

Povrchové úpravy polyesteru v plazmatu

Bc. Iva Macková

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Iva MACKOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Povrchové úpravy polyesteru v plazmatu**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma.
2. Provedte úpravy polyesteru v plazmatu podle pokynů vedoucího.
3. Provedte charakterizace povrchů polyesteru (AFM, kontaktní úhel smáčení, SEM, dle možností XPS na VŠCHT).
4. Vyhodnoťte měření a provedte dizkuzi výsledků.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Roth J.R.: **Industrial plasma engineering**, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
2. Chen F.F.: **Úvod do fyziky plazmatu**, Akademia, Praha, 1984.
3. **Relevantní impaktované časopisy**, např.: Vacuum, Current Applied Physics, Applied Physics, Journal of Physics D, Applied Surface Science, Surface and Coatings Technology, Materials Science and Engineering.
4. Lehocký, M., Mráček, A., Czechoslovak J. Phys. 56:B1277-B1282, (2006).
5. Chu P. K. et al., Materials Science and Engineering, R 36, 143-206, (2002).

Vedoucí diplomové práce:

Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

19. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Tato práce je soustředěna na povrchové úpravy materiálů. Konkrétně se zaměřením na polyester, který je podrobněji rozebírán v teoretické části. Další část rešerše diplomové práce se zaměřuje na možnosti povrchových úprav polyesteru, hlavně s využitím plazmatu. V experimentální části byl polyester plazmován v různých atmosférách plynů (vzduch, Ar+vzduch, Ar+N₂, Ar+C₄F₈). Povrchově upravený polyester byl charakterizován metodami: AFM, XPS a měřením kontaktního úhlu smáčení – metodou sedící kapky. Cílem této diplomové práce není pouze povrchová úprava polyesterových filmů, ale i studium změn vlastností upravených povrchů v čase.

Klíčová slova: polyester, nízkoteplotní plazma, povrchové úpravy

SUMMARY

This thesis is focused on a material surface modification, especially on polyester. This material was described in the theoretical part. Currently, the plasma surface modification possibilities of polyester are discussed. The goals of experimental work were surface modification of polyester in various gases (air, Ar+air, Ar+N₂, Ar+C₄F₈). The surface changes were characterized by following physical methods: AFM (atomic force microscopy), XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) and the contact angle measurement (sessile drop method). The material changes were studied in time. In this case, the changes were observed and discussed.

Key words: polyester, low-temperature plasma, plasma surface modification

Moje poděkování patří především Mgr. Aleši Mráčkovi, Ph.D. za vedení diplomové práce, za cenné rady a připomínky při jejím vypracovávání.

Ráda bych také poděkovala Ing. Ondřeji Grulichovi a Tatjaně Filipik za pomoc při vyhodnocování výsledků a měření XPS spekter. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D. za pomoc při měření na AFM.

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

Ve Zlíně

.....

Podpis

Příjmení a jméno:

Obor:

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 užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

OBSAH

ÚVOD	5
I TEORETICKÁ ČÁST	6
1 POLYESTERY	7
1.1 CHARAKTERISTIKA.....	7
1.2 HISTORICKÝ VÝVOJ	8
1.3 PŘÍPRAVA.....	9
1.4 VLASTNOSTI.....	9
1.4.1 Chemické vlastnosti	9
1.4.2 Molekulová hmotnost.....	10
1.4.3 Krystalizace.....	10
1.4.4 Teplota tání.....	11
1.4.5 Přehled vlastností	11
1.5 POUŽITÍ	12
2 POLYETHYLENTEREFTALÁT (PET)	13
2.1 HISTORIE	13
2.2 STRUKTURA	13
2.3 VÝROBA	14
2.3.1 Suroviny	14
2.3.2 Výroba z dimethyltereftalátu (DMT)	15
2.3.3 Výroba z čisté kyseliny tereftalové	17
2.4 VLASTNOSTI PET	17
2.5 POUŽITÍ PET	19
3 PLAZMA	22
3.1 HISTORIE.....	22
3.2 VLASTNOSTI A DEFINICE	23
3.3 DRUHY PLAZMATU	29
3.3.1 Dělení dle stupně rozkladů atomů.....	29
3.3.2 Dělení dle stupně ionizace	30
3.3.3 Dělení dle teploty a hustoty.....	30
3.4 PŘÍKLADY APLIKACÍ PLAZMATU.....	33
3.4.1 Povrchové úpravy.....	33
3.4.2 Řezání a sváření plazmatem.....	35
3.4.3 Aplikace v lékařství.....	37
3.4.4 Konzervace archeologických nálezů.....	38
3.4.5 Automobilový průmysl	39
3.4.6 Spalování odpadu pomocí plazmatu	40
4 METODY POUŽÍVANÉ K ANALÝZE POVRCHŮ	41
4.1 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ	41
4.2 XPS (RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE)	42
4.3 AFM (MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍ SIL)	43
II PRAKTICKÁ ČÁST	46
5 POUŽITÝ MATERIÁL	47

5.1	CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU	47
5.2	POUŽITÍ MATERIÁLU	47
5.3	VLASTNOSTI MATERIÁLU	47
6	ÚPRAVY MATERIÁLU V PLAZMATU	49
6.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ K EXPERIMENTU	49
6.2	ÚPRAVA V PLAZMATU	49
6.2.1	Plazma reaktor	49
6.2.2	Úprava vzorků plazmatem	50
7	ANALÝZA POVRCHU	51
7.1	KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ – METODA SEDÍCÍ KAPKY	51
7.2	AFM (MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍ SIL)	52
7.3	XPS (RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE)	53
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	54
8.1	MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ	54
8.2	AFM (MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍ SIL)	60
8.3	XPS (RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE)	61
9	ZÁVĚR	68
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	69
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	73
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK	77
	SEZNAM PŘÍLOH	79

ÚVOD

Polyestery tvoří velkou skupinu makromolekulárních látek, jejichž společným znakem je esterová vazba v hlavním makromolekulárním řetězci. Jedním z nejvýznamnějších lineárních polyesterů v současnosti je polyethyltereftalát (PET). Dříve byl hlavně používán jako vláknový materiál, ale postupem času se jeho použití a aplikace rozšířila do různých průmyslových odvětví. Nejčastěji se používá pro aplikace v obalovém, elektronickém, biomedicínském odvětví a nejvíce je známý pro výrobu PET lahví.

Hydrofóbnost povrchu a adhezivní vlastnosti jsou pro PET charakteristické. Často bývá povrch upravován před samotnou aplikací, což je velmi důležité v biomedicínských aplikacích nebo i k získání hydrofilních vlastností.

Tato práce se zaměřuje na povrchové úpravy PET s využitím plazmatu. Teoretická část práce je soustředěna na PET, plazma a metody, kterých se využívá k analýze povrchů. Vzorky PET byly plazmovány v různých atmosférách plynů a následně byla provedena analýza povrchu XPS, AFM metodou a byl změřen kontaktní úhel smáčení. Získané výsledky jsou diskutovány v experimentální části práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYESTERY

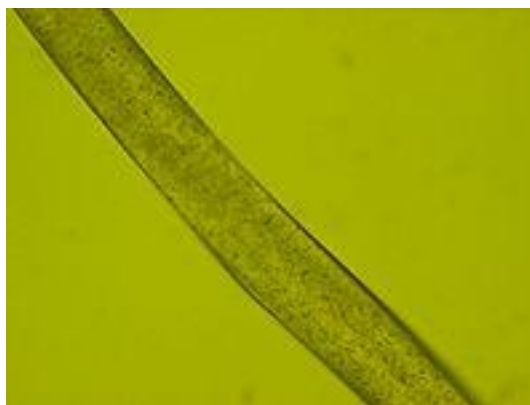
Polyestery tvoří velkou skupinu makromolekulárních látek. Vynikají jak počtem svých představitelů, tak i svým hospodářským významem. Pojem polyestery zahrnuje řadu přírodních látek i velmi důležitých syntetických produktů [1]. Jsou zastoupeny velkou řadou polymerů se značně rozdílnými strukturami a použitím. Mezi polyestery řadíme například polyethyltereftalát, polykarbonáty, nenasycené polyestery a alkydové pryskyřice [2].

1.1 Charakteristika

Pod pojmem polyestery si představíme velkou skupinu polymerů, jejichž společným znakem je přítomnost esterových vazeb v hlavním makromolekulárním řetězci [3].

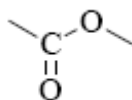
Polyestery jsou někdy označovány zkratkou PES, která se používá i pro polyesterová vlákna, převážně pro polyethyltereftalátová vlákna [3].

- Polyesterová vlákna jsou syntetická vlákna s nejméně 85% esterů, obsahujících dvojmocný glykol a tereftalovou kyselinu. Mají velkou odolnost v oděru, značnou pevnost. Jejich použití v textilním průmyslu je všestranné. Vyrábějí se jako stříž, hedvábí a kabel. Výrobky z polyesterových vláken a směsí jsou pevné, pružné, nemačkové a příjemné na omak [11].



Obr. 1: Polyesterové vlákno 400x zvětšené [12]

Polyestery jsou nejběžněji připravené kondenzační reakcí mezi organickým alkoholem (obsahující hydroxilovou skupinu - OH) a kyselinou karboxylovou (obsahující karboxylovou skupinu - COOH). Tyto dvě reaktivní skupiny spolu reagují za vzniku esterové vazby [4].



Obr. 2: Esterová vazba [5]

Polyestery se z hlediska chemického principu polymerace řadí mezi polykondenzáty, podobně jako polyamidy nebo fenolické pryskyřice. Většina polyesterů není typickými termoplasty a jsou spíše známy jako reaktivní pryskyřice nebo vláknařské materiály [6].

Lze je klasifikovat na dva základní typy:

- polyestery termoplastické - lineární, které jsou odvozené od kyseliny tereftalové a uhlíčitě [3]. Používají se podobně jako polyamidy k výrobě textilních vláken, dále se z nich vyrábějí lana, filmy apod. [8].
- reaktoplastické – rozvětvené a v konečném stádiu zesíťované [3], které se dále dělí na alkyly, nenasycené polyesterové pryskyřice a polydialylftaláty [5]. Jsou vhodné pro výrobu laků, pryskyřic a laminátů [8].

1.2 Historický vývoj

Dávno známé jsou polyestety přírodního původu, jako jsou přírodní pryskyřice, mezi které patří například jantar, damara, šelak a kopály [1]. Dále to mohou být zahuštěné rostlinné vysychavé oleje a lakové filmy vzniklé zaschnutím vysychavých rostlinných olejů na vzduchu [1].



Obr. 3: Jantar – zkamenělá pryskyřice [9]

Gay-Lussac a Pelouze roku 1833 připravili první syntetický polyester zahříváním kyseliny mléčné. Roku 1847 připravil Berzelius poprvé trojrozměrnou polyesterovou pryskyřici zahříváním kyseliny vinné a glycerínu. Velkého významu nabyly polyestery teprve tehdy, když Kienle navrhl jejich modifikaci mastnými kyselinami vysychavých a polovysychavých olejů. Tyto produkty, se vyznačují dobrou rozpustností a snášenlivostí, proto získaly rozsáhlé použití jako suroviny pro výrobu nátěrových hmot. Později našly také uplatnění jako změkčovadla pro různé jiné pryskyřice a polyvinylchlorid. Došlo k objevu a rozvoji

polyetyléntereftalátových vláken, nenasycených polyesterů, ale i polyesterů kyseliny uhlí-
čité [1].

1.3 Příprava

Polyestery lze připravit různými způsoby, na kterých závisí povaha výchozích látek. Způ-
sob přípravy lze rozdělit na čtyři principy:

- Přímá esterifikace látek obsahujících hydroxylové a karboxylové skupiny, je považován za nejoblíbenější způsob.
- Polyadice anhydritů a epoxidů.
- Polymerace cyklických esterů.
- Polymerace nenasycených esterů polykarbonových kyselin nebo esterů na-
sycených polyalkoholů s nenasycenými karbonovými kyselinami [1].

Nejčastěji využívané kyseliny jsou - tereftalová, ftalová, adipová a maleinanhydrid a al-
koholickou složkou bývá ethylenglykol, glycerol, 1,2-propylenglykol a pentaerytritol [8].

1.4 Vlastnosti

1.4.1 Chemické vlastnosti

Polyestery a jejich chemické vlastnosti jsou závislé na přítomnosti reaktivních míst v mo-
lekule. Charakteristické pro všechny polyestery je přítomnost esterových vazeb, které
snadno reagují s jinými polárními látkami, jako je například voda, kyselina, alkohol. Reak-
ce vedou ke změnám původní esterové vazby nebo až k destrukci polyesteru. Koncové
skupiny polyesterů poskytují možnost dalších reakcí, kde může docházet k různým reak-
cím karboxylových a hydroxylových skupin. Také vznikem radikálů jsou vyvolány reakce,
které mohou způsobit destrukci makromolekul polyesteru nebo může dojít k opačnému
efektu, tedy ke zvětšení molekul polyesteru, tzn., že vznikají nové vazby mezi molekulami,
dochází ke větvení a zesílení řetězců [1].

1.4.2 Molekulová hmotnost

Molekulovou hmotnost polyesterů lze určit viskozimetricky. Tato metoda je nejrychlejší a v praxi nejpoužívanější. Viskozitní měření jsou obecně velmi důležité k charakterizaci makromolekulárních látek.

Molekulovou hmotnost lineárních polyesterů můžeme stanovit z obsahu koncových skupin. U rozvětvených polyesterů se z obsahu koncových skupin a z molekulové hmotnosti, která je stanovena jinou metodou, dá zjistit stupeň rozvětvení. U polyesterů bývají koncové skupiny tvořeny skupinami $-OH$ a $-COOH$. Procentový obsah koncových skupin se stoupající molekulovou hmotností klesá a jejich analytické stanovení se stává nepřesným.

Struktura má obecně vliv na vlastnosti makromolekulárních látek, jako je například stavba makromolekul a jejich tvar, schopnost uplatnění vedlejších valenčních sil různé intenzity nebo vodíkových můstků a molekulová hmotnost. Molekulová hmotnost silně ovlivňuje vlastnosti polyesterů. Jsou to například filmotvorné vlastnosti, které se u krystalických (práškových) látek projevují se stoupající molekulovou hmotností dříve než vlastnosti vláknitvorné. Vláknitvorné vlastnosti u polyesterů získaných se surovin s lichým počtem uhlíků, se projevují až při větším počtu esterových vazeb a větší molekulové hmotnosti, na rozdíl od polyesterů vzniklých se surovin se sudým počtem uhlíkových atomů. Jestliže je poměrně malá molekulová hmotnost, pak bod tání, hustota a index lomu polyesterů se prakticky nemění [1].

1.4.3 Krystalizace

Polyestery většinou snadno krystalizují. Je mnoho metod, kterými lze jejich krystalickou strukturu dokázat, jako je například rentgenografie, infračervená spektroskopie a dilatometrie. Také polarizačním mikroskopem lze pozorovat krystalický charakter.

Polyestery nejsou nikdy úplně zkrystalizovány a vždycky obsahují určitý amorfní podíl. Se zvyšující se molekulovou hmotností a polydisperzitou souvisí snižování schopnosti krystalizace u polyesteru.

Schopnost polyesterů krystalizovat je dána jejich strukturou. Zavedením éterových, sulfidových a jiných vazeb do molekul výchozích monomerů, způsobuje zmírnění krystalizace. Také postranní řetězce mohou ještě více bránit krystalizaci. Jejich účinek se prohloubí tím více, čím nepravidelněji jsou rozloženy po délce řetězce, jak tomu bývá u kopolymerů. Aromatické polyestery s rovným řetězcem, jako například polyestery kyseliny tereftalové,

velmi snadno krystalizují. Dvojně vazby a izomerie cis a trans mají velký vliv na krystalizační schopnost, kde trans-konfigurace zvyšuje sklon ke krystalizaci. Ale rozvětvení řetězce nebo nepravidelné rozložení esterových skupin, má za následek snížení schopnosti krystalizace polyesterů [1].

