsou shrnuty na Obr. 24, 25 a v Grafu 2.



Obr. 24– Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (E) 5, (F) 6 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,1 $^\circ\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,1 $^\circ\text{C}$. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm .



Obr. 25 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (**G**) 7, (**H**) 8, (**I**) 9, (**J**) 10 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,1 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,1 °C. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm .



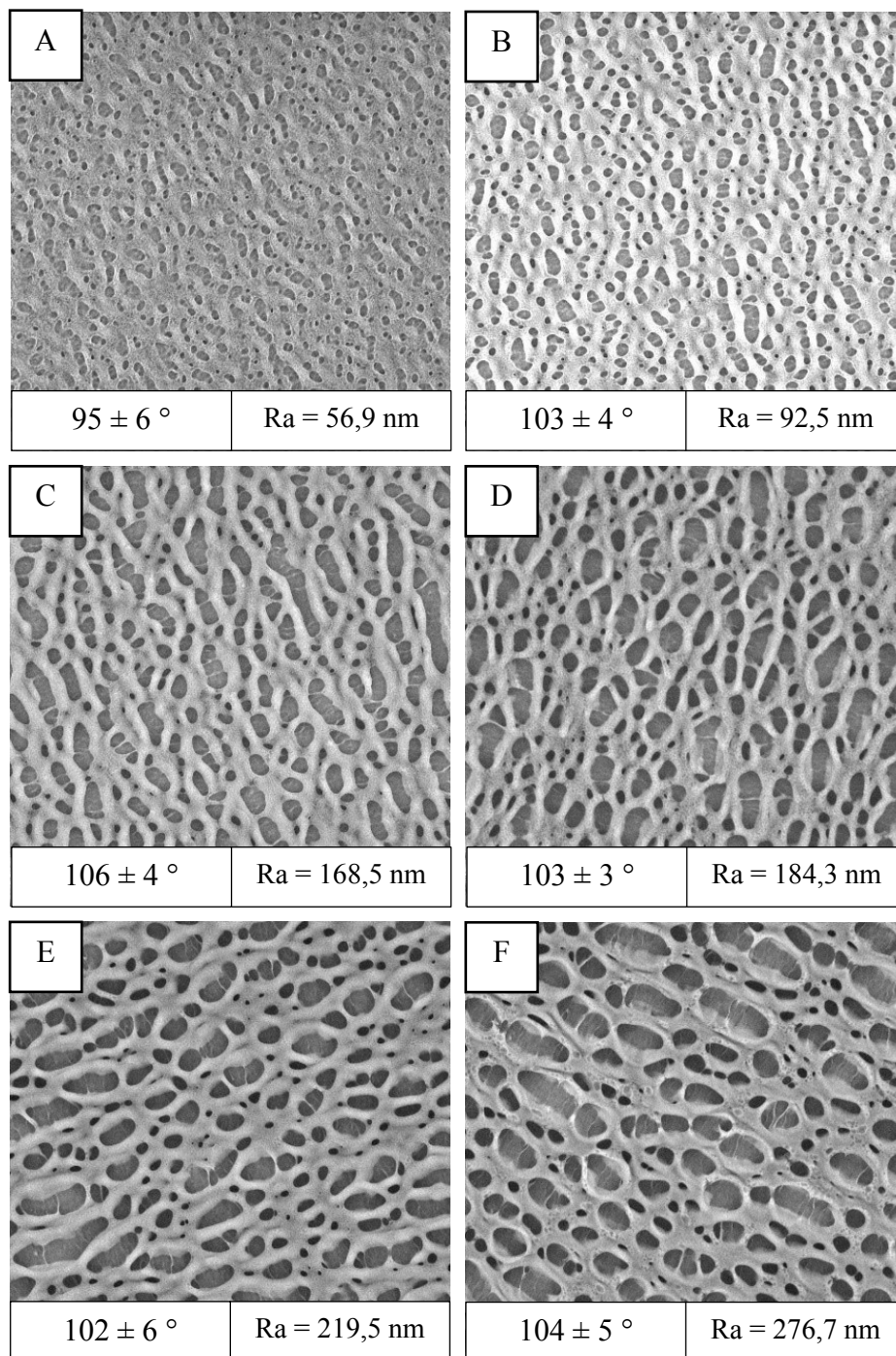
Graf 2 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílů 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (E) 5, (F) 6, (G) 7, (H) 8, (I) 9 a (J) 10 dávek**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm .

Podobně jako u poměru 1,5:8,5 se prohlubně na povrchu PS s každou další dávkou zvětšují a to z přibližně 2 μm na 20 μm (Obr. 24 a 25). Kontaktní úhel smáčení se zvyšuje z 90 ° pro jednu dávku na 106 ° pro dávek 10. Změna parametru drsnosti R_a roste s rostoucím počtem dávek a je větší než u povrchů upravovaných pomocí směsí rozpouštědel o poměru 1,5:8,5. Jak se profil s postupným přidáváním dávek mění je vidět na Grafu 2. R_a se u 10ti dávek zvyšuje na 156,2 nm. Hodnoty kontaktních úhlu smáčení jsou u obou srovnávaných vzorků téměř totožné.

Vyšší povrchová drsnost u systémů, jenž byly upravovány směsným rozpouštědlem s vyšším obsahem THF je dána možností vzniku hrubší povrchově nabitelné vrstvy polymeru. Tato nabitelná a částečně rozpuštěná vrstva PS umožní snazší koalescenci separovaných kapiček špatného rozpouštědla, kde následně tyto kapky mohou být vtlačovány hlouběji do povrchově nabitelné vrstvy.

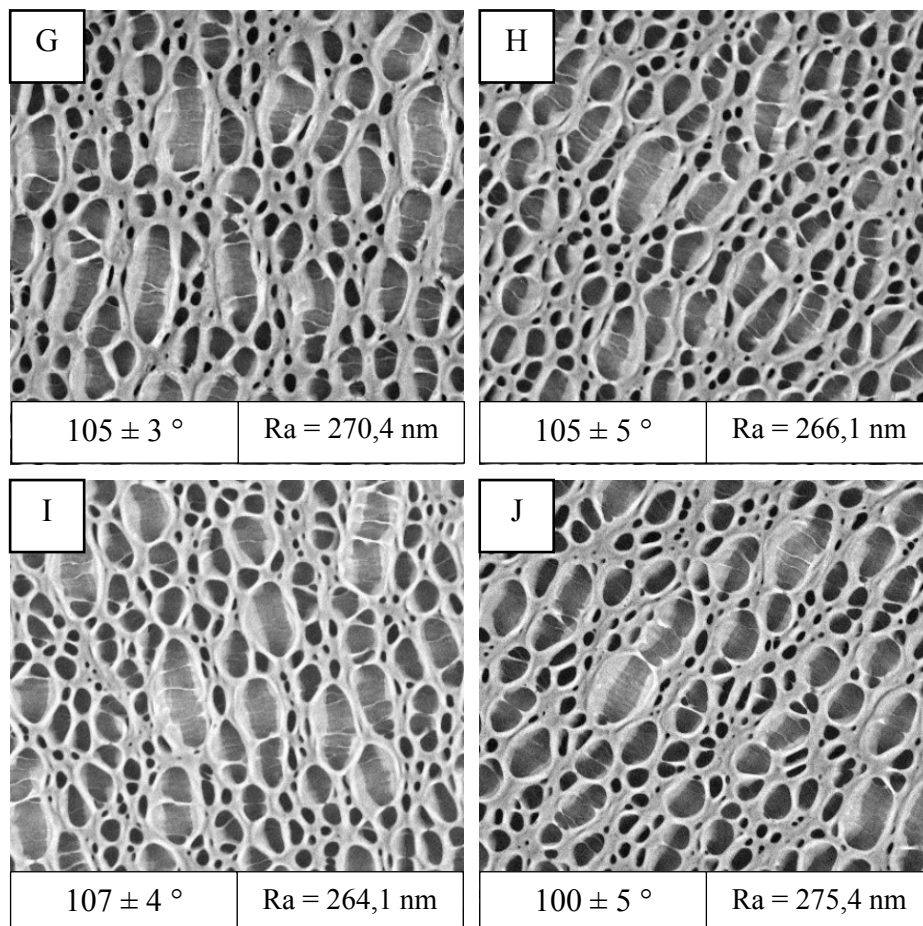
5.1.3 Poměr THF:ETEH 2:8

Jako třetí byl zkoumán vliv počtu opakujících se dávek nanášených na povrch PS za použití směsi dobrého a špatného rozpouštědla připravené v poměru 2:8 obj. dílům THF:ETHE. Výsledky pro tento experiment jsou shrnuty na Obr. 26, 27 a v Grafu 3.

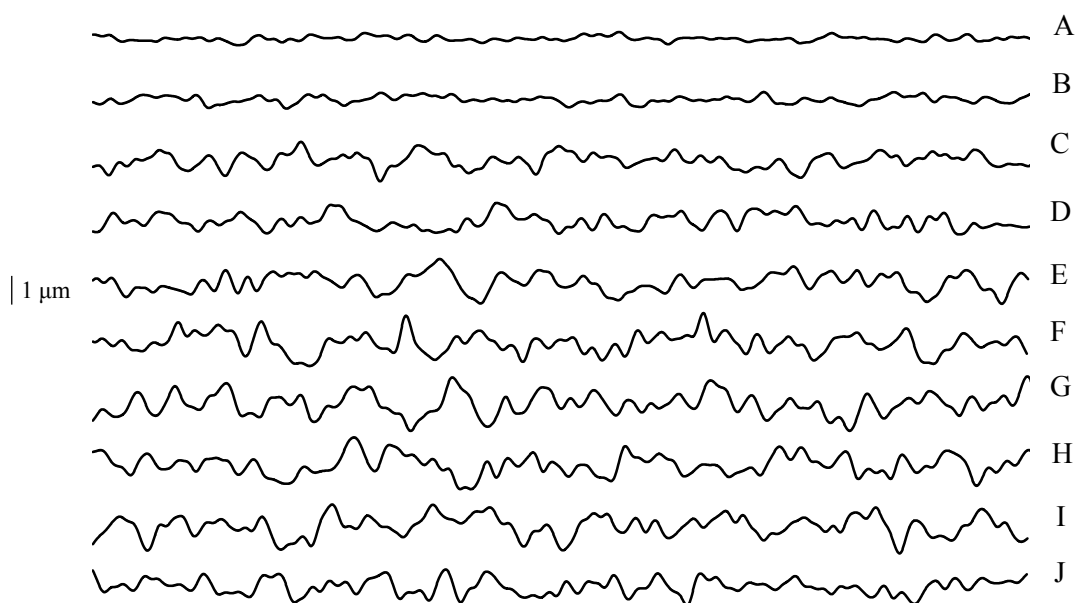


Obr. 26 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**2 obj. díly THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (E) 5, (F) 6 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připra-

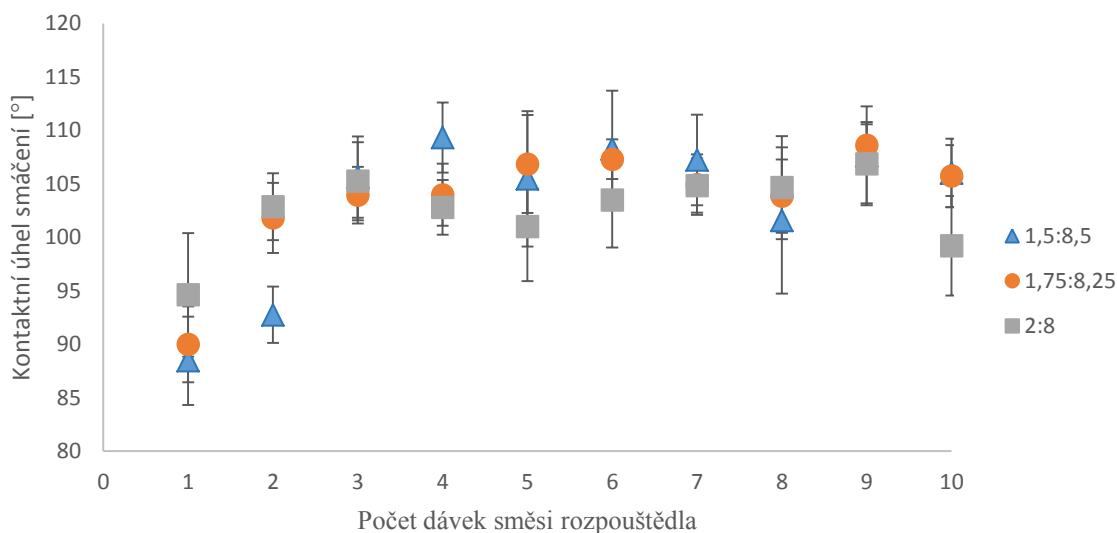
vené na spin-coateru při teplotě misky 24,9 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,9 °C. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm.