1.4.4 Teplota tání

Polyestery nemají přesný bod tání, ale pouze širší nebo užší oblast tání. Rozsah této oblasti závisí na druhu polyesteru a na distribuci molekulové hmotnosti. Aromatická jádra, která mají v polohách para přímo na jádra připojeny funkční skupiny, silně zvyšují teplotu tání polyesterů. Bod tání lze zvýšit i začleněním silně polárních skupin: $-\text{SO}_2$, $-\text{CONH}-$ [1].

1.4.5 Přehled vlastností

Vlastost	Jednotka	PET amorfní	PET orientovaný	PBT
Hustota	kg/m ³	1320	1390	1310
Mez kluzu	MPa	80	200-250	52
Tažnost při přetržení	%	3000	5-10	10-250
Modul v tahu	GPa	2	6-9	2,7
Teplota Tání	°C	255	255	225
Teplota skel. přechodu	°C	73	73	60

Tab. 1: Vlastnosti lineárních polyesterů [10]

Vlastost	Jednotka	Polyesterové pryskyřice	
		tvrdé	měkké
Hustota	kg/m ³	1230-1290	1130-1300
Viskozita	Pa.s	0,06-5	0,2-1,4
Doba zgelovatění	Min.	4-7,5	3,5-9
Pevnost v tahu	MPa	50-62	5-18
Modul v ohybu	GPa	3-4	0,3
Tažnost při přetržení	%	2-3	18-140

Tab. 2: Vlastnosti nenasycených polyesterů [10]

Vlastost	Jednotka	Typ	
		vstřikovací	vyfukovací
Hustota	kg/m ³	1200	1240
Propustnost světla	%	68	68
Mez kluzu	KPa	63	60
Modul v ohybu	GPa	2,29	2,43
Teplota skel. přechodu	°C	150	150
Teplota křehnutí	°C	-25	-25
Trvalá teplota použití	°C	115-125	110-125

Tab. 3: Vlastnosti polykarbonátů [10]

1.5 Použití

Polyestery se používají na celou řadu užitečných účelů. Nejpopulárnější a jednou z prvních použití polyesteru bylo pro výrobu polyesterových oděvů, které byly dříve velmi populární. Vzhledem k síle a odolnosti polyesterového vlákna bylo také použito pro výrobu lan v průmyslových odvětvích. V současnosti jsou PET lahve jednou z nejdůležitějších použití polyesteru [13].

Polyestery tvoří základ syntetických vláken a pojiv pro lamináty a laky [11]. Například polykarbonáty se používají pro výrobu CD, fólií, trubek a profilů. V nátěrové a lakařské oblasti mají význam alkydy, ale i nenasycené polyesterové pryskyřice. Polyesterové pryskyřice vyztužené skelnými vlákny se používají jako skelné lamináty a vstřikovací hmoty [5].

2 POLYETHYLENTEREFTALÁT (PET)

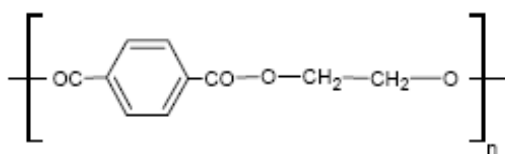
Polyethylentereftalát je v současné době nejvýznamnějším lineárním polyesterem kyseliny tereftalové a ethylenglykolu [7]. Řadí se mezi lineární, semikrystalické, termoplastické polyestery [3].

Původně byl PET vyvinut pro výrobu vysoce kvalitních vláken. Praktická využitelnost tohoto polymeru se v posledních desetiletích významně rozšířila. Dnes se stále PET používá jako vláknařský materiál, ale mnohem více je zpracováván na fólie, jako jsou obalové materiály, filmové podložky, magnetické záznamové materiály. Dále jsou to duté obaly a stále více se rozšiřuje jeho použití jako konstrukčního materiálu, především ve formě kompozitů [6].

2.1 Historie

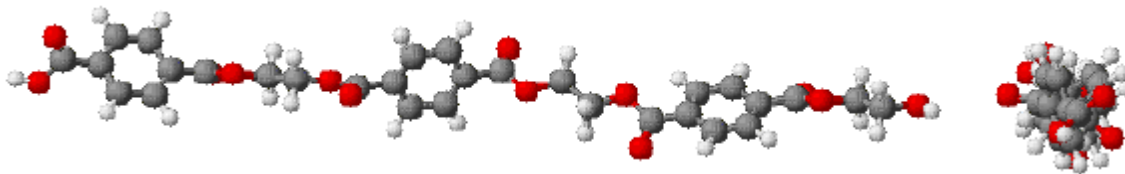
Samotná historie PET začíná před druhou světovou válkou, kdy Carothers se zajímal o lineární polyestery. PET byl poprvé připraven v Anglii Johnem Rexem Whinfieldem a Jamesem Tennantem Dicksonem a v roce 1941 byl tento objev patentován. V roce 1953 byly poprvé uvedeny na trh textilní vlákna z PET, jako je Terylenové vlákno vyrobené firmou Imperial Chemical a Dacronové vlákno produkované firmou DuPont. Krátce poté byla zavedena i výroba fólií [4,6].

2.2 Struktura



Obr. 4: Strukturní jednotka PET [5]

PET je semikrystalický polymer, který je převážně využíván ve své amorfní formě [6]. V tomto stavu je látka průhledná či-li bezbarvá, ale zahříváním nad teplotu skelného přechodu zkrystalizuje na bílou křehkou hmotu. Obsah krystalické fáze je asi 40%. Krystalografická soustava je trojklonná. Makromolekula je tuhá, málo ohebná [2].



Obr. 5: Makromolekula PET [14]

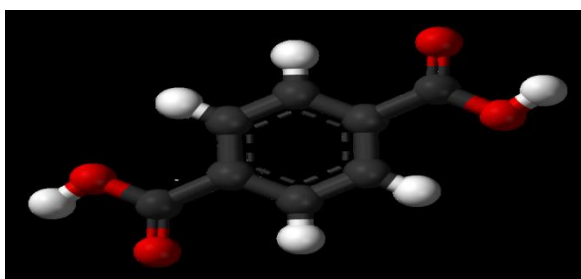
2.3 Výroba

2.3.1 Suroviny

Hlavními surovinami pro výrobu PET je kyselina tereftalová nebo její dimethylester či ftalanhydrid a ethylenglykol (EG). Všechny suroviny jsou petrochemického nebo koksochemického původu [4,8].

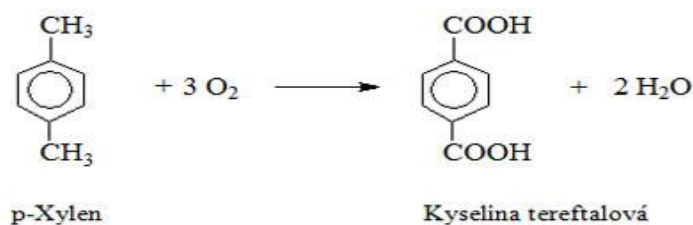
Kromě hlavních surovin pro výrobu PET se používají pomocné látky, tzv. katalyzátory [1]

Kyselina tereftalová a dimethyltereftalát



Obr. 6: Molekula kyseliny tereftalové [12]

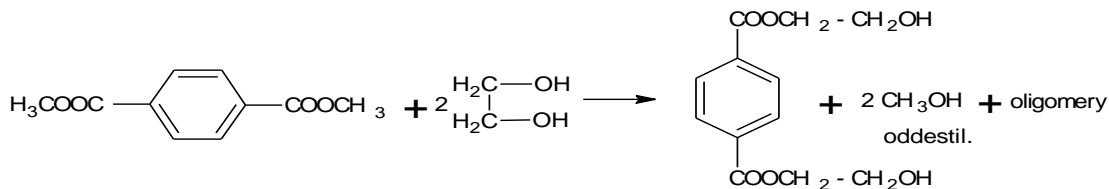
Připravit kyselinu tereftalovou lze různými způsoby z dostupných surovin. Nejčastěji se používá oxidace p-xylenu kyslíkem nebo vzduchem, hlavním důvodem je její velkovýroba. Způsob přípravy je znázorněn na obrázku 7 [1]. Lze ji také získat oxidací naftalenu [8].



Obr. 7: Rovnice výroby kyseliny tereftalové [15]

První fáze

DMT se reesterifikuje ethylenglykolem na bis(2-hydroxyethyl)tereftalát, reakce je ukázána na obrázku 10 [7].



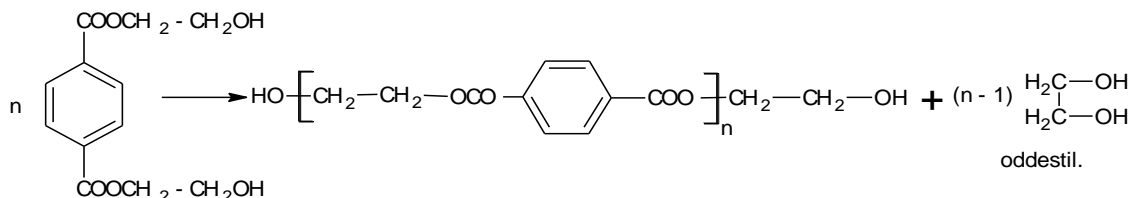
Obr. 10: První fáze výroby PET [5]

Vznikajícím produktem je směs bis(2-hydroxyethyl)tereftalátu, který se neizoluje, ale zpracovává přímo, methanolu, který se musí oddestilovat, čímž se posunuje rovnováha ve prospěch polymeru a oligomerů o polymeračním stupni 1 až 4. Teplota tání meziprojektu závisí na množství a druhu oligomerů, z důvodu toho, že oligomery mají jinou teplotu tání než monomer [5,7].

Teplota při reesterifikaci dimethylesteru ethylenglykolem se pohybuje mezi 190°C až 195°C, protože pod 180°C probíhá reakce velmi pomalu a při 197°C ethylenglykol vře. Průběh celého procesu se sleduje podle množství vydestilovaného methanolu. Na 1 mol DMT se bere 2,5 mol EG. Pro urychlení reakce jsou použity acidobazické katalyzátory (např. octan zinečnatý, manganatý nebo kobaltnatý s přísadou nebo bez přísady oxidu antimonového [5,7].

Druhá fáze

Dochází k polyesterifikaci za vydestilování nadbytečného ethylenglykolu za sníženého tlaku. Reakce je uvedena na obrázku 11 [7].



Obr. 11: Druhá fáze výroby PET [7]

Reakční teplota v průběhu reakce je omezena teplotou tání vznikajícího PET, která je 256°C a teplotou jeho rozkladu, který může být značně rychlý už při teplotě 290°C. Proto reakce probíhá v rozmezí teplot 265 až 280°C. Pracuje se za sníženého tlaku 60 až 260 Pa a v inertní atmosféře N₂ nebo CO₂, aby nedošlo k oxidaci produktu. Viskozita taveniny se

v průběhu polyesterifikace mění - zvyšuje se až na 250 Pa .s , čímž se může sledovat průběh reakce. Když je dosaženo požadované viskozity a vydestilováno vypočtené množství glykolu, dochází ke zrušení vakua. Produkt se ve formě pásků z autoklávu vytlačí přetlakem inertního plynu. Následně se pásky ochladí – výsledný PET je čirý a poté granulují. Granulát se ještě suší při 180°C pod 0,01% vlhkosti, přičemž dochází ke krystalizaci a výsledný produkt je neprůhledný. Ihned po vysušení se granulát balí do vodotěsných obalů [5,7].

2.3.3 Výroba z čisté kyseliny tereftalové

Díky zvládnutí technologie výroby čisté kyseliny tereftalové, byla umožněna přímá esterifikace glykolem. Reakce kyseliny tereftalové s EG probíhá za odštěpení vody při teplotě 220 až 260°C a přetlaku 0,5 MPa. Vzniká bis(2-hydroxyethyl)tereftalát, který se přivádí do polyesterifikačního reaktoru, ve kterém probíhá polyesterifikace při teplotě nad 270°C ve vysokém vákuu, za vydestilování EG.

Přímá esterifikace čisté kyseliny tereftalové ethylenoxidem na bis(2-hydroxyethyl)tereftalát se uplatnila v průmyslovém měřítku. Velmi důležité u tohoto postupu je kontrola probíhající reakce a rychlý odvod reakčního tepla.

Z ekonomického hlediska je lepší použít kyselinu tereftalovou než dimethyltereftalát, protože v porovnání cen při přímé esterifikaci bude cena polymeru o 10% nižší. Tato výhoda pro kyselinu tereftalovou není až tak velká, protože současný průmysl není ještě přizpůsoben tomuto výrobnímu procesu, protože by se musely přestavovat výrobní monomerů a polyesteru. Což je hlavním důvodem, proč je přechod na kyselinu tereftalovou jako výchozí látku velmi pomalý. [7].

2.4 Vlastnosti PET

Svémi vlastnostmi se velmi liší od všech ostatních polyesterů. Důvodem je dokonalá symetrie jeho molekul, která umožňuje vysokou krystalinitu. Také hlavní roli mají silné mezimolekulové síly, vyvolané indukčním efektem dipólového momentu benzenového jádra. Předpokladem značné tuhosti molekuly jsou střídající se aromatická jádra s krátkými řetězci [1].

Krystalický PET je tvrdý, křehký a mléčně zakalený materiál s vyšší tuhostí a nízkou vrubovou houževnatostí. Vykazuje malý kríp, vysokou mez únavy a jeho koeficient tření za sucha je velmi nízký, proto má i velmi dobrou odolnost proti otěru. Vyniká i dobrými elek-

troizolačními vlastnostmi, ale i tím, že má malý sklon k navlhavosti. Neodolává silným zásadám, oxidačním kyselinám a chlorovaným uhlovodíkům. Ve vodě na 60°C podléhá hydrolyze. Jeho nevýhodou je, že se špatně zpracovává, jeho trvalá teplotní odolnost je 110°C a tvarová stálost 86°C [6,16,17].

Amorfní PET vzniká rychlým zchlazením taveniny. Je houževnatý, ale zároveň dostatečně tuhý materiál, který je navíc transparentní. Výborné jsou optické vlastnosti a vyznačuje se dobrými bariérovými vlastnostmi, což znamená, že má velmi nízkou propustnost pro plyny a to zejména pro kyslík a oxid uhličitý. Díky všem těmto uvedeným vlastnostem se dá o amorfním PET říct, že je téměř ideální materiál pro výrobu nejrůznějších obalů, ale i nápojových lahví. Jsou u něj vlastnosti, které nejsou příliš příznivé, jako je nízká odolnost proti oděru a vyšší navlhavost [6,16,17].

PARAMETR	PET semikrystalický	PET amorfní
ρ (kg/m ³)	1 370	1 330
σ (MPa)	70 - 80	70 - 80
E (MPa)	3000	1 500 – 2 000

Tab. 4: Některé hodnoty pro amorfní a semikrystalický PET [16]

kde: ρ - hustota

σ - napětí

E – modul pružnosti v tahu

PET bývá v praxi modifikován, za účelem ovlivnění mechanických, optických a transportních vlastností. Při výrobě jsou k základním monomerům přidávány další nízkomolekulární estery, dioly a dále to mohou být modifikátory houževnatosti, retardéry hoření, stabilizátory, ztužující plniva. To vše se provádí, aby vlastnosti konečného produktu vyhovovaly výrobě nápojových lahví. Materiál na nápojové lahve musí splňovat požadavky na vysokou pevnost a nárazuvzdornost, ze které pak vyplývá nízká hmotnost lahve a zároveň musí splňovat požadavky na vysokou transparentci. V souvislosti s nápojovými lahvemi byly vyvinuty kopolymerní typy PET tzv. kopolyestery, které jsou běžně označovány jako PETG. Kopolyestery se v porovnání s homopolymerním PET, vyznačují nižší krystalinitou, vyšší číroostí, vyšší tažností a výbornou zpracovatelností, která se vyznačuje díky nižšímu bodu tání. To umožňuje právě zpracování při nižších teplotách. Nevýhodou nemodi-

fikovaného PET je, že krystalizuje v silnostěnných částech materiálu, což je příčinou nežádoucího lokálního zkřehnutí materiálu [6,16].

PET má poměrně nízkou teplotní odolnost, a aby mohla být rozšířena aplikační oblast PET, tak tento nedostatek musel být eliminován. Lze toho dosáhnout, když se PET smísí s polybutylentereftalátem (PBT). Díky této modifikaci je významně zvýšena tvarová stálost za tepla výsledného směsného materiálu, za cenu mírného poklesu jeho pevnosti [6].

V dnešní době se používají vyztužené typy PET, které mnoho výrobců muselo zařadit do výrobního programu, protože mechanické vlastnosti, jako je pevnost a tuhost základních typů PET nebyly dostačující pro některé aplikace. Jako vyztužující plniva se převážně používají skleněná vlákna buď samostatná nebo v kombinaci s minerálním plnivem jako je mastek, oxid titaničitý a méně se využívají uhlíková vlákna. Vyrábí se také sklem vyztužené typy PET plněné jemným práškem polytetrafluórethylénu (PTFE) pro speciální účely vyžadující nízký koeficient tření ke kovovým povrchům. Neplní se amorfní PET [6,16].

Mezi významné biologické vlastnosti PET patří: Podporuje růst tkání, který je dosažen tím, že je vytvořena pórovitá matrice v PET. Dobře charakterizuje tkáňové odezvy a je biologicky stabilní, což je výsledkem jeho chemické struktury, která podporuje odolnost vůči hydrolýze díky hydrofobní aromatické skupině a vysoké krystalinitě [18].

2.5 Použití PET

Polyethylentereftalát se nejčastěji používá pro aplikace v obalovém, elektronickém a biomedicínském odvětví [18].

PET je surovinou hlavně pro výrobu vláken a v menší míře pro výrobu fólií. Vzrostlo uplatnění PET v obalové technice, zejména v oblasti nápojových lahví. Má využití i jako tzv. konstrukční nebo-li inženýrský plast, zejména ve formě kompozitů. Konstrukční plast je obecné označení pro polymery, které v různých výrobcích mohou nahrazovat ocel, hliník nebo i jiné kovy. Má tedy velký význam i ve stavebnictví [20].

Vlákna

Vlákna se zpracovávají na spotřební textil, technické tkaniny a lana, používají se i k opletání vodičů elektrického proudu a jako jiné vyztuže polymerních materiálů (např. kordy pro pneumatiky a dopravní pásy). Rozlišujeme několik druhů vláken vyrobených z PET - polyesterové hedvábí, polyesterovou stříž a polyesterové vlákno nebo-li polyethylentereftalátové vlákno. Polyesterové hedvábí a stříž se doporučují například pro výrobu těchto

výrobků: záclony, lodní plachty, filtrační tkaniny, klínové řemeny, hadice, šicí nitě, rybářské šňůry, bezpečnostní pásy a samozřejmě i dámské a pánské oblečení [4,7].

Fólie

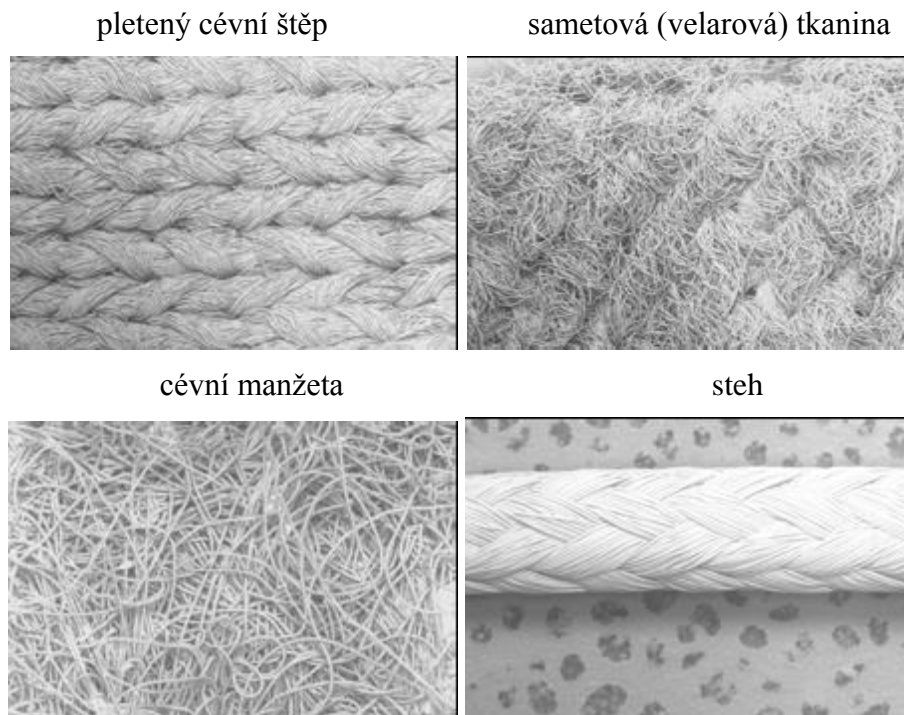
Používají se k výrobě elektrických spotřebičů, ale také k obalování vodičů a jednotlivých vrstev cívek, protože samotný PET má vynikající elektroizolační vlastnosti. Dále se používají v elektrotechnice a jako podložky pro výrobu magnetofonových, video pásků a filmů. PET fólie se stále více uplatňují jako obalový materiál hlavně v potravinářském průmyslu [1,4,7].

Duté obaly

Snad nejrozsáhlejší užití našel PET jako obalový materiál ve formě PET lahví při balení kapalin, zvláště nápojů.

Lékařské aplikace

Mezi aktuální lékařské aplikace PET patří: implantátní stehy, „stenty“, cévní štěpy, šicí manžety pro srdeční chlopně a komponenty pro partikulární vstup skrz kůži. Na obrázku 12 je možné vidět vzhled povrchu jednotlivých příkladů aplikací z PET materiálu.



Obr. 12: Příklady aplikací: Vzhled povrchu PET materiálů [18]

PET švy se poprvé objevily v roce 1950 a slouží pro postupy, kde je kladen důraz na vysokou pevnost a dlouhodobé použití.

Záplata ze sametové tkaniny PET byla poprvé použita v roce 1970. Tkaný PET je běžně používaný jako chirurgická síťka pro břišní stěny a pro podobné postupy, kde je zapotřebí chirurgické záplaty.

Syntetické cévní implantáty jsou vyrobeny z tkané i pletené PET a byly použity v šedesátých letech. Používají se k opravě hrudní aorty, roztržených abdominálních výdutí srdečnic a pro náhrady týkající se kyčelních a podkoleních slabin.

Od stehů až po cévní implantáty byl používán polyethylentereftalát v lékařských zařízeních více než 50 let a je to jeden z mála materiálů, který prokázal účinnost s minimálními komplikacemi v mnoha klinických aplikacích [18].

3 PLAZMA

Moderní techniky plazmatu dnes významně zasahují do mnoha průmyslových odvětvích a dalších oborů lidské činnosti (např. elektronika, strojírenství, výroba automobilů, optika, textilní a potravinářský průmysl, archeologie, zdravotnictví).

Studiem plazmatu se zabývá několik významných oblastí vědy – studium ionosféry, astrofyzika, jaderná fyzika a fyzika plazmatu [21,22].

3.1 Historie

K systematickému fyzikálnímu výzkumu vlastností plazmatu se přistoupilo teprve začátkem 20. století. S plazmatem je spojena historie ještě mnohem dávnější: řídký plynný mrak, z něhož vznikla před pěti miliardami let naše Sluneční soustava, byl plazmatem ohromných rozměrů, které se působením gravitace postupně smršťovalo a vytvořilo kromě planet i horkou hvězdu – Slunce. Vznik a vývoj hvězd, mlhovin a galaxií, výbuchy hvězd a gigantické exploze jader galaxií, nejrůznější druhy záření, které k nám přichází z Vesmíru – to vše jsou jevy, které probíhají nebo mají původ v látkách ve stavu plazmatu [23].

Slovo „plazma“ pochází z řečtiny a znamená „formu“ nebo „tvar“, ale také „něco formované“. Pojem plazma má dva významy. Poprvé termín plazma (v ženském rodě) byl použit kolem roku 1800 v lékařství pro označení krevní tekutiny Janem Evangelistou Purkyněm. Označení plazma (střední rod) pro ionizované plyny začal používat v roce 1927 Irving Langmuir. Jevy, kdy elektrické pole unáší rychlé elektrony a ionty, mu připomněly způsob, jakým krevní plazma nese červené a bílé krvinky a bakterie [21,22].

Historie technologií plazmatu začíná v 18. století. V roce 1770 profesor matematiky na univerzitě v Göttingenu Georg Christoph Lichtenberg poprvé vytvořil a zdokumentoval povrchové výboje mezi hrotovou elektrodou a kovovou deskou s izolační mezivrstvou. Lichtenebergovy pokusy ještě nedokázaly zcela vysvětlit původ tohoto jevu. Až Michael Faraday se pokusil o jeho popis a jako první vyslovil hypotézu o čtvrtém skupenství hmoty. Tuto hypotézu potvrdil jeho krajan Sir William Crookes, který v roce 1897 objevil tento čtvrtý stav hmoty jako „zářící hmotu“ ve výbojových trubicích. Poprvé tak byl experimentálně sledován doutnavý výboj [24].

V roce 1929 Atkinson a Houtermans objasňují původ energie ve hvězdách – jaderná fúze. Ve 20. století byl velký zájem o plazma vyvolán možností vytváření diamantových vrstev v plazmatu. V roce 1953 se podařilo na technické univerzitě v Potsdamu vytvořit umělý

diamant jako produkt plynového výboje v acetylénu. V 60. a 70. letech minulého století byly v Rusku vyvinuty metody přípravy diamantových vrstev z plynné fáze, v roce 1983 japonští vědci vytvořili diamantovou vrstvu v mikrovlnném plazmatu. V roce 1955 v Kurchatovově institutu v Moskvě byl postaven první tokamak a v 90. letech vznikají další tokamaky JET (EU), TFTR (USA) a rozvíjí se nový obor - plazmochemie [25].

3.2 Vlastnosti a definice

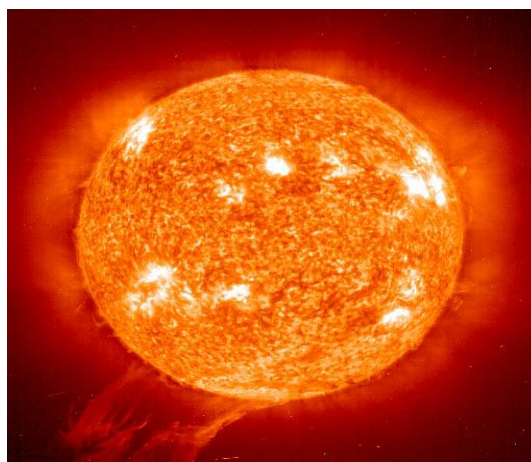
Plazma není rozhodně vynálezem nebo výtvozem člověka. Téměř všechna hmota ve vesmíru je ve stavu plazmatu, což je asi 99%. Můžeme ho nalézt v nitru a atmosférách hvězd – hlavně ve Slunci, ve slunečním větru, v ohonech komet, ale také většina mezihvězdného vodíku a plynné mlhoviny jsou považovány za plazma. S přirozeným plazmatem na Zemi se můžeme setkat, ale jen velmi výjimečně a to v podobě blesku při bouřkách a při svitu polární záře. Plazma tvoří svítící plyn v zářivkách a neonech. Žijeme tedy v jednom procentu vesmíru, kde se plazma nevyskytuje přirozeně. To znamená, že naše planeta patří do tohoto zbývajícího procenta [22, 26].



Obr. 13: Polární záře – výskyt plazmatu v přírodě [27]



*Obr. 14: Blesk – nejznámější výskyt
Plazmatu v přírodě [28]*



Obr. 15: Slunce – plazma [29]

O plazmatu se hovoří jako o čtvrtém skupenství hmoty, protože se svými vlastnostmi výrazně odlišuje od plynných, kapalných a pevných látek. Dá se říct, že je to plyn s vyšším stupněm ionizace, ale nemůžeme označovat jakýkoliv ionizovaný plyn za plazma, protože každý plyn je vždy v malém procentu ionizován.

Jedna z definic říká: „Plazma je ionizovaný plyn, který dokáže odstítnit elektrické náboje do něho vložené. Obsahuje volné elektrony a ionty v takovém poměru, že množství kladného náboje je stejné jako množství záporného. Náboje se mohou shlukovat a elektricky na sebe působit i na větší vzdálenosti – ale ne větší než je Debyeova stínící délka.“ Další definice nám říká: „Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování.“

Kvazineutralita

Kvazineutralita znamená, že plazma obsahuje stejné množství kladně a záporně nabitých částic a navenek působí elektricky neutrálně. Je spojena s Debyeovým stíněním.

Kolektivní chování

Kolektivním chováním rozumíme takové pohyby částic, které nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale rovněž na stavu plazmatu ve vzdálených oblastech.

Nabitě částice nacházející se v ionizovaném plynu, se mohou navzájem ovlivňovat i vzhledem k jejich velikosti a velké vzdálenosti. Nabitě částice vytváří elektrické pole, které silově působí na ostatní nabitě částice až do vzdálenosti Debyeovy stínící délky. Proto se kladně a záporně nabitě částice pohybují podle svého náboje – chovají se tedy kolektivně.

Aby byl plyn považován za plazma musí kromě kolektivního chování a kvazineutrality ještě splňovat další **tři podmínky** [21, 22, 25, 26, 30, 31].

$$\lambda_D \ll L, N_D \gg 1, \omega \tau > 1 \quad (1)$$

kde: λ_D - Debyeova délka, což je míra stínící vzdálenosti nebo-li tloušťky stěnové vrstvy

N_D - počet částic v Debyeově sféře

L - charakteristický rozměr plazmatu

ω - frekvence oscilací plazmatu

τ - střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy Základní parametry plazmatu

Parametry plazmatu jsou veličiny, které samotné plazma charakterizují, popisují a zároveň umožňují jeho rozdělení.

Teplota

Plazma má velkou tepelnou kapacitu i tepelnou vodivost, čímž se liší od plynů. Nevýhodou je, že podléhá účinkům magnetického a elektrického pole. Teplota plazmatu je obvykle měřená v kelvinech nebo elektronvoltech a je mírou kinetické energie částic. Převodní faktor mezi elektronvoltem a kelvinem je vyjádřen v následující rovnici (2):

$$1 \text{ eV} = 11\,600 \text{ K} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (2)$$

Teplota částečně ionizovaného plazmatu je od 5 do $15 \cdot 10^3 \text{ K}$ a plně ionizovaného plazmatu až $100 \cdot 10^3 \text{ K}$.