Obr. 27 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**2 obj. díly THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misky. Byla deponována (**G**) 7, (**H**) 8, (**I**) 9 (**J**) 10 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,9 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,9 °C. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm.



Graf 3 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**2 obj. dílů THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (E) 5, (F) 6, (G) 7, (H) 8, (I) 9 a (J) 10 dávek**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm .



Graf 4 – Vývoj kontaktního úhlu smáčení pro poměry THF:ETHE 1,5:8,5; 1,75:8,25 a 2:8.

Posledním experimentem ze série vlivu počtu dávek směsi rozpouštědel na morfologii povrchu byl objemový poměr THF:ETEH 2:8. Průměrná velikost prohlubní na povrchu roste z cca 8 μm na 25 μm . Povrchová drsnost pro 10 dávkách dosahuje 275,4 nm.

Všechny tři experimenty v této části ukázaly, že se zvyšujícím se počtem dávek se prohlubně na povrchu PS zvětšují jak z pohledu šířky tak hloubky. Vyšší poměr THF v roztoku má za následek změnu velikosti a šířky prohlubní, což je rovněž spojeno se změnou tvaru rozhraní mezi jednotlivými povrchovými póry. Tato změna tvaru rozhraní je nejvíce patrná u nízkého počtu nanášených dávek směsného rozpouštědla. Z pohledu průměrné velikosti povrchových pórů lze konstatovat, že u poměru 1,5:8,5 se 15 μm velké póry podařilo připravit při 10ti dávkách zatímco u poměru 1,75:8,25 stačilo pouze 6 dávek a u poměru 2:8 jen 4 dávky. Změna kontaktní úhlu smáčení vykazovala u všech tří srovnávaných experimentů velmi podobný trend. Po překročení dvou až tří dávek se hodnota této proměnné ustálila na téměř totožném čísle v rámci chyby měření, jak ukazuje srovnání tohoto parametru v Grafu 4. Z pohledu změny parametru Ra lze konstatovat, že jeho hodnota roste se zvyšujícím se počtem opakovaných dávek až do určitého počtu dávek, po jehož překročení se ustaluje.

5.2 Vliv objemu jedné dávky směsného rozpouštědla

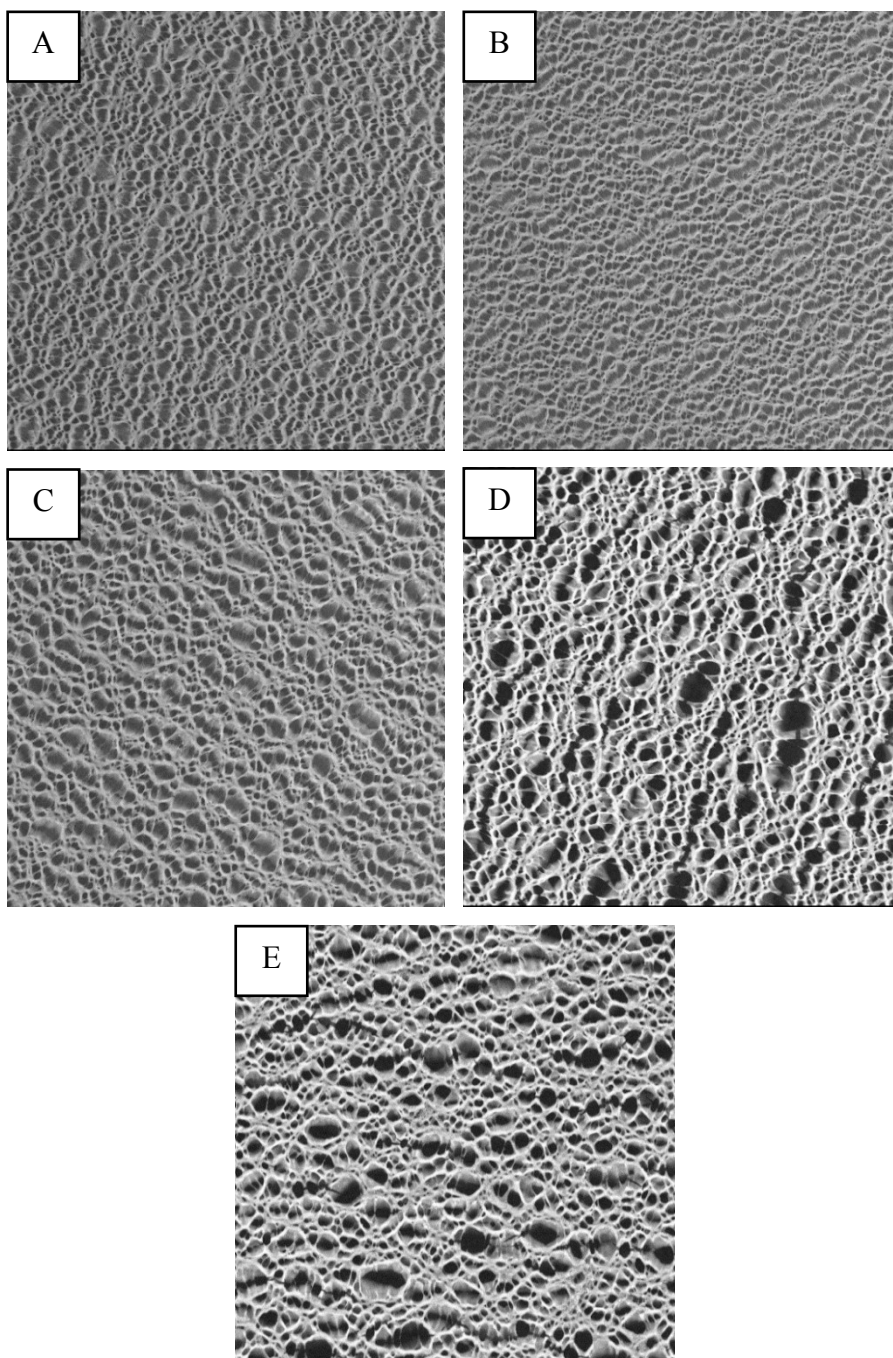
V následující podkapitole bude diskutován vliv objemu dávky směsného rozpouštědla na změnu vzhledu povrchu PS. Tato proměnná byla studována záměrně s ohledem na prokázání významu úpravy povrchu na spin-coateru, jak ukáží dále uvedené výsledky.

V literatuře¹⁵ je popsáno, že texturizaci povrchu lze provést i ve statickém uspořádání. To znamená, že vzorek nerotuje je pouze položen na vodorovné podložce a je do něj deponována určitá dávka rozpouštědla, která se nechá samovolně odpařit. Dále v textu je příprava těchto vzorků označována jako „STATICKÁ“. Oproti tomu vzorky jenž rotovaly rychlostí 2200 ot./min. jsou označovány jako připravené na „SPIN-COATERU“.

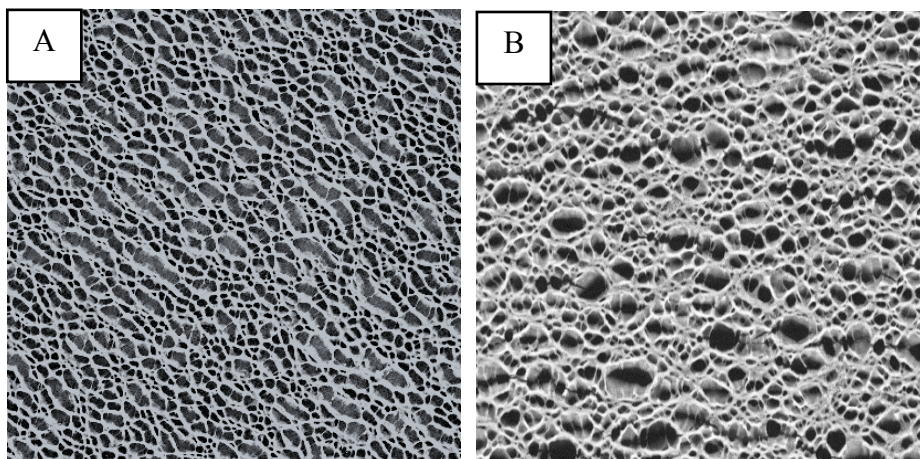
Vliv tohoto faktoru je demonstrován na třech různých poměrech dobrého a špatného rozpouštědla.

5.2.1 Poměr THF:ETE 1,5:8,5

Prvním poměrem ukazujícím vliv metodiky úpravy povrchu byl 1,5:8,5 THF:ETE. Na obr. 28 je porovnán vliv velikosti jedné dávky nanášené na statický vzorek PS. Obr. 29 srovnává statickou a dynamickou metodu při ekvivalentním objemu dávkovaného rozpouštědla.



Obr. 28 – Vliv velikosti dávky směsného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno (A) 100, (B) 200, (C) 400, (D) 800, (E) 1000 μl STATICKY při teplotě misky 24,0 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,0 °C. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm .

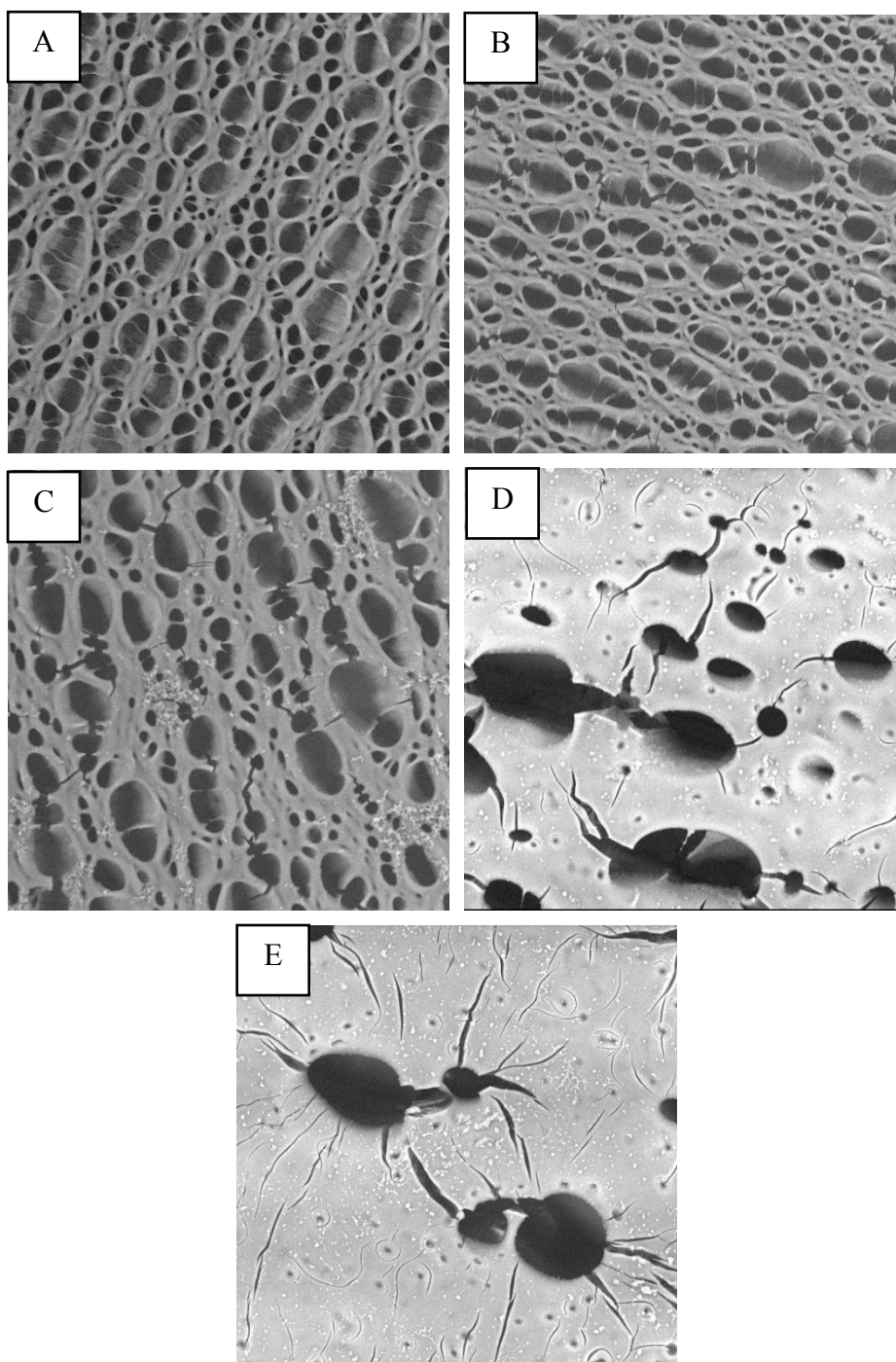


Obr. 29 – Srovnání způsobu dávkování směsného rozpouštědla (1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílů 2-ethoxyethanolu) (A) 5x 200 μl po 5ti sekundách na SPIN-COATERu, (B) 1000 μl STATICKY. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm .

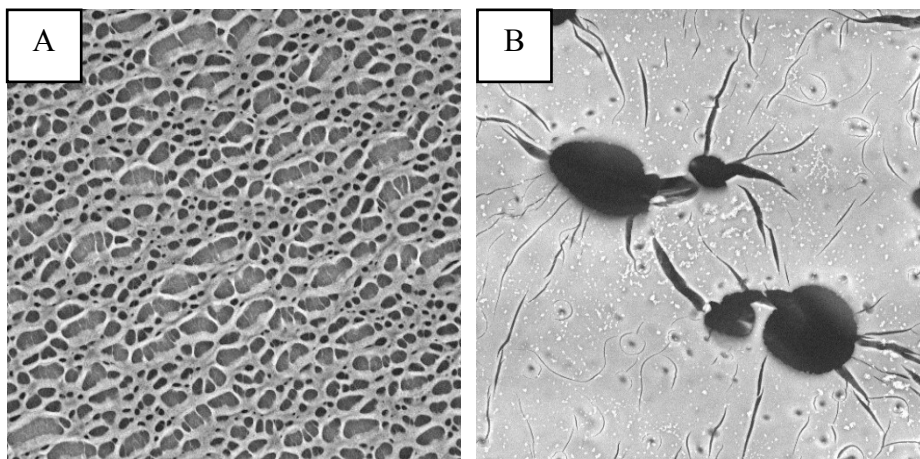
Z porovnání povrchů uvedených na Obr. 28 lze konstatovat, že s rostoucím objemem jedné dávky roste velikost povrchových pórů. Rozšiřuje se distribuce jejich velikostí a rozhraní jednotlivých pórů jsou popraskaná. Z čehož plyne, že vyjma nízkého objemu směsného rozpouštědla (do 400 μl), nelze tyto povrchy srovnávat s těmi jenž byly připraveny na spin-coateru, viz Obr. 29.

5.2.2 Poměr THF:ETE 1,75:8,25

Druhým poměrem ukazujícím vliv metodiky úpravy povrchu byl 1,75:8,25 THF:ETE. Na obr. 30 je porovnán vliv velikosti jedné dávky nanášené na statický vzorek PS. Obr. 31 srovnává statickou a dynamickou metodu při ekvivalentním objemu dávkovaného rozpouštědla.



Obr. 30 – Vliv velikosti dávky směšného rozpouštědla (1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílům 2-ethoxyethanolu) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno (A) 100, (B) 200, (C) 400, (D) 800, (E) 1000 μl STATICKY při teplotě misky 24,0 °C a teplotě deponovaného směšného roztoku 24,0 °C. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm .



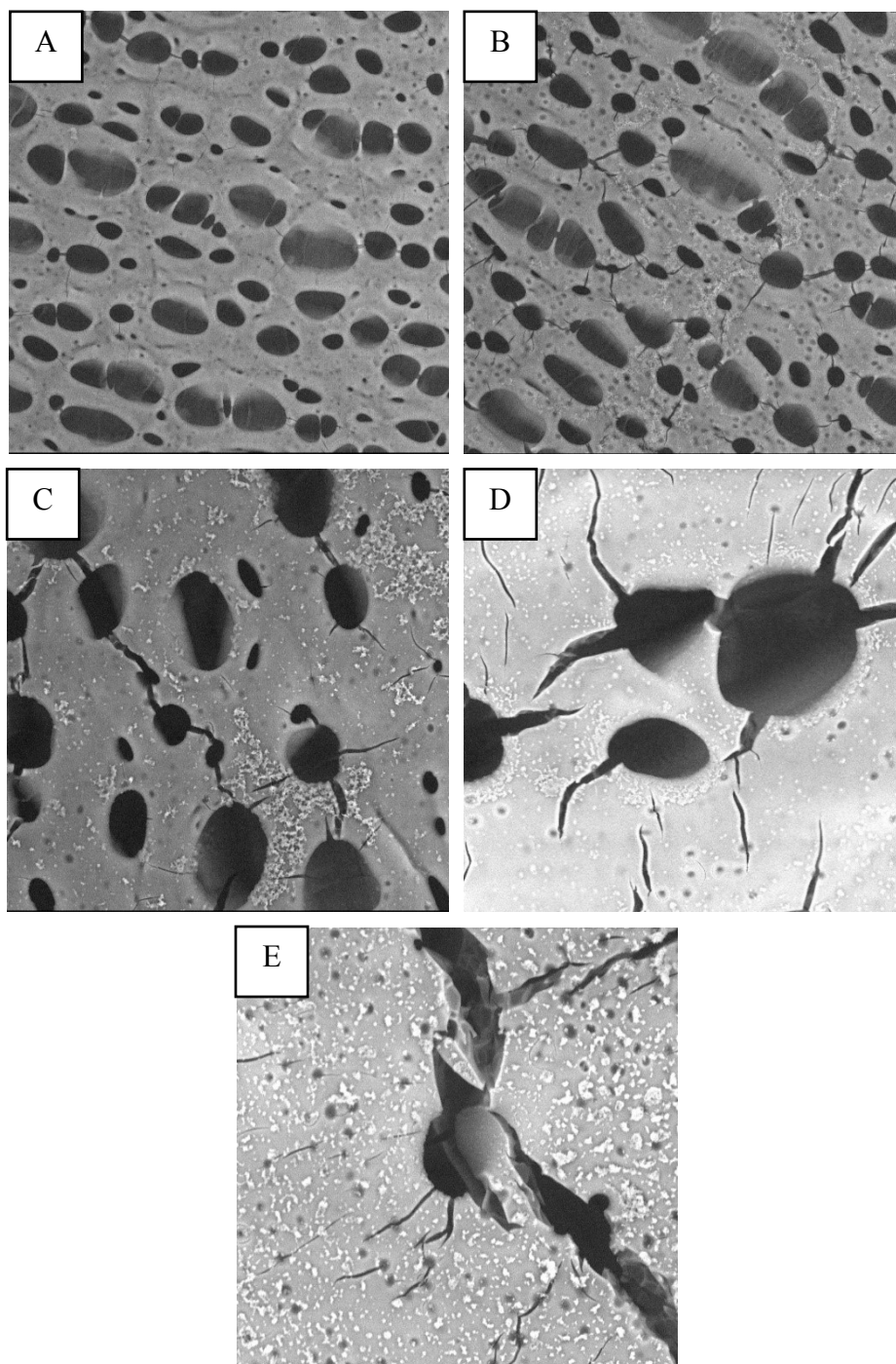
Obr. 31 – Srovnání způsobu dávkování směšného rozpouštědla (1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílů 2-ethoxyethanolu) (A) 5x 200 μ l po 5ti sekundách na SPIN-COATERU, (B) 1000 μ l STATICKY. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μ m.

U poměru směšného rozpouštědla 1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílů 2-ethoxyethanolu při větších objemech prakticky nelze připravit symetrické porézní struktury, vyjma velkých kráterů vzniklých v důsledku téměř neomezeného shlukování kapek špatného rozpouštědla do velkých celků v silně nabotnalé vrstvě PS, která vznikla v důsledku vysokého podílu THF v roztoku. Zatímco rozdělíme-li největší dávku do 5 menších a budeme-li provádět úpravu povrchu za rotace můžeme připravit rovnoměrně texturovaný povrch, který se nepadobá žádnému ze staticky připravených, viz srovnání Obr. 30 a 31.

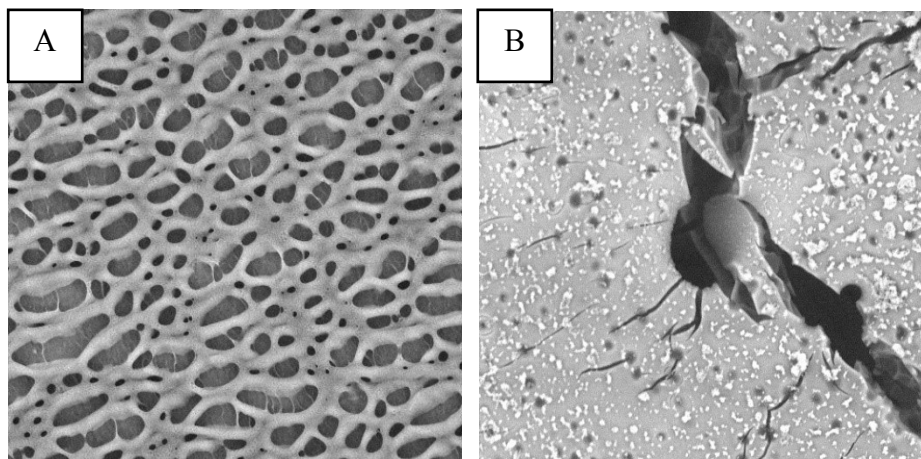
5.2.3 Poměr THF:ETE 2:8

Třetím poměrem ukazujícím vliv metodiky úpravy povrchu byl 2:8 THF:ETE. Na obr. 32 je porovnán vliv velikosti jedné dávky nanášené na statický vzorek PS. Obr. 33 srovnává statickou a dynamickou metodu při ekvivalentním objemu dávkovaného rozpouštědla.

Další zvýšení podílu dobrého rozpouštědla má za následek, že pomocí statické metody prakticky nelze připravit ani pomocí malého objemu jedné dávky strukturu podobnou, té která může být generována na SPIN-COATERU, viz porovnání Obr. 32 a 33.



Obr. 32 – Vliv velikosti dávky směsného rozpouštědla (**2 obj. díly THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno **(A) 100, (B) 200, (C) 400, (D) 800, (E) 1000 µl STATICKY** při teplotě misky 24,0 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,0 °C. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 µm.