Závislost mezi kinetickou energií elektronu a jeho teplotou lze vyjádřit vztahem:

$$U_e = 0,5mv^2 = 1,5k_B T, \tag{3}$$

kde: m - hmotnost elektronů

v - rychlost elektronů

U_e - energie plazmatu

T - teplota plazmatu

k_B - Boltzmanova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

Plazma může být rozděleno podle relativní teploty elektronů, iontů a neutronů na vysokoteplotní nebo-li rovnovážné plazma a nízkoteplotní nebo-li nerovnovážné plazma. Jednotlivé druhy plazmatu jsou uvedeny v tabulce 6 [31,32].

Nízkoteplotní plazma		Vysokoteplotní plazma
Izotermické	Neizotermické	
$T_e \approx T_i \approx T \leq 2 \cdot 10^4 \text{ K}$ ↓ stupeň ionizace 1 - 10 % např. obloukový plazmový výboj za atmosférického tlaku	$T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e \leq 10^5 \text{ K}$ ↓ stupeň ionizace 1 - 10 % např. nízkotlaký doutnavý výboj	$T_i \approx T_e \geq 10^7 \text{ K}$ ↑ stupeň ionizace (až 100 %) plazmové fuzní reakce

Tab. 5: Jednotlivé druhy plazmatu a jejich teplota [33]

Rozeznáváme několik druhů teplot plazmatu:

- Kinetická teplota – je určena střední kinetickou energií E_{St} uvažovaného souboru částic.
- Excitační teplota – odpovídá obsazení energetických hladin podle Boltzmannova rozdělení.
- Ionizační teplota – odpovídá stupni ionizace podle Sahovy rovnice.
- Zářivá teplota – odpovídá Planckovu vyzařovacímu zákonu [34].

Stupeň ionizace

Je jedním z nejdůležitějších parametrů, který určuje chování plazmatu. Závisí především na teplotě. Opačným jevem ionizace je rekombinace. Stupeň ionizace je poměr ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic v systému a lze ho odhadnout ze Sahovy rovnice [21,30,31,32]:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \cdot 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} \cdot e^{\frac{-U_i}{k_B T}}, \quad (4)$$

kde: n_i - hustota ionizovaných částic

n_n - hustota neutrálních částic

T - teplota plynu (K)

U_i - ionizační energie plynu (J) – což je počet joulů potřebných na odtržení vnějšího elektronu od atomu

k_B - Boltzmannova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

Debyeovo stínění

Tento jev můžeme sledovat například v přítomnosti pevné látky v plazmatu. Pevná látka nese náboj, ale ten je díky kvazineutralitě plazmatu odstíněn. Ve vzdálenosti, která je označována jako Debyeova stínící délka, je již plazma opět kvazineutrální. Debyeova stínící délka je dána vztahem:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{n \cdot e^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

kde: λ_D - Debyeova stínící délka, což je míra stínící vzdálenosti nebo-li tloušťky stěnové vrstvy

n - hustota nabitých částic (počet částic v 1m^3)

e - náboj elektronu

ε_0 - permitivita vákua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

k_B - Boltzmannova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T_e – teplota plynu (K).

Jestliže vložíme nepohyblivý náboj q do homogenního plazmatu, pak částice se souhlasným nábojem jsou jím odpuzované a s nesouhlasným přitahované. Což je důvod, že se plazma polarizuje a elektrické pole vloženého náboje se odstíní. Díky odstínění klesne potenciál elektrického pole v plazmatu oproti potenciálu elektrického pole ve vakuu na $1/e$ ve vzdálenosti Debyeově stínící délce, kterou lze také vypočítat z následujícího vztahu:

$$h = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T_+ \cdot T_-}{e^2 \cdot n_0 \cdot T_+ \cdot T_-}}, \quad (6)$$

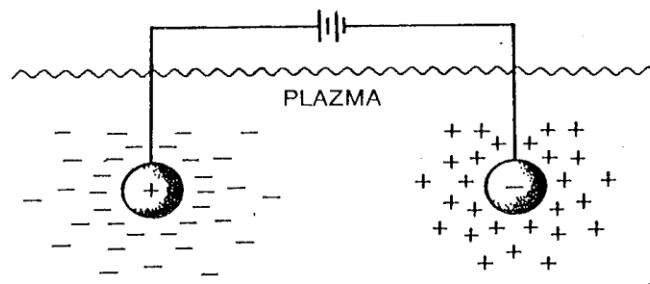
kde: ε_0 - permitivita vákua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

k_B - Boltzmannova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

e - náboj elektronu

T_+ , T_- - teplota kladných iontů a elektronů

n_0 - koncentrace nabitých částic ($n_0 = n_+ = n_-$)



Obr. 16: Debyeovo stínění [26]

Debyeova stínící délka roste s rostoucí teplotou plynu, ale klesá s rostoucí hustotou nabitých částic [26,30,31].

Mechanismus Debyeova stínění platí pouze tehdy, je-li dostatečně velké množství stínících nabitých částic. Jestliže se v oblasti stínící vrstvy nachází pouze jedna nebo dvě částice, potom pojem Debyeovo stínění je statisticky nevýznamný. Z rovnice (7) můžeme vypočítat počet částic v Debyeově sféře [26].

$$N_D = n \cdot \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = 1,38 \cdot 10^6 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n^{\frac{1}{2}}}, \quad (7)$$

kde: N_D - počet částic v Debyeově sféře

λ_D - Debyeova stínící délka

T - teplota plynu (K)

n - hustota nabitých částic (počet částic v 1m^3)

π - Rudolfovo číslo = 3,14

Frekvence plazmatu

Frekvence oscilací je důležitou veličinou určující vlastnosti plazmatu. Při poruše v plazmatu vzniknou tlumené harmonické kmity jako časový vývoj koncentrace elektronů. Tyto tlumené kmity mají úhlovou frekvenci ω_p , která se nazývá frekvence plazmatu a je přímo úměrná druhé odmocnině z koncentrace nosičů náboje. Vztah mezi frekvencí a koncentrací elektronů je uveden v rovnici (8). Čím větší koncentrace elektronů, tím vyšší je frekvence, protože tím větší bude působit síla mezi elektrony a kladně nabitými ionty [31,35].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 \cdot n_0}{\epsilon_0 \cdot m_e}}, \quad (8)$$

kde: ω_p – plazmová frekvence (Hz)

e – elementární náboj

n_0 – koncentrace nosičů náboje

ϵ_0 - permitivita vákua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

m_e - hmotnost elektronu

3.3 Druhy plazmatu

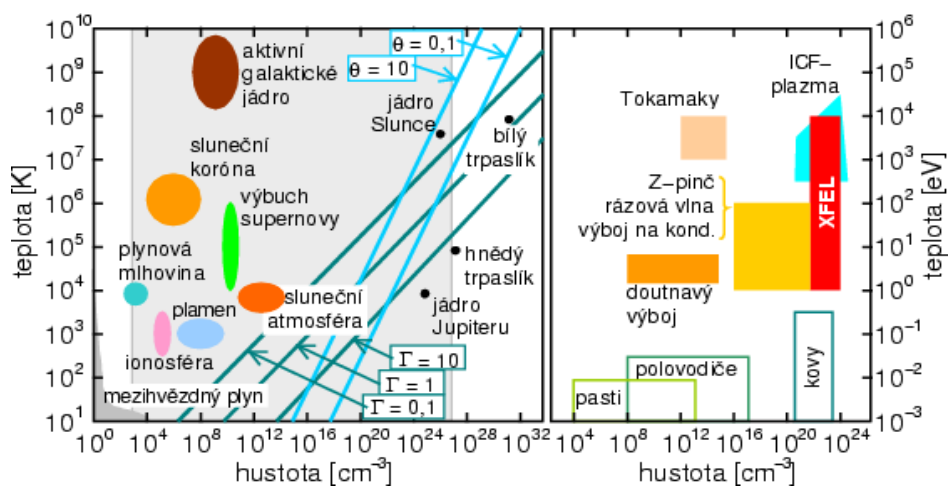
3.3.1 Dělení dle stupně rozkladů atomů

- Běžné plazma - Teplotou nebo tlakem jsou elektronové obaly atomů poškozené a volné elektrony vykazují plazmatické chování.
- Termonukleární plazma - Je směs jader a volných elektronů. Vyskytuje se ve hvězdách a také tokamaku.
- Nukleové plazma - Je směs neutronů, protonů a elektronů, vzniklých z atomů rozštěpených vysokým tlakem či teplotou.
- Kvark-gluonové plazma - Rozštěpeny jsou samotné nukleony a v tomto stavu plazmatu se nacházela látka deset mikrosekund po vzniku vesmíru [21].

3.3.2 Dělení dle stupně ionizace

- Slabě ionizované plazma - Je plazma, kde poměr ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic je zanedbatelný. A tudíž nabitě částice se srážejí především s molekulami plynu.
- Silně ionizované plazma – V tomto druhu plazmatu se nachází větší koncentrace nabitých částic, což znamená, že neutrální molekuly plynu mají zanedbatelnou koncentraci. [21,31]. Dochází zde převážně ke srážkám nabitých částic.

3.3.3 Dělení dle teploty a hustoty



Obr. 17: Druhy plazmatu [36]

Na obrázku 17 na levé straně, se nacházejí astronomické objekty a vpravo je plazma, které se nachází na Zemi.

Vysvětlení některých pojmů z obrázku 17:

- **Aktivní galaktické jádro** - Mlhavá středová oblast galaxie, která vydává extrémně silné záření. Podle jedné z teorií se v galaktickém jádru nachází černá díra. Tato jádra produkují nejvíce energie ve vesmíru. Jak je materiál strháván a padá po spirále do černé díry, jednotlivé částice se srážejí a zahřívají. Tento proces je doprovázen silnou emisí.
- **Sluneční koróna** - Slabě svítící místa nad fotosférou Slunce.
- **Bílý trpaslík** - Konečné stadium méně hmotných hvězd po výbuchu supernovy. Gravitační odolává tlak degenerovaného elektronového plynu. Poloměr je 1 000 km až 10 000 km, hustota až 10^3 kg/cm^3 , maximální hmotnost 1,44 hmotnosti Slunce.

Hmotnější trpaslíci jsou nestabilní, dochází k překotné termonukleární syntéze v celém bílém trpaslíku a jeho následnému rozmetání.

- Supernova - Jeden z druhů závěrečného stadia vývoje hvězdy. Rozmetání podstatné části hvězdy doprovázené zářením v rentegenovské až radiové oblasti (v závislosti na původní hmotnosti hvězdy). Pozůstatkem jsou bílí trpaslíci, neutronové hvězdy nebo černé díry.
- Hnědý trpaslík - Velký plynný objekt, ani hvězda a ni planeta, který nedosáhl hmotnosti, aby v jeho nitru začaly probíhat termonukleární reakce a stal se tak právoplatnou hvězdou. Pro své malé rozměry a hmotnost jsou hnědí trpaslíci obtížně zjištělní a může jich být velké množství dosud neobjeveno.
- Plynná mlhovina - Svítící mlhovina mezihvězdného plynu.
- Mezihvězdný plyn - Jako mezihvězdný plyn označujeme molekuly a atomy jednotlivých prvků. Chemické složení je podobné jako u hvězd a to převážně vodík (70 %), helium (28 %) a těžší prvky (2 %). Průměrná hustota mezihvězdného plynu je 1 atom/cm³, v mezihvězdných oblacích, mlhovinách, je hustota o něco větší 10 až 300 atomů/cm³, výjimečně až 10¹⁸ (pro srovnání: hustota zemské atmosféry je 10¹⁹ molekul/cm³). Při srážkách jednotlivých atomů mezi sebou nebo za asistence prachových částic vznikají v mezihvězdném prostředí i složitější molekuly. Stejně jako v atomech, tak i v molekulách dochází k přechodům elektronů mezi jednotlivými hladinami, což je doprovázeno absorpcí nebo emisí fotonů zpravidla viditelného záření.
- Tokamak - Nejúspěšnější zařízení sloužící ke zkoumání termonukleární fúze. Název pochází z ruštiny (toroidální kamera s magnetnými katuškami).
- ICF-plazma - Plazma vznikající při stlačování a zahřívání izotopů vodíku do takové míry, že jádra mohou překonat potenciálovou (coulombovskou) bariéru za vzniku hélia.
- Z-pinč - Plazma vznikající průchodem rychlého proudového pulzu mnoha tenkými kovovými dráty.
- Rázová vlna - Jde o oblast plazmatu (zpravidla plošnou), ve které se skokem mění parametry plazmatu (rychlost, koncentrace, magnetické pole, teplota). Typické jsou

rázové vlny vzniklé explozí hvězdy nebo rázové vlny vznikající ve spirálovitých ramenech Galaxie [36].

Vysokoteplotní nebo-li rovnovážná plazma

Je to plazma, která je plně ionizována, to znamená, ve které už téměř neexistují neutrální atomy. Teplota je zde vyšší než 10^7 K. Nachází se převážně ve vesmíru v nitrech hvězd a také při jaderných reakcích.

Nízkoteplotní nebo-li nerovnovážná plazma

Nízkoteplotní plazma je částečně ionizovaný plyn, teplota elektronů je mnohem vyšší, než teplota iontů. Nízkoteplotní plazma vzniká elektrickými výboji v plynu. Jeho teplota je nižší než 10^6 K. Můžeme ho najít například v zářivkách, elektrickém oblouku.

Můžeme ho dělit na:

- Horké plazma - s teplotou řádově 10^4 K
- Studené plazma - s teplotou řádově 10^2 K [22,31].

Zdroje nízkoteplotního plazmatu

- Nízkotlaké výboje - radiofrekvenční (RF) výboj
 - mikrovlnný výboj
- Výboje za atmosférického tlaku - koronový výboj
 - doutnavý výboj
 - bariérový výboj

Rozdělení výbojů

- Stejnoseměrné - koronový výboj
 - elektrický oblouk
 - doutnavý výboj
- Střídavé (vysokofrekvenční) - radiofrekvenční výboj (RF)
 - mikrovlnné
 - dielektrické (bariérové)
 - koronové

3.4 Příklady aplikací plazmatu

3.4.1 Povrchové úpravy

Povrchové úpravy materiálů se mohou provádět pro různé účely - pro ochranu povrchu, dekorativní účely nebo změnu fyzikálních nebo chemických vlastností povrchu materiálů. Tenkou i ultratenkou vrstvou o daných mechanických, optických, tepelných nebo elektrických vlastnostech lze nanést na daný upravený povrch.

Povrchové úpravy materiálů můžeme obecně rozdělit na fyzikální a chemické úpravy:

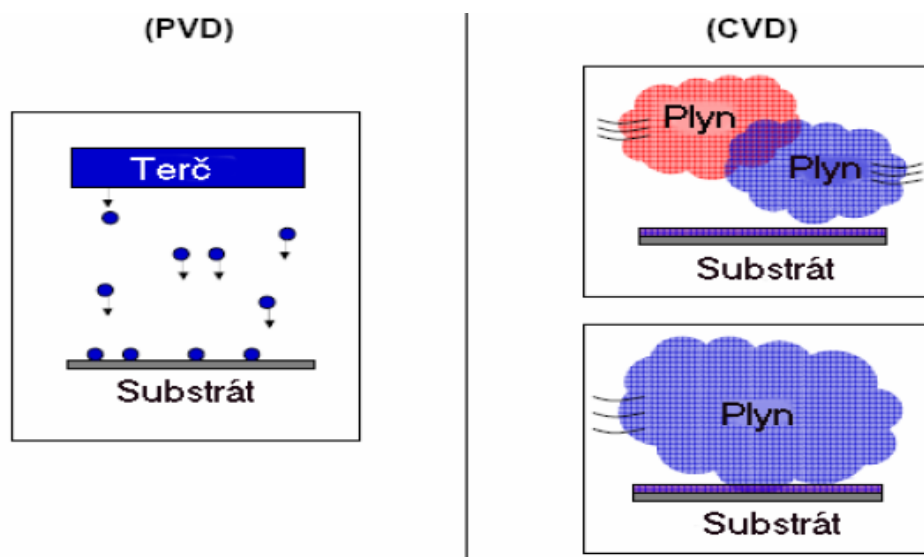
Chemické úpravy - Upravují chemické složení nebo strukturu povrchu daného materiálu. A to buď přímou chemickou reakcí s daným roztokem, což jsou tzv. mokré úpravy. Dále to může být povrchové roubování, při této úpravě vznikají kovalentní vazby vhodných chemických skupin nebo také se vytvářejí makromolekulární řetězce k povrchu materiálu.