Obr. 33 – Srovnání způsobu dávkování směsného rozpouštědla (2 obj. dílů THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu) (A) 5x 200 μl po 5ti sekundách na SPIN-COATERU, (B) 1000 μl STATICKY. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm .

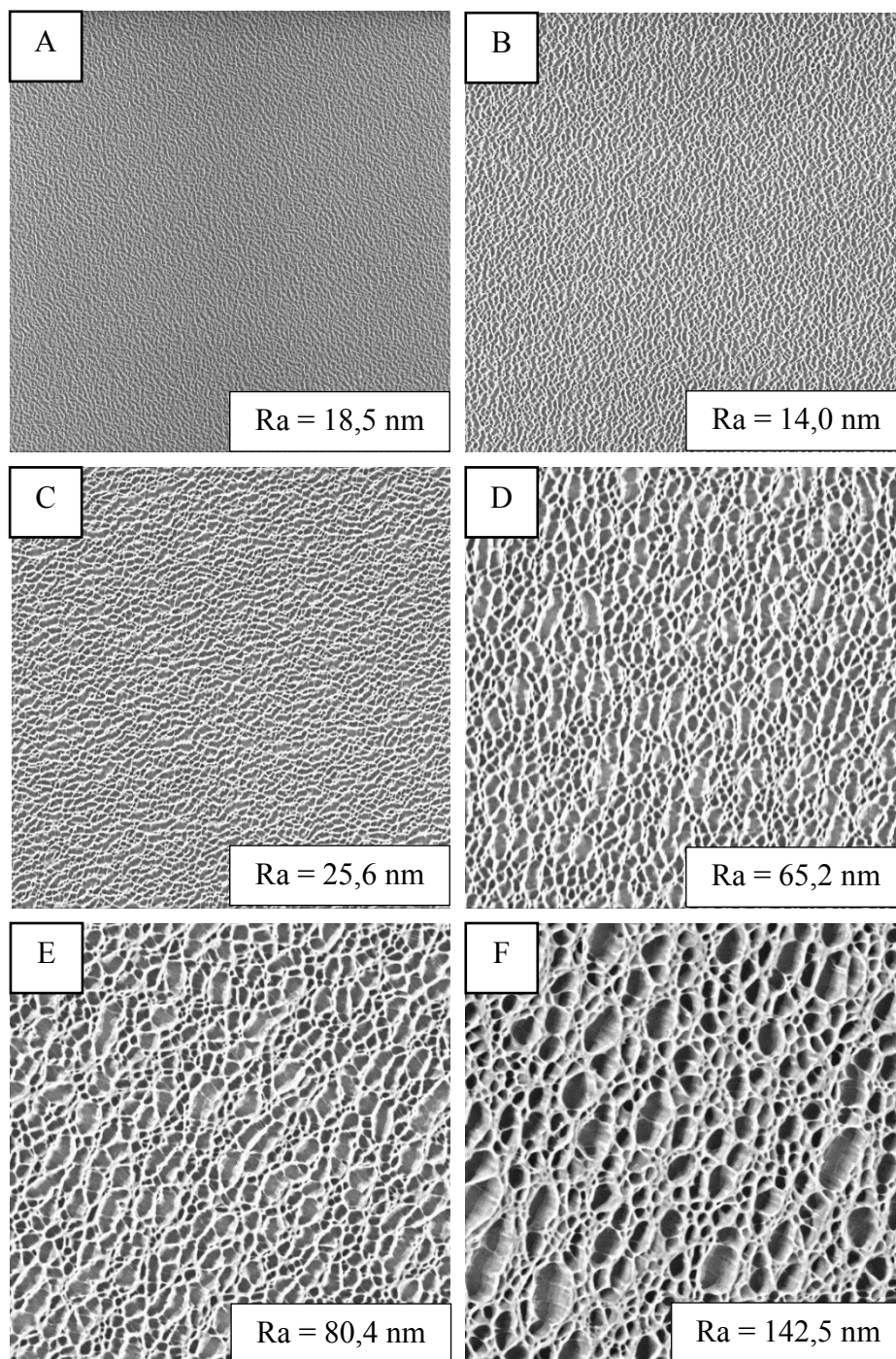
5.3 Vliv teploty směsného roztoku deponovaného na povrch PS

Jaký vliv má změna teploty směsného rozpouštědla na změnu povrchové mikro textury PS udržovaného při konstantní laboratorní teplotě bude opět diskutováno na třech rozdílných poměrech THF:ETEHE.

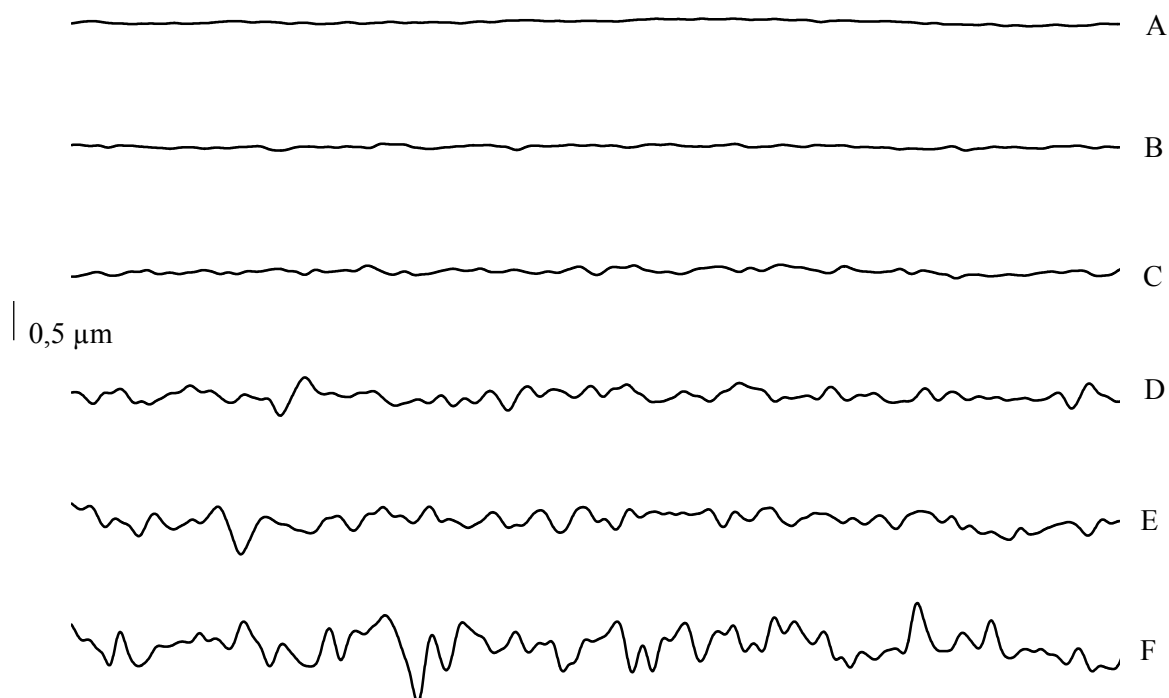
5.3.1 Poměr THF:ETEHE 1,5:8,5

Prvním poměrem ukazujícím vliv teploty směsného rozpouštědla byl 1,5:8,5 THF:ETEHE. Na Obr. 34 je porovnán vliv rozdílných teplot na změnu velikosti a rozložení povrchových pórů spolu se změnami povrchové drsnosti. V Grafu 5 jsou porovnány profily jednotlivých povrchů.

Z výsledků uvedených na Obr. 34 a z Grafu 5 plyne, že s rostoucí teplotou deponovaného roztoku roste velikost a hloubka jednotlivých pórů. S čímž přímo souvisí zvyšování parametru R_a . Tuto změnu lze vysvětlit následujícím způsobem. Zvýšená teplota deponovaného roztoku má za následek rychlejší pronikání THF do povrchu PS. V důsledku čehož dojde k vytvoření silně nabobtnalé mobilní vrstvy polymeru, jenž může být snáze formována Do protáhlých prohlubní pomocí špatného rozpouštědla.



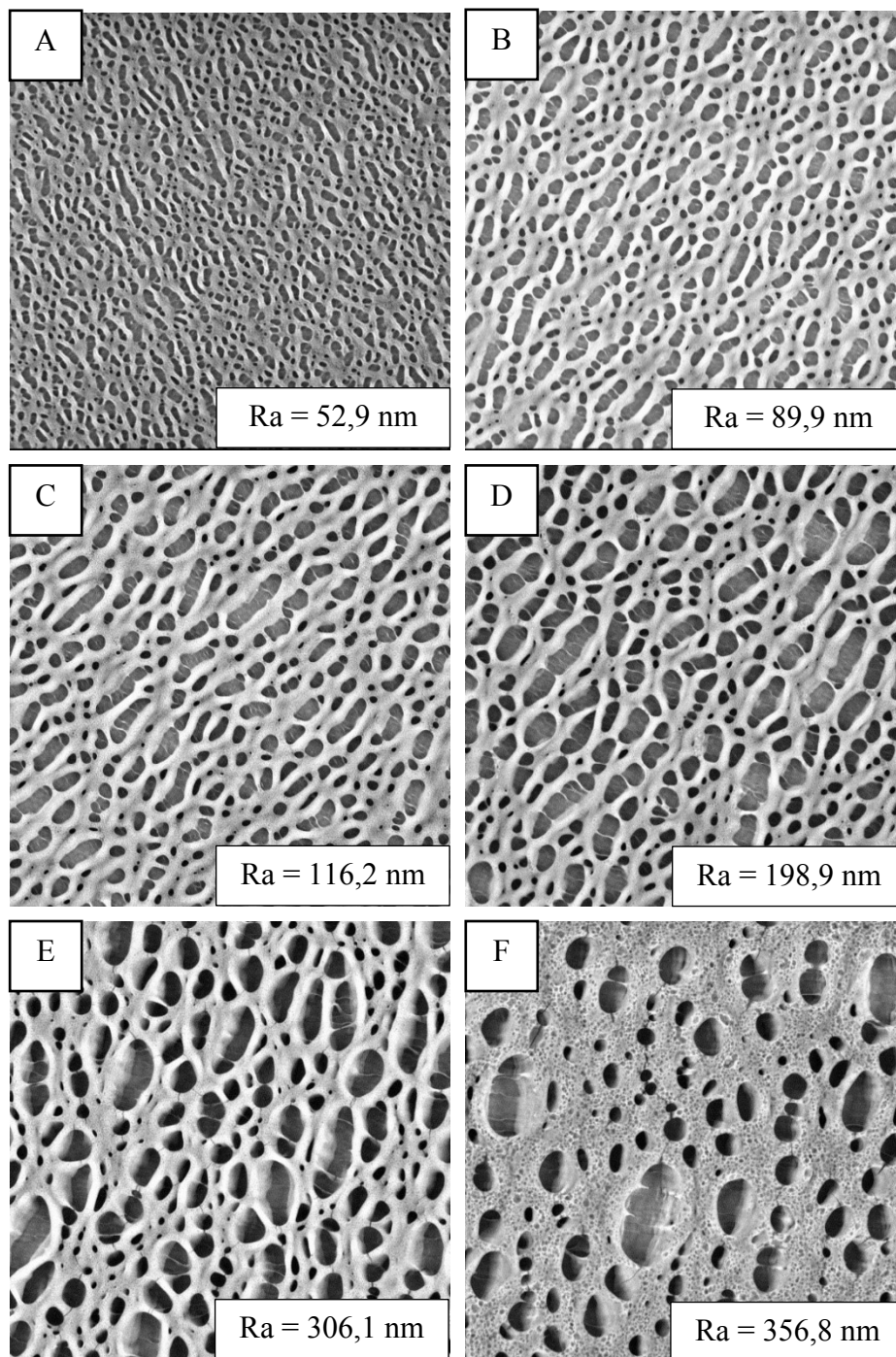
Obr. 34 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílů 2-ethoxyethanolu) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno 5 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μ l v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 22,9 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku (A) 5 °C, (B) 10 °C, (C) 15 °C, (D) 20 °C, (E) 30 °C a (F) 35 °C. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μ m.



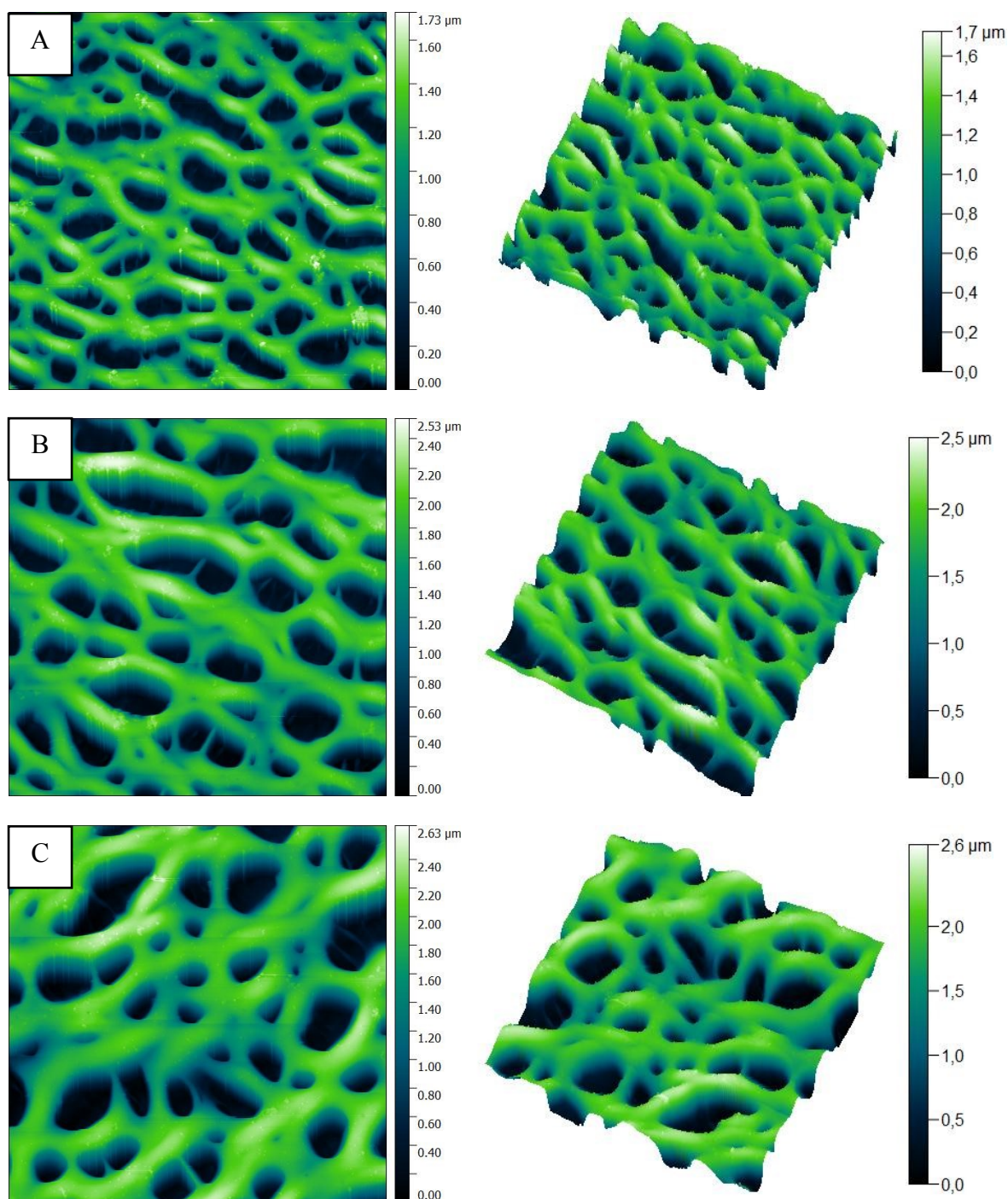
Graf 5 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu) na změnu profilu PS misek. Pro (A) 5 °C, (B) 10 °C, (C) 15 °C, (D) 20 °C, (E) 30 °C a (F) 35 °C. Zobrazená vzdálenost 1000 μm.

5.3.2 Poměr THF:ETE 2:8

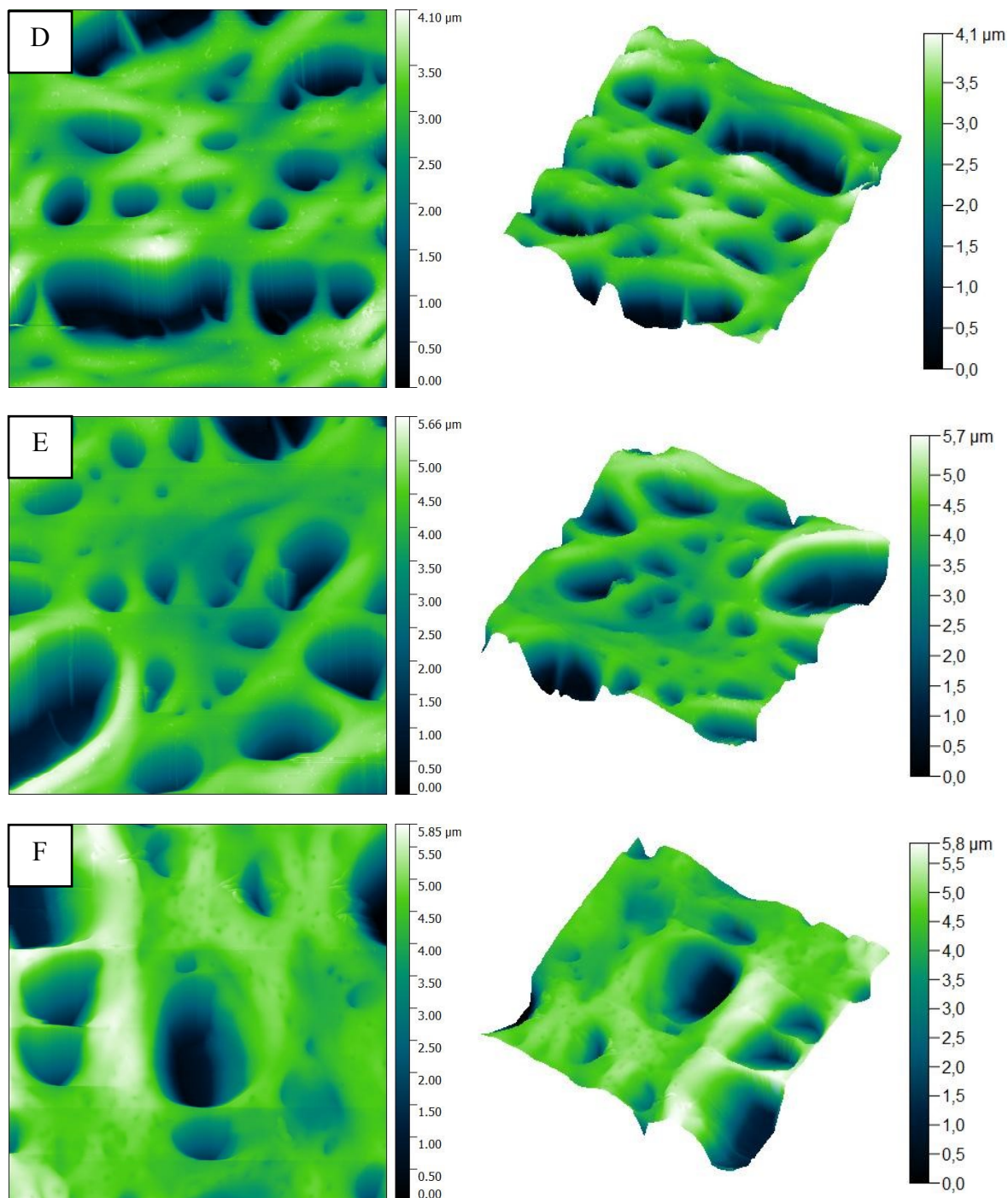
Druhým poměrem ukazujícím vliv teploty směsného rozpouštědla byl 2:8 THF:ETE. Na Obr. 35 je porovnán vliv rozdílných teplot na změnu velikosti a rozložení povrchových pórů spolu se změnami povrchové drsnosti. V Grafu 6 jsou porovnány profily jednotlivých povrchů. Mimo standardní charakterizace pomocí SEM a profilometrie byla tato sada vzorků charakterizována pomocí AFM. Výsledky z této charakterizace jsou uvedeny na Obr. 36 a 37. Tato zobrazení přímo vystihují 3D strukturu generovaných mikropórů a umožňují přesné stanovení hloubek jednotlivých mikropórů ne jak tomu je v případě dat profilometrických měření, viz. Graf 6, kde jsou získaná data zobrazena velkým poloměrem křivosti měřicího hrotu (12,5 μm). Zatímco poloměr měřicího hrotu u AFM je v rozmezí 5 až 10 nm.



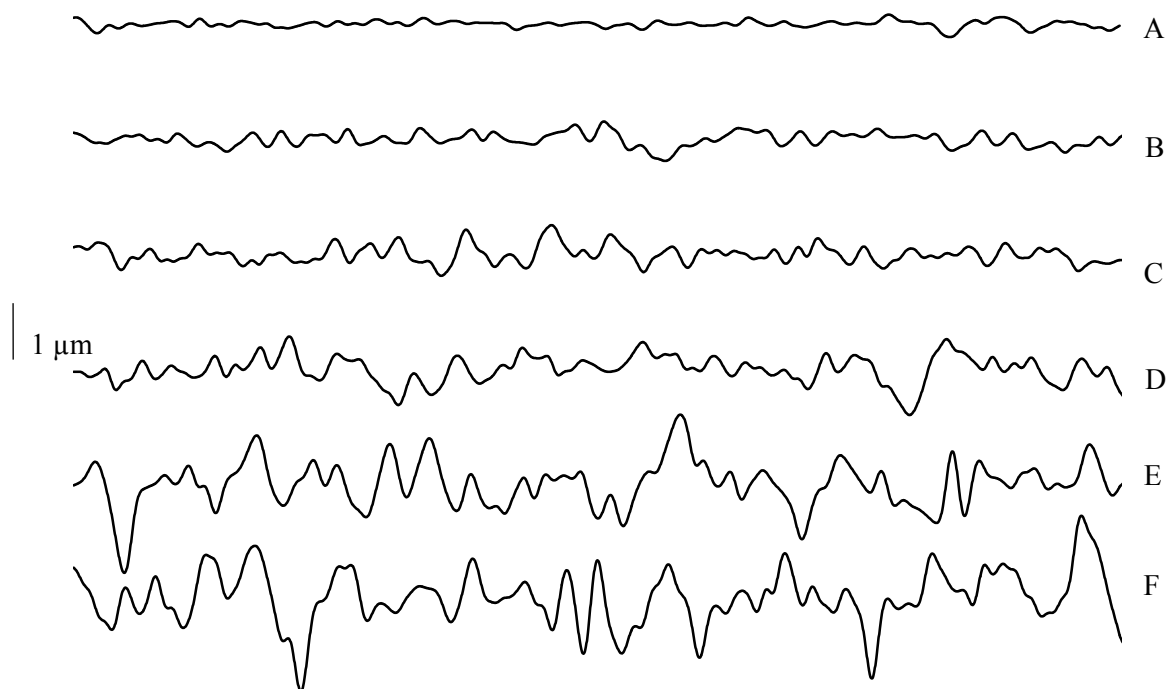
Obr. 35 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (2 obj. dílů THF : 8 obj. dílů 2-ethoxyethanolu) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno 5 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μ l v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 22,9 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku (A) 5 °C, (B) 10 °C, (C) 15 °C, (D) 20 °C, (E) 30 °C a (F) 35 °C. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μ m.