Fyzikální úpravy - Fyzikální úpravy nebo-li modifikace povrchu daného materiálu můžeme rozdělit do dvou základních kategorií:

- Modifikace povrchové vrstvy materiálu – Důležitým efektem modifikace povrchové vrstvy může být **leptání povrchu**, při kterém dochází ke změně morfologie povrchu a také ke vzrůstu drsnosti a tudíž ke zvětšení plochy povrchu. Uvedené změny vedou ke zvýšení adheze nebo-li přilnavosti dalšího materiálu. Toho se využívá pro nanášení vrstvy na upravený povrch nebo pro spojování materiálů. Leptání se také používá k čištění povrchů. Při tomto procesu se využívají inertní plyny – například argon a neon. Vhodnými technikami pro nanášení vrstev jsou plazmochemické metody, jako je například **naprašování, plazmová polymerace. Plazmová polymerace** je významnou modifikační technikou polymerů, ale také jiných materiálů - skla, keramiky, kovu, nanášením tenké vrstvičky polymeru. Podmínky ovlivňující charakter polymerní vrstvy je výkon výboje, frekvence, průtok monomeru a tlak a umístění v reakční komoře. Principem je srážka urychleného elektronu s monomerem za vzniku excitovaných fragmentů, volných radikálů a iontů. **Naprašování** se využívá pro nanášení anorganických nebo polymerních povlaků. Je to technika, která je vhodná pro povrchovou úpravu všech materiálů, ale i polymerů, jako je například PET, PC a polyamidy za účelem zlepšení mechanických, optoelektrických charakteristik, biokompatibility a smáčivosti povrchu. Také je důležitá ochrana povrchu materiálu, kterou můžeme docílit nanesením tvrdé vrstvy, za úče-

lem zvýšení otěruvzdornosti a zabránění poškození - například poškrábání výrobku [37,38].

- Depozice tenké vrstvy na povrch materiálu - Depozice vrstev se provádí jako finální operace na hotovém již tepelně zpracovaném substrátu. Před samotnou depozicí je nutné očistit povrch od organických a anorganických nečistot. Depozice tenkých vrstev se dělí na dva základní druhy: chemická metoda Chemical Vapour Deposition (CVD) a fyzikální metoda Physical Vapour Deposition (PVD).



Obr. 18: Způsob přípravy vrstvy – u PVD metody z pevného terče a u CVD metody z plynu [39]

Chemická metoda depozice vrstev CVD - Tato metoda využívá pro depozici směsi chemicky reaktivních plynů - například CH_4 , C_2H_2 , která je zahřata na poměrně vysokou teplotu $900 - 1100^\circ\text{C}$. Reakční složky jsou přiváděny v plynné fázi a za vysokých teplot se rozkládají a díky heterogenní reakci vzniká vrstva na povrchu substrátu. Tenká vrstva se na povrchu substrátu vytváří v důsledku chemických procesů probíhajících v objemu plazmatu a přímo na rozhraní mezi plazmatem a povrchem substrátu. Výhoda tohoto procesu je vysoká odolnost vůči opotřebení a je to také proces, který je ekonomicky nejvýhodnější pro tvorbu silných vrstev a je také vhodný všude tam, kde je nutné povlakovat nepřístupné dutiny a drážky. Existuje i upravená depoziční metoda - **PECVD - Plasma Enhanced CVD, tzv. plazmaticky aktivovaná CVD metoda**. Metoda je založena na zvýšení energie plynné atmosféry v komoře pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji. Takovéto chemicky aktivované plazma umožňuje snížit teplotu potřebnou pro vznik vrstvy na

povrchu substrátu. Takže dříve vysokoteplotní reakce mohou úspěšně probíhat i na teplotně citlivých materiálech (substrátech).

Fyzikální metoda depozice vrstev PVD – Tato technologie je založena na fyzikálních principech, odpaření nebo odprašení materiálů obsažených ve vrstvě (např. Ti, Al, Si, Cr, atd.) a jejich následné nanesení na substrát. Jedná se o ekologicky nejšetrnější metodu depozice vrstev, neboť zde není použito žádného nebezpečného materiálu a při procesu depozice se neuvolňují žádné toxické látky.

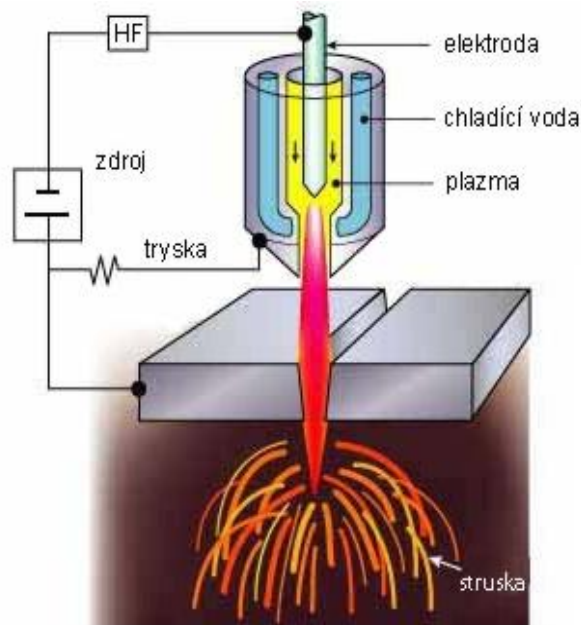
Uvedené metody jako jsou například plazmová polymerace, plazmové naprašování, leptání povrchu, ale i také depozice tenké vrstvy patří mezi aplikace **studeného plazmatu**.

Horké plazma se používá pro depozici tvrdých a pasivačních vrstev a to převážně na kovové a keramické materiály například pro obráběcí nástroje.

Úpravy povrchu lze provádět také pomocí laserů. Laserové záření umožňuje například síťování polymerů nebo štěpení chemických vazeb a právě tento proces je prováděn laserovou ablací – mikroleptání. Laserová ablace je využívána při nízkoobjemové mikrolitografii a také ji lze využít pro zvýšení adheze a čištění povrchu, které ale touto metodou není tak časté [37,38,39].

3.4.2 Řezání a sváření plazmatem

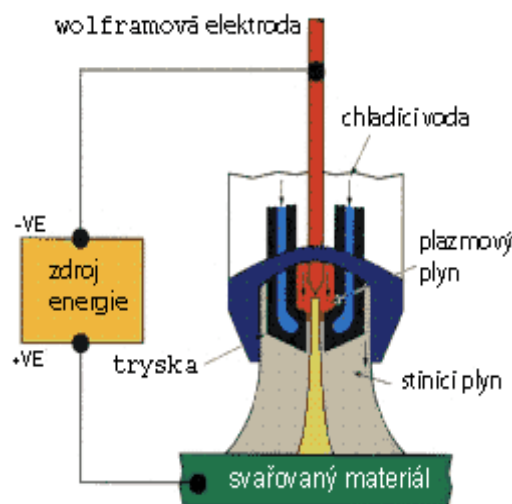
Řezání plazmatem



Obr. 19: Řezání plazmovou tryskou [40]

Proces je založen na vytvoření elektrického oblouku mezi řezaným materiálem a tryskou po přivedení elektrického napětí. Teplota plazmatu při úniku z trysky může dosahovat až 20 273 K a až rychlosti zvuku. Úplná ionizace plynu probíhá až při teplotách 100 000 K, proto plazma při řezání je jen částečně ionizováno. Zbylý neionizovaný plyn vytváří chladnější vrstvu a ta stabilizuje paprsek plazmatu v ose hořáku tak, aby se nedotýkal stěn trysky. Tryska je chlazená kolující vodou. Volba plazmového plynu se odvíjí od druhu řezaného materiálu. Nejčastěji se používají argon, dusík, vodík, kyslík a jejich směsi. Je důležité, aby plazmový plyn byl čistý, protože ovlivňuje kvalitu řezu a opotřebení spotřebních dílů plazmového hořáku [40,41].

Sváření plazmatem



Obr. 20: Sváření plazmatem [40]

Plazmové svařování je řazeno mezi moderní a vysoce produktivní metody obloukového svařování v ochranné atmosféře.

Přivedením napětí mezi wolframovou elektrodou a svařovaným materiálem vznikne elektrický oblouk. Plazmový plyn, který proudí kolem elektrody, se vlivem tepla oblouku prudce roztahuje a mění v plazma. Tryska je měděná a je chlazená cirkulující vodou. Proud plazmatu v tuto chvíli neřeže, ale vytváří jakousi stínící obálku. Směs argonu a vodíku se právě používá jako stínící plyn. Sváret lze materiály rozdílných vlastností a rozměrů. Proud tekoucí obloukem se pohybují od 0,1 A pro sváření materiálů užších než 0,1 mm až po proudy 200 A, které dokáží sváret materiál tloušťky až 15 mm [40].

3.4.3 Aplikace v lékařství

Technologie využívající plazma lze použít k **přípravě umělých kloubních hlavic a jamek**. Na jejich povrch se plazmaticky nanáší speciální tvrdé vrstvy, které zajišťují životnost umělého kloubu. Stále se vyvíjejí nové technologie, které by mohly zajistit dokonalejší srůst umělého kloubu s přirozenou kostní tkání.

Z dalších aplikací plazmatu, kterou začali vědci teprve připravovat, je léčba popálenin s vysokým rizikem infekce, ale také na chronické plísňě chodidel. Plazma se v budoucnu bude zřejmě využívat v léčbě zubního kazu, což by měl umožňovat plazmový kartáček.

Plazma se může v lékařství používat i ke spalování nebezpečného zdravotního odpadu v plazmových pecích.

Sterilizace plazmatem

Plazma lze v medicíně použít i pro sterilizační účely. Sterilizace pomocí studeného plazmatu se provádí v plazmových sterilizátorech, které jsou tvořeny reakční komorou s elektrodami vzdálenými několik milimetrů od sebe. Na tyto elektrody je přivedeno vysoké napětí a mezi ně je vstříkována pára peroxidu vodíku. Energie vysokého napětí vytvářejí plazmový výboj, díky kterému se rozkládá peroxid vodíku na odpadní vodu a kyslík. Působením vzniklého plazmatu dochází k procesu sterilizace. Sterilizace plazmou je ideální pro sterilizaci biomedicínských zařízení.

Pod pojmem sterilizace se rozumí souhrn opatření, při kterých jsou na předmětech usmrčeny všechny mikroorganismy, rezistentní spóry, mikroskopické houby, mikobakterie, kvasinky a hydrofilní viry.



Obr. 21: Nejnovější sterilizační systém [45]

Jedním z mnoha příkladů aplikace, je například sterilizace umělohmotných hadiček pro dialýzu v procesu jejich výroby a balení. Výhodou plazmové sterilizace je, že lze zároveň nanášet na vnitřní stěnu hadiček antikoagulační vrstvu, která zabrání srážení krve při proudění hadičkou. Což má za následek snížení krevních sráženin a pacientům se tudíž nemusejí dávat velké dávky léků proti srážení krve. Nejmodernějším příkladem aplikace plazmatu pro sterilizaci jsou enzymatické biosenzory. Jejichž úlohou je nepřetržitě zaznamenávání hladiny cukru v krvi hlavně u pacientů, kteří jsou léčeni na diabetes nebo-li cukrovku. Tyto biosenzory jsou implantovány pod kůži a proto je také nutná jejich sterilizace [42,43,44,45].

3.4.4 Konzervace archeologických nálezů

Konzervací archeologických nálezů se zabývá Technické muzeum v Brně. Jejich hlavním cílem je optimalizovat pracovní podmínky při využívání vodíkového výboje k redukci korozních vrstev. Také se zabývají studiem pulzního plazmatu, které by se mělo používat pro ošetření různých druhů materiálů. Plazma, které by bylo využito pro sterilizaci předmětů napadených plísněmi, zejména pro sterilizaci biologicky napadeného papíru, je stále v oblasti výzkumu [46]

Ve Středočeském muzeu v Rožtokách u Prahy je používána plazmochemická technologie v průběhu restaurování a konzervace hlavně kovových archeologických nálezů. Za jednu z nejmodernějších metod je považována kontrolovatelná redukce oxidů ve vodíkové

plazmatu. Tato chemická reakce vede ke zlepšení kvality povrchu, ale také umožňuje zpracovávat celé soubory kovových předmětů za časově přijatelných podmínek, na rozdíl od mechanického ošetření. Ošetření archeologických a historických kovových předmětů se provádí v homogenní vodíkové plazmě, která je indukována v nízkotlaké vodíkové atmosféře vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem [47].

3.4.5 Automobilový průmysl

Plazmové technologie v automobilovém průmyslu přispívají k nízkým spotřebám energie a co nejnižším škodlivým emisím, napomáhají snížení spotřeby paliva, zajišťují téměř dokonalé osvětlení a čistí výfukové plyny. Vnitřní povrch palivových nádrží je možné upravit mikrovlnným výbojem a zdokonalit tak jejich těsnost. Textilie pro potahy sedadel jsou upravovány koronovým výbojem za účelem snažšího barvení a jsou měkčí. Plastové materiály používané například pro výrobu nárazníků a je-li jejich povrch upraven ve vysokofrekvenčním výboji před barvením, mají pak větší přilnavost pro barvu. Speciální tvrdé povrchy připravované v plazmatu snižují tření součástí motorů a převodovek a tím se zvyšuje jejich životnost a účinnost. Je otázkou času kdy se například u automobilů objeví plazmový vznětový systém použití plazmového reaktoru ve výfukovém systému, který okamžitě přemění nespálené uhlovodíky, oxid uhelnatý a oxidy dusíku na netoxické plyny [25].



Obr. 22: Přímé nebo nepřímé využití plazmatu při výrobě automobilů [25]

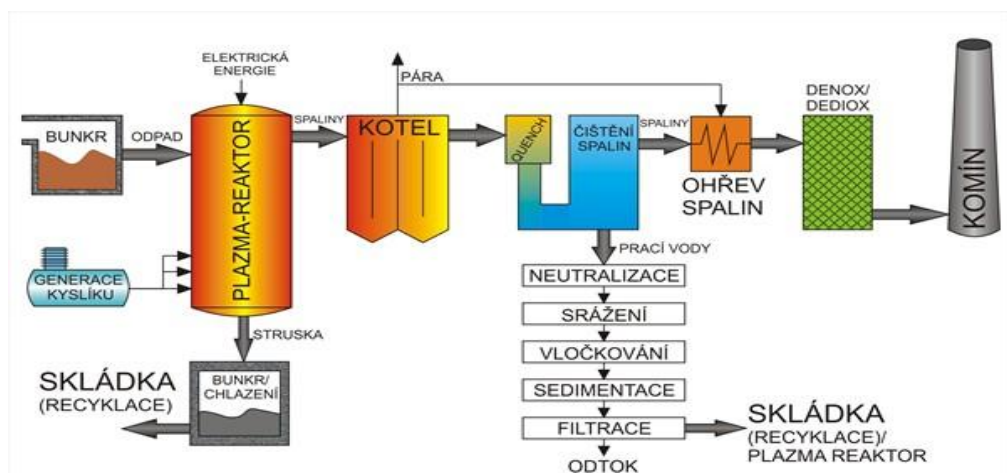
3.4.6 Spalování odpadu pomocí plazmatu

Je to energeticky náročný proces. Do prostoru plazmového reaktoru jsou speciálním zařízením dávkovány pevné, pastovité nebo tekuté odpady a následně dochází k rychlé destrukci škodlivin obsažených v odpadu, účinkem vysokovýkonného plazmového hořáku. Který pracuje na principu elektrického oblouku a je napájen stejnosměrným proudem.