Obr. 36 – Snímky z AFM a 3D náhled odpovídající povrchům na Obr. 35. Velikost zobrazených ploch 35x35 μm .



Obr. 37 – Snímky z AFM a 3D náhled odpovídající povrchům na Obr. 35. Velikost zobrazených ploch 35x35 μm .

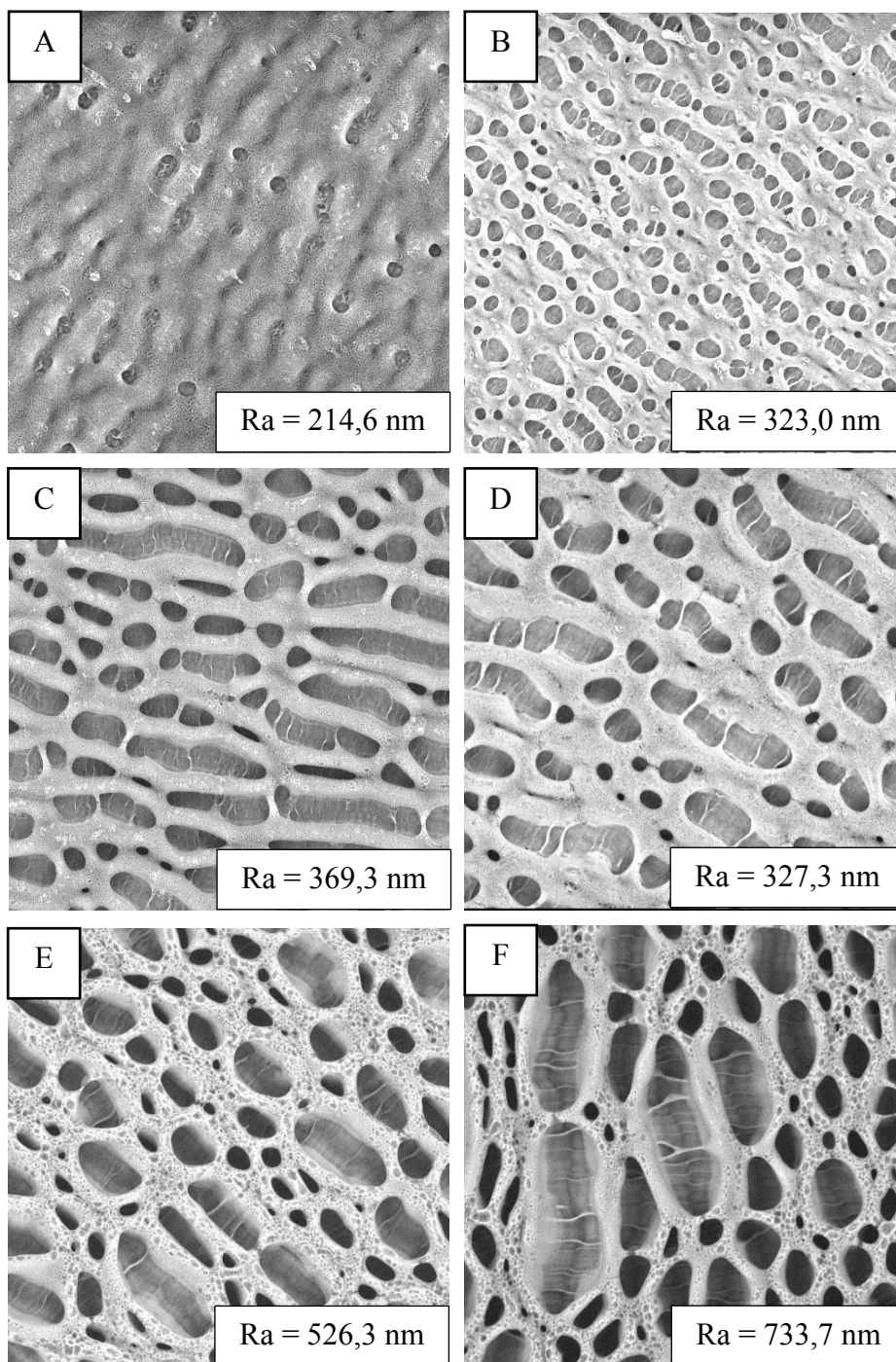


Graf 6 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (**2 obj. dílů THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 5 °C**, **(B) 10 °C**, **(C) 15 °C**, **(D) 20 °C**, **(E) 30 °C** a **(F) 35 °C**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm.

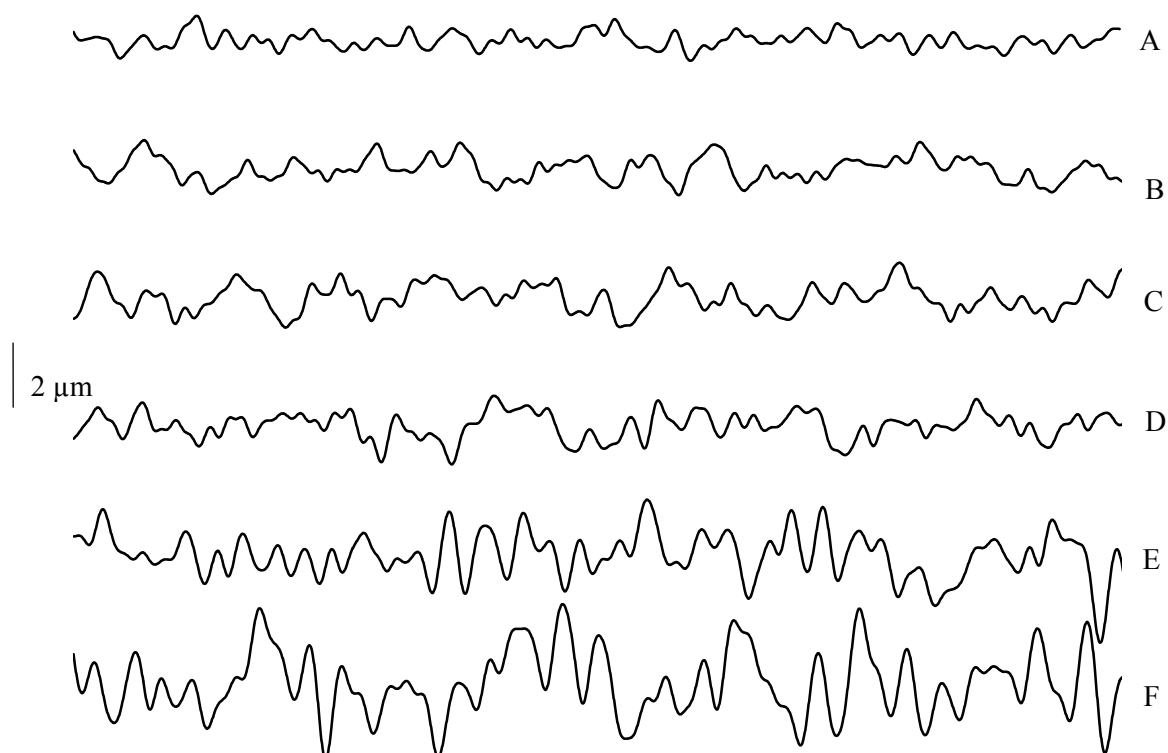
Další zvýšení podílů THF v roztoku oproti ETEH na hodnotu 2:8 má za následek změnu systematický nárůst velikosti pórů oproti experimentům popsaným pro nižší podíl THF v roztoku, viz předešlá podkapitola. Tato skutečnost není ničím překvapující. Co je ovšem zajímavé, že v případě tohoto poměru vzniká na povrchu připraveném z roztoku o nejvyšší teplotě sekundární mikro a nano struktura, viz Obr. 35 F. Tuto sekundární strukturu lze pozorovat v mnohem větší míře i u dalšího (vyššího) poměru THF v roztoku, viz následující podkapitola, viz Obr. 38 C až 38 F.

5.3.3 Poměr THF:ETE 2,5:7,5

Třetím poměrem ukazujícím vliv teploty směsného rozpouštědla byl 2,5:7,5 THF:ETE. Na Obr. 38 je porovnán vliv rozdílných teplot na změnu velikosti a rozložení povrchových pórů spolu se změnami povrchové drsnosti. V Grafu 7 jsou porovnány profily jednotlivých povrchů.

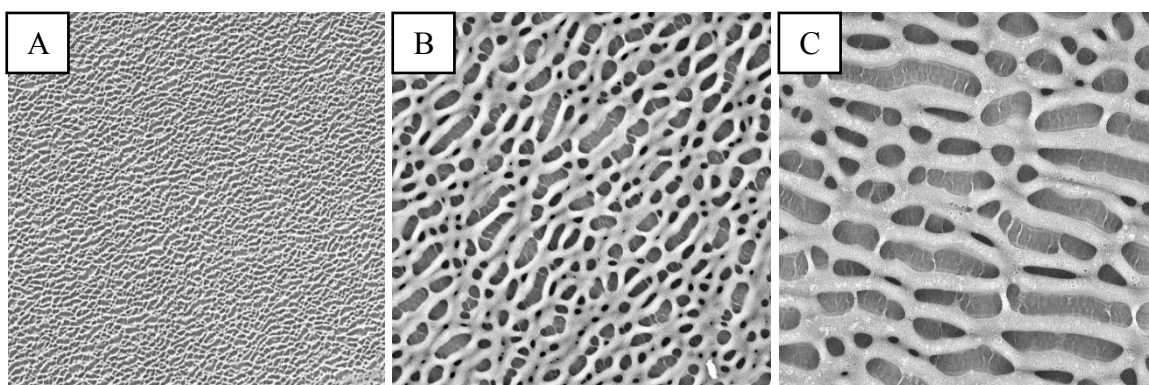


Obr. 38 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (2,5 obj. dílů THF : 7,5 obj. dílů 2-ethoxyethanolu) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno 5 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μ l v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 22,9 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku (A) 5 °C, (B) 10 °C, (C) 15 °C, (D) 20 °C, (E) 30 °C a (F) 35 °C. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μ m.



Graf 7 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (**2,5 obj. dílů THF : 7,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 5 °C**, **(B) 10 °C**, **(C) 15 °C**, **(D) 20 °C**, **(E) 30 °C** a **(F) 35 °C**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm .

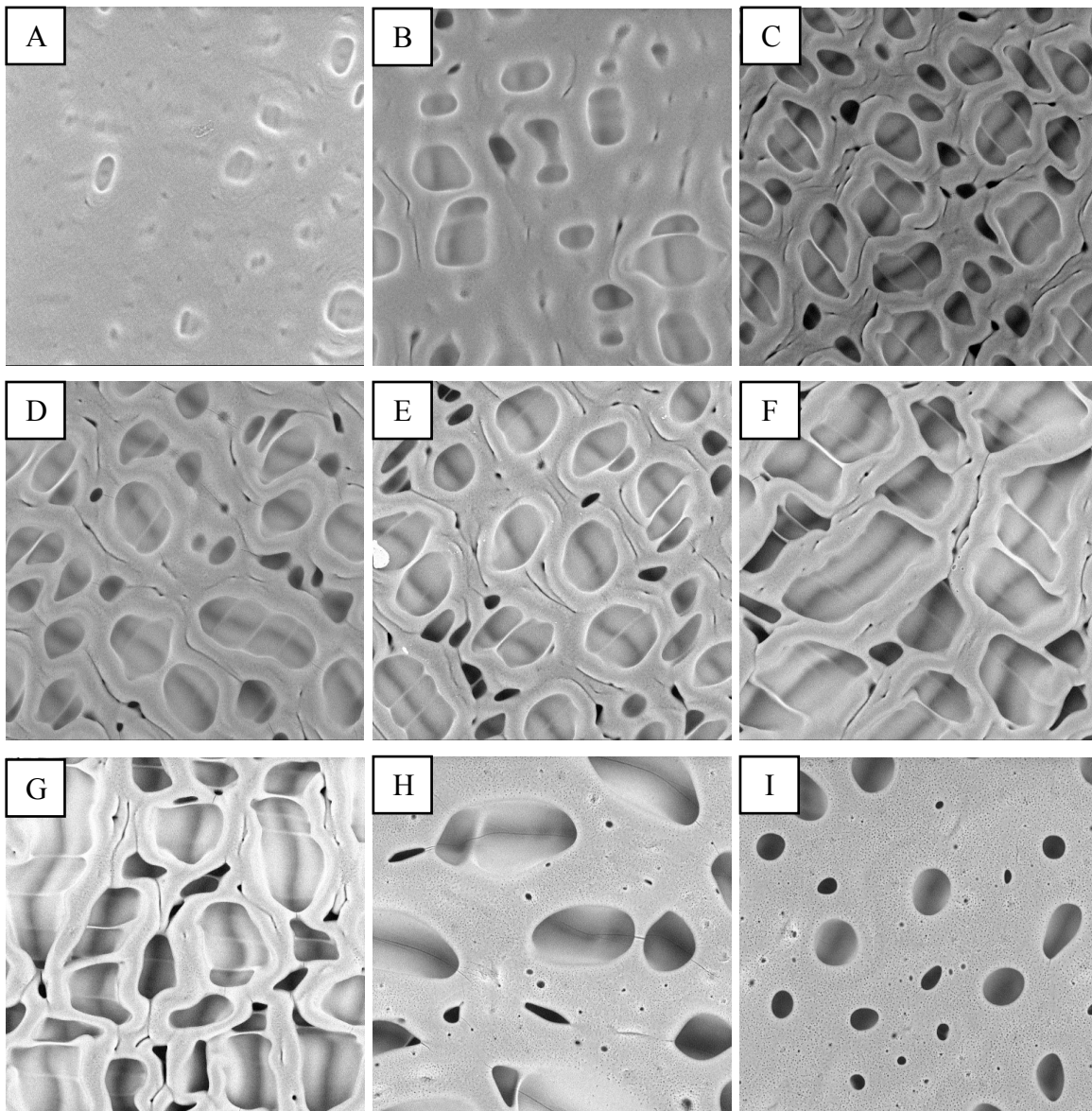
Na Obr. 39 je pro názornost uvedeno srovnání všech tří porovnávaných podílů dobrého a špatného rozpouštědla deponovaného při jedné teplotě. Z tohoto porovnání je patrné jak s rostoucí podílem THF v roztoku roste velikost a protažení vznikajících mikroprohlubní.



Obr. 39 – Srovnání vlivu teploty směsného rozpouštědla (**15 °C**) na změnu povrchové topografie PS misek pro různé poměry směsného rozpouštědla **(A) 1,5:8,5**, **(B) 2:8**, **(C) 2,5:7,5**. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm .

5.4 Voda jako špatné rozpouštědlo

V rámci poslední diskutované proměnné byla studována možnost přípravy mikro-porézního povrchu pomocí směsného rozpouštědla, v němž byl ETEH nahrazen ultračistou vodou.



Obr. 40 – Vliv poměru dobrého a špatného rozpouštědla (A) 4:6, (B) 5:5, (C) 5,2:4,8; (D) 5,4:4,6; (E) 5,6:4,4; (F) 5,8:4,2 (G) 6:4, (H) 7:3, (I) 8:2 obj. dílů THF : obj. dílům vody na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno 5 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,8 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,8 $^{\circ}\text{C}$. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 268x268 μm .

Z výsledků prezentovaných na Obr. 40 je patrné, že pokud chceme připravit porézní struktury pomocí tohoto typu směsi dobrého a špatného rozpouštědla musíme použít zcela odlišné poměry jednotlivých složek oproti výše diskutovaným výsledkům pro THF+ETEH. Mimo to vznikají daleko větší póry s výrazně odlišnou geometrií a systém neumožňuje širší změnu poměru THF:vodě, jak tomu bylo v případě THF:ETEH.

ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na přípravu a charakterizaci porézních povrchů na bázi polystyrenu.

V teoretické části byly uvedeny základní typy a postupy povrchových úprav a zvláště pak povrchových úprav PS. Podrobněji byly popsány metodiky založené na působení směsi rozpouštědel využívaných pro generaci mikropórů na povrchu polymerních materiálů.

V rámci experimentální části práce byl popsán vliv počtu jednotlivých dávek deponovaných na povrch, velikost jedné dávky, teploty směsného rozpouštědla, poměru složek v použitém rozpouštědle a vliv rotace vzorku oproti statickému uspořádání experimentu.

Bylo zjištěno, že s rostoucím počtem dávek roste velikost a hloubka vznikajících mikropórů. Rostoucí podíl dobrého rozpouštědla vzhledem ke špatnému má také za následek růst velikosti vznikajících pórů a změnu tvaru rozhraní mezi jednotlivými prohlubněmi. S rostoucí velikostí pórů roste logicky hodnota parametru povrchové drsnosti, což mimo jiné vypovídá o tom, že změna velikosti pórů je spojena s růstem jejich hloubky. Kontaktní úhly smáčení se mění u srovnávaných systémů do 3 dávky, po jejím překročení se ustaluje na srovnatelné hodnotě v rámci chyby měření.

Experimenty věnované vlivu objemu jedné dávky směsného rozpouštědla deponovaného na statický vzorek ukázaly význam rotace vzorku na typ vznikající struktury. Při malém podílu THF v roztoku a nízkých objemech lze připravit zdánlivě podobné porézní povrchy jak na statickém tak na rotujícím vzorku. Nicméně ve statickém režimu nelze dále variovat velikost jednotlivých mikropórů. Při vyšším podílu THF v roztoku nebo vyšším objemu jedné dávky směsného rozpouštědla nelze pomocí statické metody připravit uniformní mikroporózní struktury aniž bychom pozorovali porušená rozhraní mezi jednotlivými prohlubněmi.

Zvýšení teploty deponované směsi dobrého a špatného rozpouštědla má za následek rychlejší pronikání THF do polymeru, čím je umožněn vznik dostatečně mobilní vrstvy polymeru. Tato skutečnost následně umožňuje růst velikosti povrchových prohlubní a jejich deformaci do protáhlého tvaru v důsledku rotace vzorku. Při vyšších podílech THF v roztoku způsobují vyšší teploty deponovaného roztoku vznik sekundární mikro a nano struktury na rozhraní velkých pórů.

Bylo zjištěno, že pomocí směsi THF s vodou lze za určitého poměru těchto složek generovat povrchové mikropóry. Tyto struktury jsou daleko větší a diametrálně odlišné od struktur připravených směsí THF a ETEH. Mimo to pomocí vodného roztoku nelze na spin-coateru výrazněji měnit typ vznikající povrchové mikrostruktury.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Temenoff JS, Mikos AG. *Biomaterials : The Intersection of Biology and Materials Science*. Pearson Prentice Hall; 2008.
2. Ratner BD (Buddy D. *Biomaterials Science : An Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press; 2013.
3. Moncayo M a., Santhanakrishnan S, Vora HD, Dahotre NB. Computational modeling and experimental based parametric study of multi-track laser processing on alumina. *Opt Laser Technol.* 2013;48(June 2013):570-579. doi:10.1016/j.optlastec.2012.11.019.
4. Tanaka H. Viscoelastic phase separation. *J Phys.* 2000;207.
5. Saitoh A, Amutharani D, Yamamoto Y, Tsujita Y, Yoshimizu H, Okamoto S. Structure and Properties of the Mesophase of Syndiotactic Polystyrene IV. Release of Guest Molecules from δ Form of Syndiotactic Polystyrene by Time Resolved FT-IR and WAXD Measurement. *Polym J.* 2003;35(11):868-871. doi:10.1295/polymj.35.868.
6. Yousif E, Haddad R, Salih N, et al. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *Springerplus.* 2013;2(1):398. doi:10.1186/2193-1801-2-398.
7. Zinck P, Bonnet F, Mortreux A, Visseaux M. Functionalization of syndiotactic polystyrene. *Prog Polym Sci.* 2009;34(4):369-392. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.10.003.
8. Jaymand M. Recent progress in the chemical modification of syndiotactic polystyrene. *Polym Chem.* 2014;5(8):2663. doi:10.1039/c3py01551c.
9. Brun N, Bourson P, Margueron S, Duc M. Study of the Thermal Behavior of Syndiotactic and Atactic Polystyrene By Raman Spectroscopy. In: ; 2011:856-861. doi:10.1063/1.3589623.
10. Di Mundo R, De Benedictis V, Palumbo F, d'Agostino R. Fluorocarbon plasmas for nanotexturing of polymers: A route to water-repellent antireflective surfaces. *Appl Surf Sci.* 2009;255(10):5461-5465. doi:10.1016/j.apsusc.2008.09.020.
11. Matsubara K, Danno M, Inoue M, Honda Y, Abe T. Characterization of nitrogen-doped TiO₂ powder prepared by newly developed plasma-treatment system. *Chem Eng J.* 2012;181-182:754-760. doi:10.1016/j.cej.2011.11.075.

12. Matsubara K, Danno M, Inoue M, Nishizawa H, Honda Y, Abe T. Surface fluorination of polystyrene particles via CF₄ plasma irradiation using a barrel-plasma-treatment system. *Surf Coatings Technol.* 2013;236:269-273. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.09.058.
13. Muñoz-Bonilla A, Fernández-García M, Rodríguez-Hernández J. Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach. *Prog Polym Sci.* 2014;39(3):510-554. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.08.006.
14. Pericet-Camara R, Bonaccorso E, Graf K. Microstructuring of Polystyrene Surfaces with Nonsolvent Sessile Droplets. *ChemPhysChem.* 2008;9(12):1738-1746. doi:10.1002/cphc.200800098.
15. DeRosa ME, Hong Y, Faris RA, Rao H. Microtextured polystyrene surfaces for three-dimensional cell culture made by a simple solvent treatment method. *J Appl Polym Sci.* 2014;131(14). doi:10.1002/app.40181.
16. Wrzecionko E, Minařík A, Smolka P, et al. Variations of Polymer Porous Surface Structures via the Time-Sequenced Dosing of Mixed Solvents. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2017;9(7):6472-6481. doi:10.1021/acsami.6b15774.
17. Zhai S, Zhi Y-Y, Hu E-J, Shen Q. Formation of superhydrophobic polystyrene film by electric-assisted phase separation. *Mater Lett.* 2015;155:54-57. doi:10.1016/j.matlet.2015.04.120.
18. Zhai S, Ye J-R, Wang N, et al. Fabrication of porous film with controlled pore size and wettability by electric breath figure method. *J Mater Chem C.* 2014;2(35):7168. doi:10.1039/C4TC01271B.
19. Ye J-R, Chen L, Zhang Y, Zhang Q-C, Shen Q, Cuisinier F. Turning the chitosan surface from hydrophilic to hydrophobic by layer-by-layer electro-assembly. *RSC Adv.* 2014;4(102):58200-58203. doi:10.1039/C4RA10327K.
20. Cheng YT, Rodak DE, Wong CA, Hayden CA. Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves. *Nanotechnology.* 2006;17(5):1359-1362. doi:10.1088/0957-4484/17/5/032.
21. Tan S, Xie Q, Lu X, Zhao N, Zhang X, Xu J. *One Step Preparation of Superhydrophobic Polymeric Surface with Polystyrene under Ambient Atmosphere.* Vol 322.; 2008. doi:10.1016/j.jcis.2008.02.066.