Strusku v tekutém stavu představují anorganické podíly odpadu (teplota může dosáhnout hodnot vysoko přes 1500 °C), která je ze spodní části reaktoru odpouštěna a po ochladnutí tvoří inertní zbytkový materiál se skelnou strukturou (vitřifikace). Materiál je uložen na skládku. Dále máme organické podíly odpadu, které jsou pyrolyticky rozloženy v redukčním prostředí na jednotlivé elementy. Vzniklý pyrolytický nebo-li syntézní plyn, který může být oxidován v oxidační části plazmového reaktoru pomocí kyslíku či směsi vzduchu a kyslíku.

Takto upravené spaliny jsou o teplotě přes 1000°C v následně zařazeném kotli využity k výrobě páry, která v kogeneračním procesu produkuje energii.

Standardní komplexní úpravou (neutralizace, vložkování, srážení, sedimentace, filtrace) je podrobena prací médium z procesu čištění vystupujících plynů, jejímž cílem je výstup vyčištěného média do lokálního vodoteče či do kanalizace a koncentrace odloučených škodlivin (hlavně těžkých kovů) do tzv. filtračního koláče, který může být předán plazmovému procesu nebo může dojít k dalšímu látkovému využití [48].

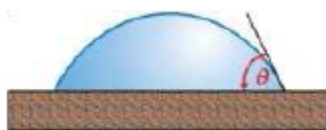


Obr. 23: Příklad zařízení plazmové technologie – tzv. blokové schéma [48]

4 METODY POUŽÍVANÉ K ANALÝZE POVRCHŮ

4.1 Měření kontaktního úhlu smáčení

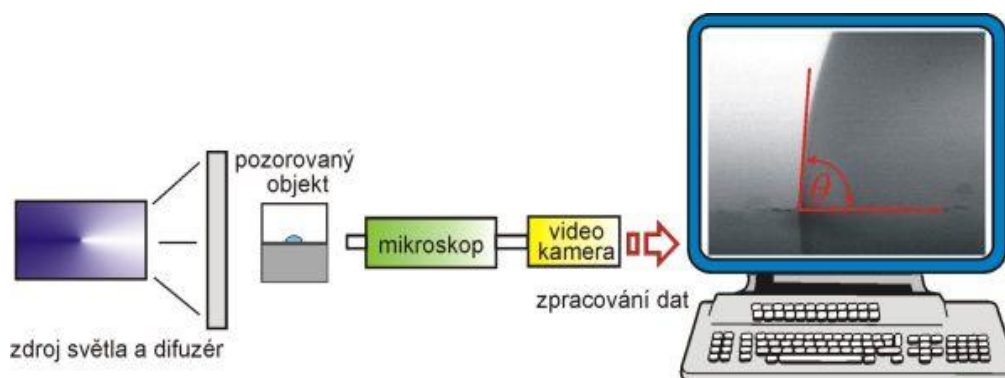
Kontaktní úhel smáčení nebo-li úhel smáčení vzniká při interakci kapalin s pevnými látkami. Pojem kontaktní úhel smáčení můžeme definovat takto: „Kontaktní úhel smáčení je úhel, který svírá tečna k povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka-kapalina a charakterizuje tvar kapky kapaliny umístěné na povrchu nerozpustné tuhé látky.“ Kontaktní úhel smáčení je znázorněn na obrázku 24.



Obr. 24: Kontaktní úhel smáčení [49]

kde: θ - úhel smáčení

Pro měření kontaktního úhlu smáčení se používá několik metod, například měření úhlu smáčení na naklánějící se destičce. Uvedená metoda je považována za historicky nejstarší a nejjednodušší metodu. Nejpoužívanější metodou je měření kontaktního úhlu smáčení na přisedlé kapce. Buď je kapka sledována pod mikroskopem, který je připojen na počítač a vyfocena s následným vyhodnocením kontaktního úhlu smáčení. Druhou možností je snímání kapky pomocí videokamery a počítače, ve kterém se provádí vyhodnocení kontaktního úhlu smáčení. Při jeho stanovení je třeba brát v úvahu hysterezi, ale také vlastnosti měřící kapaliny a povrch daného materiálu (vzorku). Zaznamenávání kontaktního úhlu smáčení pomocí videokamery je vidět na obrázku 25 [49].



Obr. 25: Aparatura pro měření kontaktního úhlu smáčení [49]

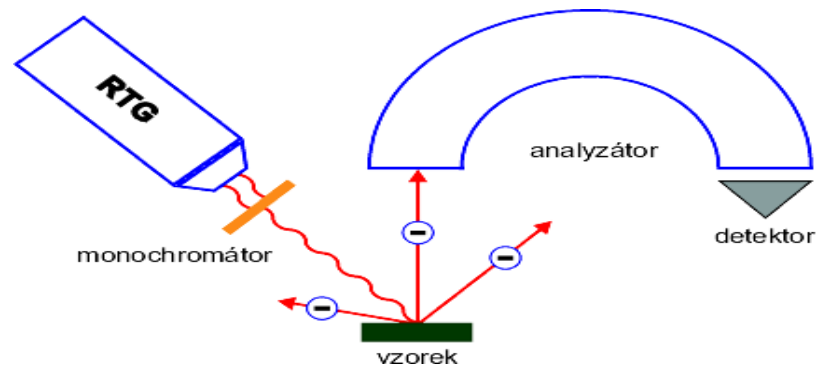
4.2 XPS (Rentgenová fotoelektronová spektroskopie)

Metoda XPS (X – ray Photoelectron Spectroscopy) je také známa pod zkratkou ESCA (Elektron Spectroscopy For Chemical Analysis).

V současné době patří mezi jednu z nejrozšířenějších metod studia povrchů látek a velmi tenkých vrstev. Tato metoda nachází uplatnění především ve výzkumu nanomateriálů, v aplikaci povrchových úprav, v hodnocení koroze atd. Tedy všude tam, kde chceme sledovat vrstvy materiálu o tloušťce jednotek až stovek nanometrů. Mezi její přednosti patří schopnost získat informace nejen o tom, z jakých prvků je povrch složen, ale také lze zjistit jakými vazbami jsou atomy s okolím vázány. Metoda podává kvantitativní informace o složení, umožňuje určit tloušťku velmi tenkých vrstev a pomocí úhlově závislých měření také rozložení sledovaných atomů v závislosti na hloubce pod povrchem vzorku. Jde o povrchově selektivní nedestruktivní techniku.

Základem je proces fotoelektronové a sekundární elektronové emise. Spektrometry se skládají se dvou hlavních částí – primární zdroj a elektronový analyzátor. Ze samotného principu vyplývá, že musí pracovat v podmínkách nízkých tlaků (nezbytných pro provoz žhavých katod a elektronových násobičů) zajišťujících dostatečně dlouhé střední volné dráhy elektronů pro jejich pohyb v systému vzorek – detektor. Ve skutečnosti jsou spektrometry provozovány při velmi nízkých tlacích.

Na obrázku 26 je uvedeno schéma ukazující typické uspořádání elektronového spektrometru. Ze zdroje dopadá na vzorek emitované rentgenové záření. Fotony tohoto záření pronikají do hloubky několika mikrometrů pod povrch vzorku. Energie absorbovaného fotonu je předána vnitřnímu elektronu, který je následně z atomu emitován s kinetickou energií, která je rovna rozdílu energie fotonu a vazebné energie elektronu v atomu. Fotoelektrony, které se uvolní v povrchových oblastech několika nanometrů mohou vzorek opustit a být detekovány. Rozdělení jejich kinetických energií měříme hemisférickým analyzátozem. Celé zařízení je umístěno ve vakuové aparatuře [50,51].

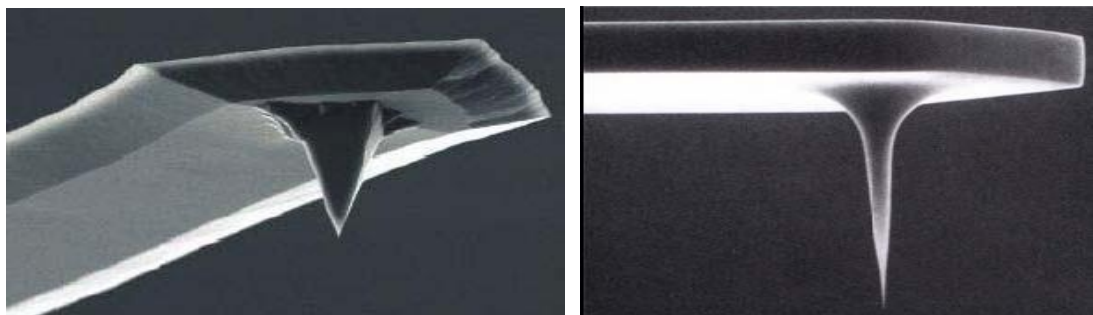


Obr. 26: Schéma uspořádání elektronového spektrometru [50]

4.3 AFM (Mikroskopie atomární sil)

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je mikroskopická technika, která se používá k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Poprvé ji realizovali v roce 1986 Binnig, Quate a Gerber. Obraz povrchu se zde sestavuje postupně, bod po bodu. AFM může zobrazovat pouze povrch vzorků, nikoliv jejich objemovou strukturu.

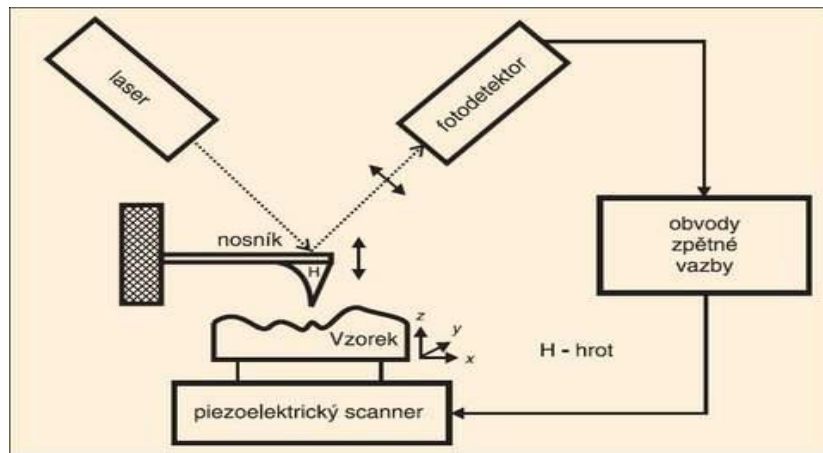
Z důvodu sjednocení názvosloví začíná být tento mikroskop označován také jako Scanning Force Microscope - SFM. V obou případech je název odvozen ze skutečnosti, že poloha sondy mikroskopu je určována silami působícími mezi atomy hrotu a povrchem vzorku. Hrot, který je znázorněn na obrázku 27, se přitom pohybuje buď v přímém kontaktu s povrchem nebo v jeho těsné blízkosti.



Obr. 27: Typické AFM hroty [52]

Na obrázku 28 je znázorněn princip AFM, který spočívá ve skenování vzorku ostrým hrotem sondy zavěšeným na pružném raménku a následném měření přitažlivých a odpudivých sil mezi tímto hrotem s poloměrem křivosti v řádu desítek nanometrů a povrchem vzorku. Původcem interakce jsou zejména přitažlivé síly van der Waalsovy a odpudivé síly krátkého dosahu, mohou to být například Pauliho repulze. Velikost i směr působící síly se mění v závislosti na vzdálenosti hrotu sondy od povrchu vzorku. Aby bylo možné silové působení měřit, je hrot upevněn na konci mikroskopického nosníku délky několika set mikrometrů,

který se vlivem uvedených sil ohýbá. Sonda se skládá z pružného raménka nazývaného cantilever, na jehož konci je umístěn ostrý hrot. Při pohybu nad nerovným povrchem vzorku se cantilever vlivem přitažlivých a odpuzivých sil působících na hrot ohýbá, přičemž jeho výkyvy jsou snímány opticky pomocí světelného paprsku z laserové diody zaostřené na jeho špičku. Paprsek, jenž se od povrchu cantileveru odráží, dopadá na fotodetektor tvořený několika fotodiodami, pomocí nichž je určena přesná poloha dopadajícího paprsku. Z měření lze zjistit velikost sil, které působí mezi hrotem a vzorkem a odtud následně určit topografii zkoumaného povrchu.



Obr. 28: Schématické znázornění principu AFM mikroskopu [53]

Měření pomocí AFM může probíhat v kontaktním, bezkontaktním nebo v poklepovém režimu.



Obr. 29: Kontaktní režim [55]



Obr. 30: Bezkontaktní režim [55]



Obr. 31: Poklepový režim [55]

U této metody se většinou nevyžaduje speciální příprava vzorků a ani není vyžadováno vysoké vákuum. AFM může dokonce pracovat v kapalném prostředí, což je výhodné především pro studium biologických vzorků, které mohou být při zobrazování ve svém fyziologickém prostředí a lze v některých případech sledovat jejich funkci nebo reakci na změnu prostředí, což může být například změna pH, teploty nebo chemického složení [52,53,54].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÝ MATERIÁL

Použitý materiál pro experimenty byl AXPET od firmy BAYER.

5.1 Charakteristika materiálu

AXPET je jeden z obchodních názvů pro polyesterové desky, které se vyrábějí ve dvou modifikacích. Je to uvedený AXPET a VIVAK.

Desky AXPET jsou vyrobeny ze vstupní suroviny A-PET. Daný materiál má dokonalou optickou kvalitu se světelnou propustností do 90% a vysoký povrchový lesk. Desky se vyznačují extrémní rázovou odolností a to i při teplotách pod bodem mrazu. Transparentní desky AXPET jsou vyráběny ze surovin vhodných pro přímý styk s potravinami. Vyhovují předpisům a direktivám Evropské unie pro kontrolu potravin a léčiv. Polyesterové desky neobsahují halogeny ani kadmium a jsou recyklovatelné. Plyny uvolňující se při hoření nejsou toxické. Desky AXPET mají požární klasifikaci B1, to znamená, že jsou těžce hořlavé.

5.2 Použití materiálu

Daný materiál se používá v oblasti reklamy, průmyslu a potravinářství. V reklamě se hlavně používá pro ochranu plakátů a obrazů, další využití pro reklamní nápisy a označení a také pro výrobu stolních informačních stojánků. V oblasti průmyslu se využívá pro ochranné brýle, hledí a také prodejní automaty. Aplikace v potravinářství – zařízení obchodů, panely a boxy na zboží.

5.3 Vlastnosti materiálu

Desky AXPET mají vysokou čírost, vysokou odolnost proti nárazu a únavě materiálu. Mají dobrou chemickou odolnost a hygienickou nezávadnost. Desky se velmi snadno ohýbají za studena a tepelné tvarování je obtížné, protože zahřátí může vést ke zblednutí a k rekrystalizaci materiálu. Tepelná odolnost materiálu je od -15°C do 65°C .

V následující tabulce jsou uvedeny jednotlivé vlastnosti, které byly srovnány s různými materiály [56].

Vlastnost	PVC	PMMA	AXPET
Průhlednost	▲▲	▲▲▲▲	▲▲▲
Rázová odolnost	▲▲	▲	▲▲▲
Hygienická nezávadnost		▲▲▲	▲▲▲▲
Vakuová tvárnost	▲▲	▲▲	▲▲
Ohýbání za tepla	▲▲	▲▲	▲▲▲▲
Ohýbání za studena	▲	▲	▲▲
Odolnost proti UV	▲	▲▲▲▲	▲▲
Odolnost proti ohni	▲▲▲	▲	▲▲▲
Chemická odolnost	▲▲▲▲	▲	▲▲▲▲
Opracování	▲▲▲	▲▲	▲▲▲

Tab. 6: Srovnání vlastností u jednotlivých materiálů [56]

6 ÚPRAVY MATERIÁLU V PLAZMATU

6.1 Příprava vzorků k experimentu

Vzorky daného materiálu byly nařezány na proužky o rozměru 1x8 cm. Následně byly umyty v ethanolu a destilované vodě a po důkladném umytí byly vloženy do sušárny. Po pečlivém vysušení jsou vzorky připraveny k experimentu.

6.2 Úprava v plazmatu

6.2.1 Plazma reaktor

Vzorky byly povrchově upraveny plazmatem v reaktoru Femto UHP (version 10) (Diener electronic). Reaktor je uveden na obrázku 30. Je využíván k procesům, jako je například aktivace a čištění povrchu.



Obr. 32: Plazma reaktor

Charakteristika reaktoru

- Rozměry vnitřní (reakční) komory: délka 270 mm, průměr komory – 95 mm, objem komory – 1,9 l a stěny komory jsou vyrobeny z hliníku. Dvířka komory mají prů-

měr 90 mm a sklo umístěné ve dvířkách je vyrobeno z borosilikátového nebo z křemenného skla.

- Parametry generátoru: výkon - od 0 do 100W, frekvence – 40 kHz.
- Reaktor obsahuje časovač, který je automatický [57].

6.2.2 Úprava vzorků plazmatem

Připravené vzorky byly plazmovány ve čtyřech kombinacích plynů po dobu jedné minuty při 100% výkonu. Pro každou kombinací plynů bylo plazmováno 13 vzorků, u kterých byla provedena analýza povrchu pomocí metody XPS a změřen kontaktní úhel smáčení metodou sedící kapky. 12 vzorků bylo určeno pro měření kontaktního úhlu smáčení a jeden vzorek pro metodu XPS. Také byla provedena analýza povrchu pomocí metody AFM. Pro tuto metodu byly plazmovány dva vzorky v atmosféře vzduch – argon po dobu jedné a dvou minut.

Atmosféry určené k plazmování

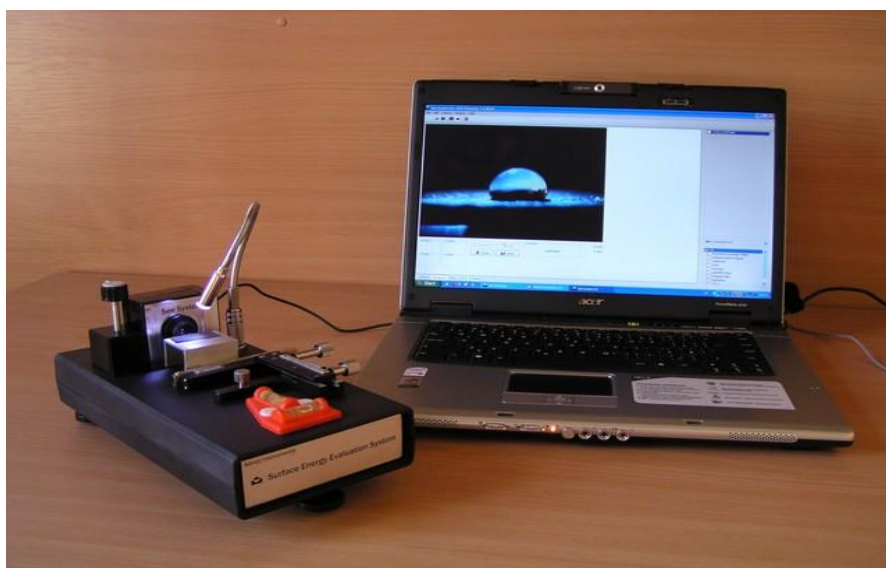
1. vzduch
 - průtok 100%
2. vzduch + argon
 - průtok 50% vzduch i argon
3. Argon + dusík
 - průtok 50% argon i dusík
4. Argon + oktafluorocyklobutan
 - Průtok 50% argon i oktafluorocyklobutan

7 ANALÝZA POVRCHU

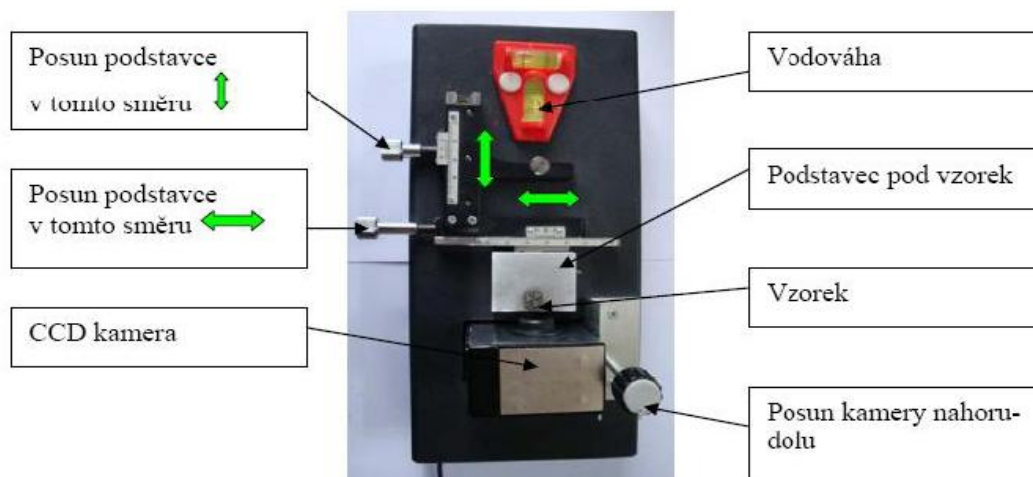
Po plazmování vzorků byla provedena analýza povrchů pomocí experimentálních metod. Byla použita metoda AFM, XPS a měření kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky. Díky uvedeným metodám je možné charakterizovat, zda po plazmování vzorků došlo na jejich povrchu k fyzikálním a chemickým změnám.

7.1 Kontaktní úhel smáčení – metoda sedící kapky

Měření kontaktního úhlu smáčení je velmi citlivá metoda k charakterizaci povrchů pevných materiálů. Kontaktní úhel smáčení byl měřen pomocí CCD kamery, která slouží pro záznam tvaru kapky. Kamera je připojena k počítači, ve kterém je softwarový program, sloužící pro vyhodnocení kontaktního úhlu smáčení. Použitý softwarový program pro vyhodnocení byl See systém (SeeSystem, Př. F., MU Brno). Na obrázku 31 je uveden přístroj k měření kontaktního úhlu smáčení, pomocí kterého je kapka snímána do počítače.



Obr. 33: Přístroj k měření kontaktního úhlu smáčení (See systém) [58]



Obr. 34: Složení See systému [59]

Podmínky měření

- Teplota ($23,7 \pm 0,5$) °C
- Vzdušná vlhkost ($33,7 \pm 0,6$) %

Postup měření

Na každý plazmovaný vzorek bylo naneseno 10 kapek o objemu $4 \mu\text{l}$, následně byl pořízen snímek každé kapky a vyhodnocen úhel smáčení pomocí softwaru See system. Kontaktní úhly byly měřeny pro všechny kombinace plynů a v různém časovém rozmezí po plazmování daného vzorku. Dané časy jsou: 10 minut, 20 minut, 40 minut, 1 hodina, 2 hodiny, 4 hodiny, 1 den, 2 dny, 3 dny, 1 týden, 2 týdny a 1 měsíc. Použitá kapalina je voda.

7.2 AFM (Mikroskopie atomární sil)

Analýza povrchu pomocí metody AFM byla provedena na přístroji easyScan2, který je uveden na obrázku 33 od firmy Nanosurf.

Pro měření byly použity následující parametry

- Přístroj pracoval ve statistické režimu
- Skenovaná plocha byla $10 \times 10 \mu\text{m}$
- Rychlost 1 linie za 1 s
- Obrazové rozlišení je 512×512 pixelů
- Pro měření byla použita Silikon sonda (CONTR-10) s konstantou tuhosti $0,2 \text{ N/m}$



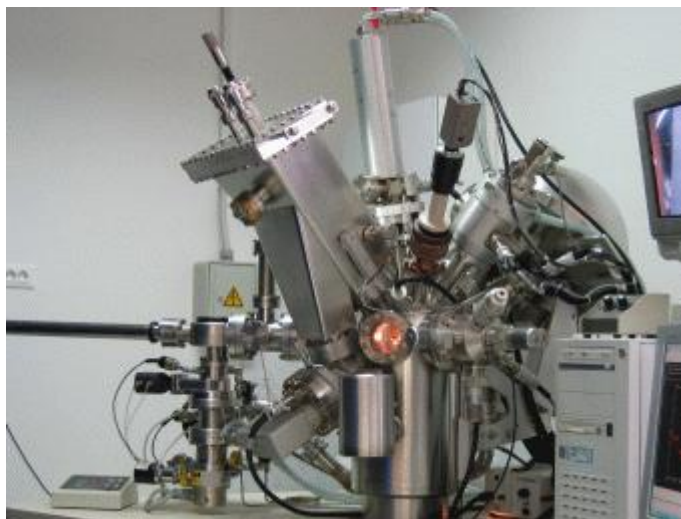
Obr. 35: Příklad AFM (Nanosurf easyScan2 [60])

7.3 XPS (Rentgenová fotoelektronová spektroskopie)

Rentgenové fotoelektronové spektroskopické (XPS nebo ESCA) analýzy byly provedeny na přístroji PHI-TFA XPS spektrometru (Obr. 36) (Physical Electronics Incem). Měření bylo provedeno v Department of Surface Engineering and Optoelectronics, Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija .

Analyzovaná plocha vzorku byla 0,4 mm v průměru a v hloubce 6 nm. Tato vysoká povrchová citlivost je hlavní charakteristikou pro XPS metodu [61].

Všechna měření byla prováděna pod úhlem 45°, tzn. že byly měřeny elektrony vystupující z povrchu pod tímto úhlem.



Obr. 36: PHI-TFA XPS spektrometr [62]

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Měření kontaktního úhlu smáčení

Měření kontaktních úhlů smáčení bylo provedeno metodou sedící kapky. Výsledné hodnoty kontaktních úhlů jsou uvedeny v následujících tabulkách a grafech. Přesný přehled kontaktních úhlů pro jednotlivé kombinace plynů jsou uvedeny v příloze P I až P IV. V příloze P V jsou vloženy snímky kapek vody pro jednotlivé časy měřených vzorků po plazmování v uvedených atmosférách plazmatu.

Neplazmovaný vzorek PET je v následujících tabulkách (8, 9, 10, 11) kde je označen 0 minut. A slouží jako kontrolní vzorek pro srovnání s plazmovanými vzorky.

Výsledky plazmovaných vzorků PET v atmosféře vzduchu

PET plazmovaný v atmosféře vzduchu				
	t (min)	log t	$\bar{\varphi}$ (°)	směrodatná odchylka
0 minut	0		69,99	±3,60
10 minut	10	1,00	2,00	
20 minut	20	1,30	3,00	
40 minut	40	1,60	4,00	
1 hodina	60	1,88	5,00	
2 hodiny	120	2,09	6,00	
4 hodiny	240	2,38	7,00	
1 den	1440	3,16	9,00	
2 dny	2880	3,36	12,00	
3 dny	4342	3,64	14,65	±3,22
1 týden	10085	4,00	19,19	±2,81
2 týdny	20163	4,30	28,39	±2,25
1 měsíc	40090	4,60	39,49	±3,30

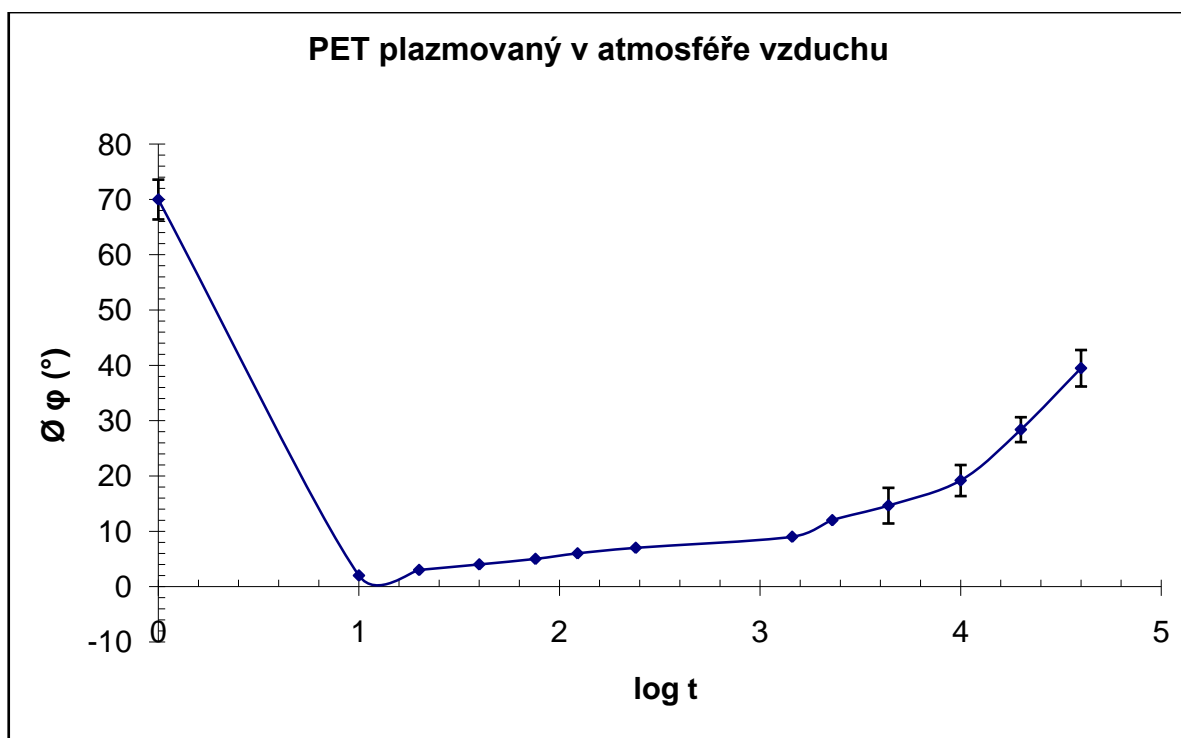
Tab. 7: Kontaktní úhly pro PET plazmovaný v atmosféře vzduchu

kde: t – přesný čas měření kontaktního úhlu smáčení po plazmování (min)

log t – logaritmus času měření kontaktního úhlu smáčení po plazmování

$\bar{\varphi}$ – průměr kontaktního úhlu smáčení

Uvedené parametry platí i pro tabulky 9, 10 a 11.