22. Chen W, Fadeev AY, Hsieh MC, Öner D, Youngblood J, McCarthy TJ. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. *Langmuir*. 1999;15(10):3395-3399. doi:10.1021/la990074s.
23. Agarwal S, Horst S, Bognitzki M. Electrospinning of fluorinated polymers: Formation of superhydrophobic surfaces. *Macromol Mater Eng*. 2006;291(6):592-601. doi:10.1002/mame.200600076.
24. Wrzecionko E. Příprava a charakterizace polymerních vrstev ze zředěných roztoků. 2014. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav fyziky a mater. inženýrství. Vedoucí práce Minařík, Antonín.
25. Smolka P, Minařík A, Rafajová M, Ponížil P. *Přenosný Laboratorní Goniometr: FUNKČNÍ VZOREK*. Zlín; 2011.
26. Lee D-H, Cho N-G. Assessment of surface profile data acquired by a stylus profilometer. *Meas Sci Technol*. 2012;23(10):105601. doi:10.1088/0957-0233/23/10/105601.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PS	Polystyren
sPS	Syndiotaktický polystyren
aPS	Ataktický polystyren
Ar	Argon
scm	Čtverečních centimetrů za minutu
PECVD	Chemická depozice z plynné fáze podporovaná plasmatem
PTFE	Polytetrafluorethylen
BF	Breath figures
THF	Tetrahydrofuran
IPA	Isopropanol
DMF	Dimethylformamid
HMW PS	PS s vyšší střední molekulovou hmotností
LMW PS	PS s nižší střední molekulovou hmotností
ETHE	2-ethoxyethanol
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
AFM	Mikroskop atomárních sil

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Zjednodušené schéma plasma reaktoru. ¹	13
Obr. 2 – Princip využití laserového paprsku pro modifikaci povrchové topografie. ³	15
Obr. 3 – Příklad využití metody fázové separace pro modifikaci povrchové topografie polymerního materiálu. Fázové separace (A) bikontinuální a (B) kapková. ⁴	16
Obr. 4 – Uspořádání monomerních jednotek v makromolekule PS. ⁵	17
Obr. 5 – (A) Pohled shora a (B) o 60° pootočené SEM snímky vzorků PS plasmovaných CF ₄ plasmou při 150 W pro různou dobu plasmování. V řádku (C) pohled z úhlu na vzorky leptané CF ₄ plasmou s následnou depozicí C ₄ F ₈ s rozdílnou dobou leptání a příslušnými kontaktními úhly pro vodu. ¹⁰	19
Obr. 6 – Schéma „barrel-plasma-treatment“ systému. ¹¹	20
Obr. 7 – Princip metody BF. Popisky k jednotlivým krokům jsou uvedeny v textu. ¹³	21
Obr. 8 –(A) difúze toluenu do polystyrenu pokrytého sedícími kapkami 1:1 směsi vody a ethylenglykolu a (B) vysychání expandovaného povrchu polystyrenu. ¹⁴	22
Obr. 9 – (A) struktury na povrchu polystyrenu po 5 minutách vystavení parám toluenu a následné kondenzaci mikrokapek vody, (B) výškový profil jednoho z kráterů. ¹⁴	23
Obr. 10 – (A) PS testovaný směsí THF a IPA. (B) Průhledný PS testovaný směsí THF a H ₂ O. (C) Obrázek ze stereomikroskopu vzorku na (A), měřítko 265 μm. (D) Obrázek ze stereomikroskopu vzorku na (B), měřítko 265 μm. (E) snímek ze SEM vzorku na (A), měřítko 100 μm. Vložený SEM snímek je stejný vzorek, měřítko 25 μm. (F) snímek ze SEM vzorku na (B), měřítko 100 μm. ¹⁵	24
Obr. 11 – Časově sekventovaná fázová separace vyvolaná působením směsi rozpouštědel. ¹⁶	25
Obr. 12 – Schéma zařízení pro vyvolání fázové separace za pomoci elektrického napětí. ¹⁷	26
Obr. 13 – Struktury na povrchu PS vzniklé pomocí fázové separace indukované napětí 0, 1000 a 3000V. ¹⁷	27
Obr. 14 – Struktura povrchu lotosového listu. ²⁰	28
Obr. 15 – (A) HMW PS z roztoku THF. (B) a (C) HMW PS z roztoku DMF. (D) PS s nižší střední molekulární hmotností z roztoku DMF. Na (C) a (D) je rovněž vidět sedící kapka vody. ²¹	29

- Obr. 16 – Home-made spin-coater – zkonstruovaný pro depozici tenkých polymerních vrstev v laboratoři UFMI, FT, UTB ve Zlíně..... 32
- Obr. 17 – Použitý skenovací elektronový mikroskop Phenom G2 Pro. 33
- Obr. 18 – Mikroskop atomárních sil NTEGRA-Prima..... 33
- Obr. 19 – Přenosný laboratorní goniometr. ²⁵ 34
- Obr. 20 – Princip kontaktní profilometrie (vlevo), použitý kontaktní profilometr (vpravo). ²⁶ 34
- Obr. 21 – Vzhled neupraveného povrchu PS, včetně uvedeného kontaktního úhlu smáčení vodou..... 35
- Obr. 22 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílů 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (**A**) **1**, (**B**) **2**, (**C**) **3**, (**D**) **4**, (**E**) **5**, (**F**) **6** dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μ l v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,0 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,0 °C. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μ m..... 36
- Obr. 23 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílů 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (**G**) **7**, (**H**) **8**, (**I**) **9**, (**J**) **10** dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μ l v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,0 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,0 °C. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μ m..... 37
- Obr. 24– Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílů 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (**A**) **1**, (**B**) **2**, (**C**) **3**, (**D**) **4**, (**E**) **5**, (**F**) **6** dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μ l v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,1 °C a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,1 °C. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μ m..... 39

- Obr. 25 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (**G**) 7, (**H**) 8, (**I**) 9, (**J**) 10 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,1 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,1 $^{\circ}\text{C}$. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 40
- Obr. 26 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**2 obj. díly THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (**A**) 1, (**B**) 2, (**C**) 3, (**D**) 4, (**E**) 5, (**F**) 6 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,9 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,9 $^{\circ}\text{C}$. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 42
- Obr. 27 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**2 obj. díly THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Byla deponována (**G**) 7, (**H**) 8, (**I**) 9 (**J**) 10 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,9 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,9 $^{\circ}\text{C}$. Jsou zobrazeny i příslušné kontaktní úhly smáčení vodou a povrchová drsnost Ra. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 43
- Obr. 28 – Vliv velikosti dávky směsného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno (**A**) 100, (**B**) 200, (**C**) 400, (**D**) 800, (**E**) 1000 μl STATICKY při teplotě misky 24,0 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,0 $^{\circ}\text{C}$. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 46
- Obr. 29 – Srovnání způsobu dávkování směsného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) (**A**) 5x 200 μl po 5ti sekundách na SPIN-COATERu, (**B**) 1000 μl STATICKY. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 47
- Obr. 30 – Vliv velikosti dávky směsného rozpouštědla (**1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo

- deponováno (A) 100, (B) 200, (C) 400, (D) 800, (E) 1000 μl STATICKY při teplotě misky 24,0 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,0 $^{\circ}\text{C}$.
Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 48
- Obr. 31 – Srovnání způsobu dávkování směsného rozpouštědla (**1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) (A) 5x 200 μl po 5ti sekundách na SPIN-COATERU, (B) 1000 μl STATICKY. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 49
- Obr. 32 – Vliv velikosti dávky směsného rozpouštědla (**2 obj. díly THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno (A) 100, (B) 200, (C) 400, (D) 800, (E) 1000 μl STATICKY při teplotě misky 24,0 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,0 $^{\circ}\text{C}$.
Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 50
- Obr. 33 – Srovnání způsobu dávkování směsného rozpouštědla (**2 obj. dílů THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) (A) 5x 200 μl po 5ti sekundách na SPIN-COATERU, (B) 1000 μl STATICKY. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 51
- Obr. 34 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno 5 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 22,9 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku (A) 5 $^{\circ}\text{C}$, (B) 10 $^{\circ}\text{C}$, (C) 15 $^{\circ}\text{C}$, (D) 20 $^{\circ}\text{C}$, (E) 30 $^{\circ}\text{C}$ a (F) 35 $^{\circ}\text{C}$. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 52
- Obr. 35 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (**2 obj. dílů THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno 5 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 22,9 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku (A) 5 $^{\circ}\text{C}$, (B) 10 $^{\circ}\text{C}$, (C) 15 $^{\circ}\text{C}$, (D) 20 $^{\circ}\text{C}$, (E) 30 $^{\circ}\text{C}$ a (F) 35 $^{\circ}\text{C}$. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 54
- Obr. 36 – Snímky z AFM a 3D náhled odpovídající povrchům na Obr. 35. Velikost zobrazených ploch 35x35 μm 55
- Obr. 37 – Snímky z AFM a 3D náhled odpovídající povrchům na Obr. 35. Velikost zobrazených ploch 35x35 μm 56

- Obr. 38 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (**2,5 obj. dílů THF : 7,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno 5 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 22,9 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku **(A) 5 $^{\circ}\text{C}$, (B) 10 $^{\circ}\text{C}$, (C) 15 $^{\circ}\text{C}$, (D) 20 $^{\circ}\text{C}$, (E) 30 $^{\circ}\text{C}$ a (F) 35 $^{\circ}\text{C}$** . Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 58
- Obr. 39 – Srovnání vlivu teploty směsného rozpouštědla (**15 $^{\circ}\text{C}$**) na změnu povrchové topografie PS misek pro různé poměry směsného rozpouštědla **(A) 1,5:8,5, (B) 2:8, (C) 2,5:7,5**. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 134x134 μm 59
- Obr. 40 – Vliv poměru dobrého a špatného rozpouštědla **(A) 4:6, (B) 5:5, (C) 5,2:4,8; (D) 5,4:4,6; (E) 5,6:4,4; (F) 5,8:4,2 (G) 6:4, (H) 7:3, (I) 8:2 obj. dílů THF : obj. dílům vody** na změnu povrchové topografie PS misek. Bylo deponováno 5 dávek směsného rozpouštědla každá o objemu 200 μl v intervalu po 5 sekundách. Vzorky připravené na spin-coateru při teplotě misky 24,8 $^{\circ}\text{C}$ a teplotě deponovaného směsného roztoku 24,8 $^{\circ}\text{C}$. Velikost zobrazených ploch pomocí SEM, 268x268 μm 61

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Techniky používané pro modifikaci přírodních a syntetických polymerů.

2	14
---	-------	----

SEZNAM GRAFŮ

- Graf 1 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (E) 5, (F) 6, (G) 7, (H) 8, (I) 9 a (J) 10 dávek**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm 38
- Graf 2 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**1,75 obj. dílů THF : 8,25 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (E) 5, (F) 6, (G) 7, (H) 8, (I) 9 a (J) 10 dávek**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm 41
- Graf 3 – Vliv počtu opakujících se dávek směsného rozpouštědla (**2 obj. dílů THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4, (E) 5, (F) 6, (G) 7, (H) 8, (I) 9 a (J) 10 dávek**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm 44
- Graf 4 – Vývoj kontaktního úhlu smáčení pro poměry THF:ETHE 1,5:8,5; 1,75:8,25 a 2:8. 44
- Graf 5 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (**1,5 obj. dílů THF : 8,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 5 °C, (B) 10 °C, (C) 15 °C, (D) 20 °C, (E) 30 °C a (F) 35 °C**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm 53
- Graf 6 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (**2 obj. dílů THF : 8 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 5 °C, (B) 10 °C, (C) 15 °C, (D) 20 °C, (E) 30 °C a (F) 35 °C**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm 57
- Graf 7 – Vliv teploty směsného rozpouštědla (**2,5 obj. dílů THF : 7,5 obj. dílům 2-ethoxyethanolu**) na změnu profilu PS misek. Pro **(A) 5 °C, (B) 10 °C, (C) 15 °C, (D) 20 °C, (E) 30 °C a (F) 35 °C**. Zobrazená vzdálenost 1000 μm 59