Graf 1: Závislost kontaktního úhlu smáčení na logaritmu času

Z tabulky 8 a z grafu 1 je patrné, že po úpravě v plazmatu došlo k velkému poklesu kontaktního úhlu smáčení. Povrch vzorku byl natolik smáčen vodou, že kontaktní úhly u časů 10 minut, 20 minut, 40 minut, 1 hodina, 2 hodiny, 4 hodiny, 1 den a 2 dny se musely odhadnout, proto jsou jejich hodnoty pouze přibližné. Kontaktní úhel byl měřitelný až od třetího dne ($14,65^\circ$) po plazmování. Mírně stoupal a po měsíčním měření dosáhl hodnoty $39,49^\circ$.

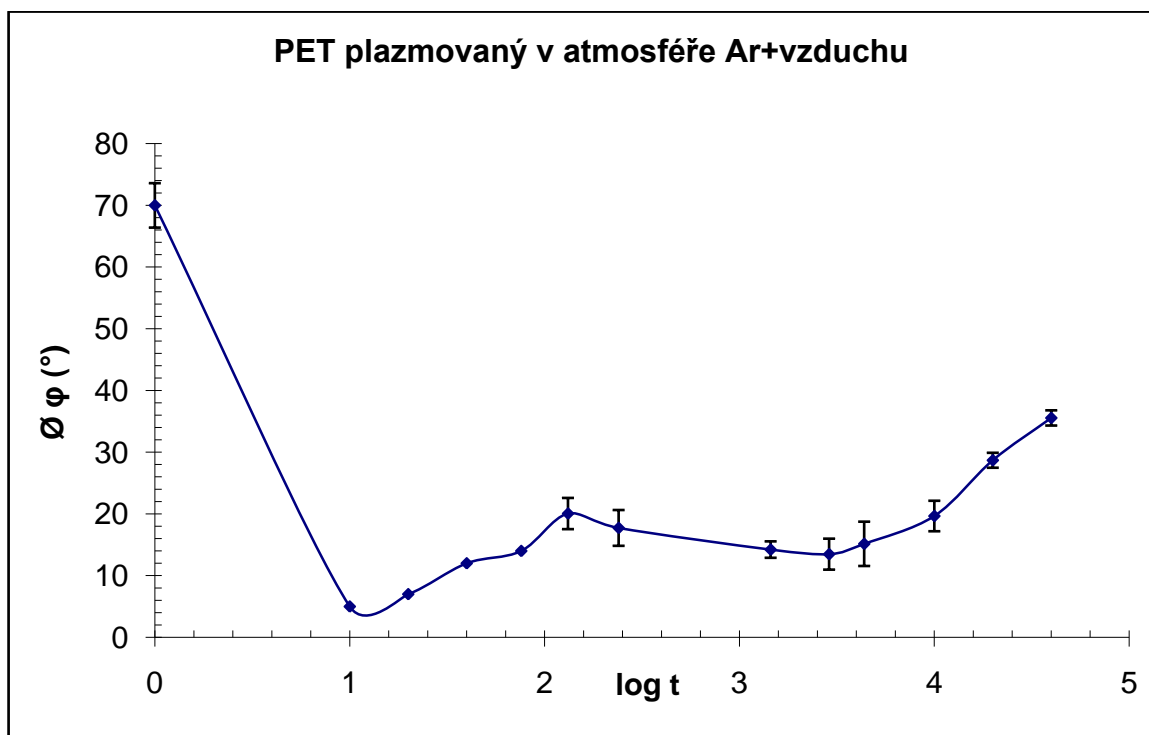
Pokles kontaktního úhlu smáčení je způsoben tím, že v atmosféře vzduchu, ve kterém byl vzorek plazmován, je obsažen kyslík a dusík. Tyto dva plyny mají vliv na hydrofilizaci povrchu, proto povrch plazmovaného PET byl daleko více smáčivý než povrch neupraveného PET.

Po plazmování jsou na povrchu hydrofilní skupiny, které mají za následek růst kontaktního úhlu v čase. Z literatury je znám fakt, že po plazmování dochází k poklesu volných nábojů a radikálů, které neinteragují přímo se samotným materiálem a jsou redukovány interakcemi se vzduchem [63].

Výsledky plazmovaných vzorků PET v atmosféře Ar+vzduch

PET plazmovaný v atmosféře Ar+vzduch				
	t (min)	log t	$\varnothing \varphi(^{\circ})$	Směrodatná odchylka
0 minut	0		69,99	$\pm 3,60$
10 minut	10	1,00	5	
20 minut	20	1,30	7	
40 minut	40	1,60	12	
1 hodina	60	1,88	14	
2 hodiny	132	2,12	20,06	$\pm 2,53$
4 hodiny	240	2,38	17,73	$\pm 2,90$
1 den	1442	3,16	14,22	$\pm 1,33$
2 dny	2898	3,46	13,48	$\pm 2,51$
3 dny	4338	3,64	15,15	$\pm 3,59$
1 týden	10080	4,00	19,66	$\pm 2,47$
2 týdny	20159	4,30	28,69	$\pm 1,21$
1 měsíc	40165	4,60	35,55	$\pm 1,23$

Tab. 8: Kontaktní úhly pro PET plazmovaný v atmosféře Ar+vzduch



Graf 2: Závislost kontaktního úhlu smáčení na logaritmu času

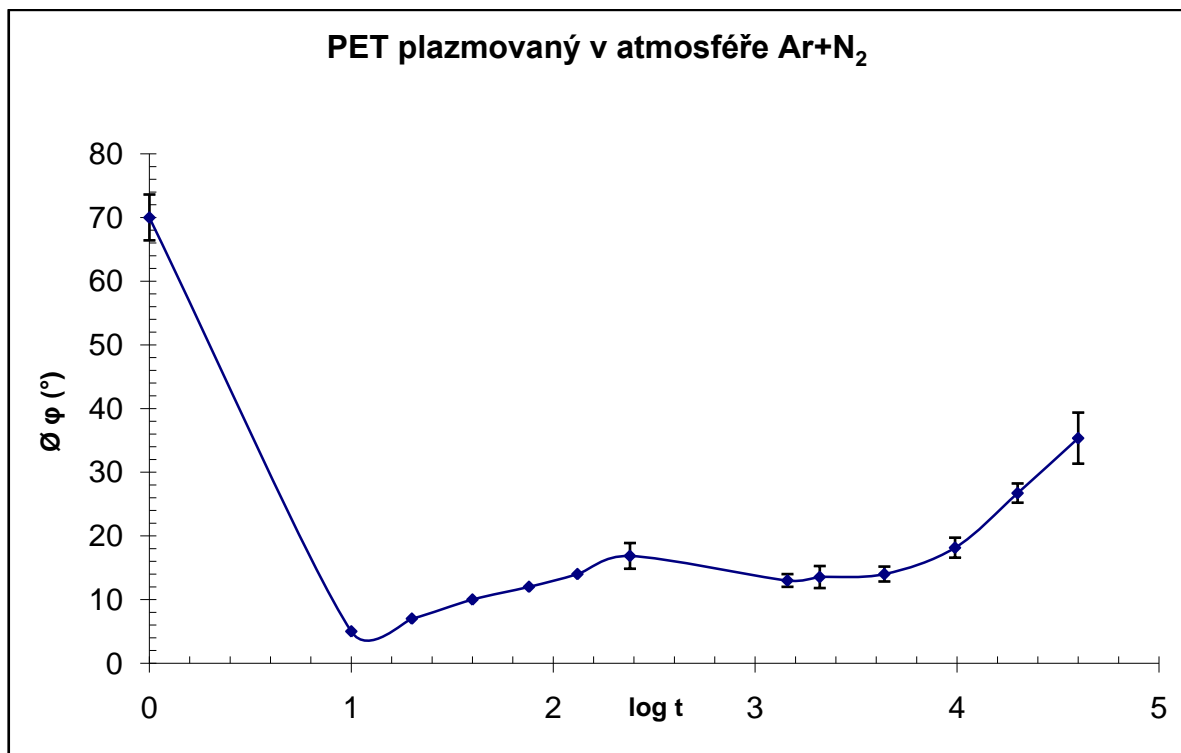
Z tabulky 9 a z grafu 2 je patrné, že po úpravě v plazmatu došlo k velkému poklesu kontaktního úhlu smáčení. Povrch vzorku byl natolik smáčen vodou, že kontaktní úhly u časů 10 minut, 20 minut, 40 minut, 1 hodina se musely odhadnout, proto jsou jejich hodnoty pouze přibližné. Kontaktní úhel byl měřitelný od dvou hodin ($20,06^\circ$) po plazmování. Po měsíčním měření dosáhl hodnoty $35,55^\circ$.

Tento vzorek byl plazmován v atmosféře vzduchu a argonu. Argon je inertní plyn. Argon má nižší ionizační energii a jeho funkce je především aktivovat ionizaci srážkami s jinými prvky plynů. Pokles kontaktního úhlu smáčení je způsoben tím, že vzduch obsahuje kyslík a dusík. Tyto dva plyny způsobují hydrofilizaci povrchu, proto povrch plazmovaného PET byl daleko více smáčivý než povrch neupraveného PET. Argon má nižší ionizační energii než kyslík a dusík. V podstatě způsobuje rychlejší a intenzivnější ionizaci povrchu, ale i samotných plynů obsažených ve vzduchu.

Výsledky plazmovaných vzorků PET v atmosféře Ar+N₂

PET plazmovaný v atmosféře Ar+N ₂				
	t (min)	log t	Ø φ(°)	Směrodatná odchylka
0 minut	0		69,99	±3,60
10 minut	10	1,00	5	
20 minut	20	1,30	7	
40 minut	40	1,60	10	
1 hodina	60	1,88	12	
2 hodiny	132	2,12	14	
4 hodiny	240	2,38	16,85	±2,02
1 den	1442	3,16	12,99	±1,00
2 dny	2113	3,32	13,53	±1,73
3 dny	4335	3,64	14,00	±1,17
1 týden	9880	3,99	18,14	±1,57
2 týdny	20164	4,30	26,71	±1,51
1 měsíc	40157	4,60	35,34	±4,01

Tab. 9: Kontaktní úhly pro PET plazmovaný v atmosféře Ar+N₂



Graf 3: Závislost kontaktního úhlu smáčení na logaritmu času

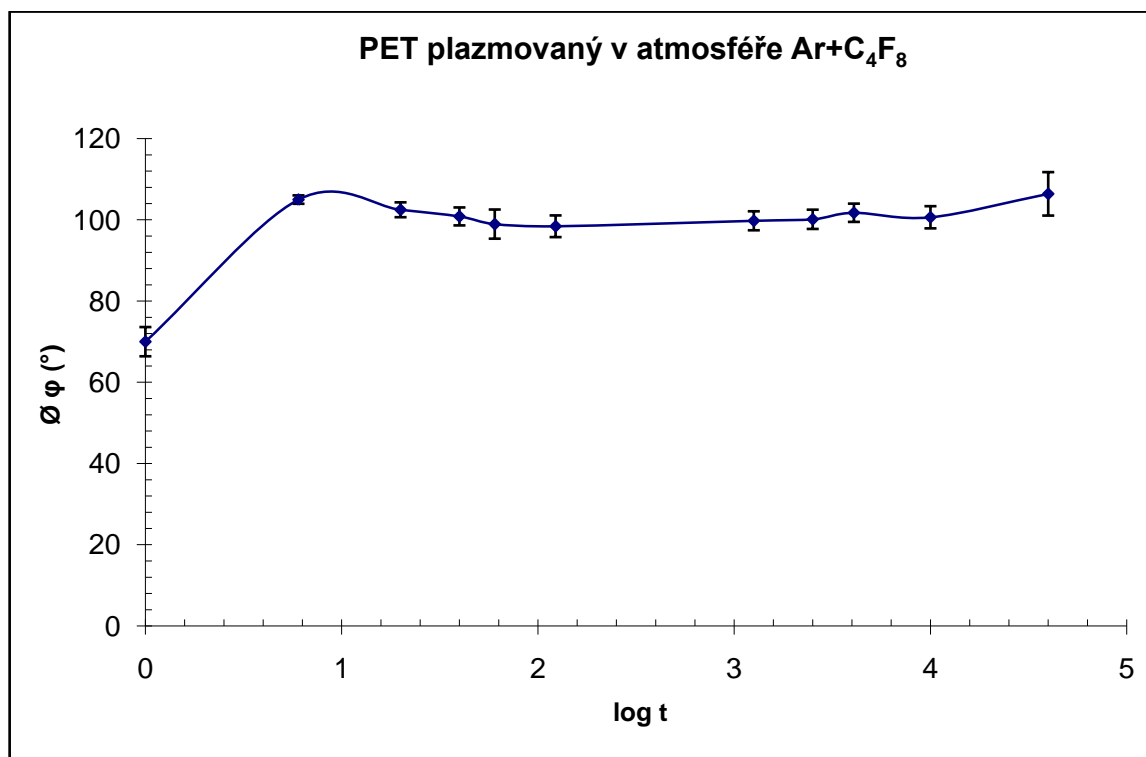
Z tabulky 10 a z grafu 3 je patrné, že po úpravě v plazmatu došlo k velkému poklesu kontaktního úhlu smáčení. Povrch vzorku byl natolik smáčen vodou, že kontaktní úhly u časů 10 minut, 20 minut, 40 minut, 1 hodina a 2 hodiny se musely odhadnout, proto jsou jejich hodnoty pouze přibližné. Kontaktní úhel byl měřitelný od čtyř hodin (16,85°) po plazmování. Po měsíčním měření dosáhl hodnoty 35,34°.

Tento vzorek byl plazmován v atmosféře argonu a dusíku. Argon je inertní plyn. Argon má nižší ionizační energii a jeho funkce je především aktivovat ionizaci srážkami s jinými prvky plynů. Pokles kontaktního úhlu smáčení je způsoben tím, že dusík má hydrofilní účinky. Proto povrch plazmovaného PET byl daleko více smáčivý než povrch neupraveného PET.

U tohoto vzorku bylo dosaženo téměř stejných výsledků jako u vzorku plazmovaného v atmosféře Ar+vzduch. Je to způsobeno tím, že když byl vzorek vyjmut z reaktoru po plazmování dostal se do kontaktu se vzduchem, který obsahuje kyslík - zvyšuje smáčivost povrchu. Kyslík má větší vliv na smáčivost než dusík.

Výsledky plazmovaných vzorků PET v atmosféře Ar+C₄F₈

PET plazmovaný v atmosféře Ar+C ₄ F ₈				
	t (min)	log t	Ø φ(°)	Směrodatná odchylka
0 minut	0		69,99	±3,60
10 minut	6	0,78	104,98	±1,03
20 minut	20	1,30	102,47	±1,83
40 minut	40	1,60	100,83	±2,21
1 hodina	60	1,78	98,94	±3,59
2 hodiny	124	2,09	98,41	±2,67
4 hodiny	240	3,39	30,37	±0,00
1 den	1442	3,10	99,76	±2,34
2 dny	2882	3,40	100,12	±2,37
3 dny	4260	3,61	101,73	±2,25
1 týden	10080	4,00	100,62	±2,73
2 týdny	20100	4,30	92,65	±20,59
1 měsíc	40200	4,60	106,39	±5,35

Tab. 10: Kontaktní úhly pro PET plazmovaný v atmosféře Ar+C₄F₈

Graf 4: Závislost kontaktního úhlu smáčení na logaritmu času

U tohoto jediného vzorku PET vzrostl kontaktní úhel smáčení, který byl měřen 6 minut po plazmování a jeho hodnota činí $104,98^\circ$. Z grafu 4 je vidět, že kontaktní úhel smáčení byl po celou dobu měření, tzn. od 6 minut až po měsíc poměrně stálý.

Tento vzorek byl plazmován v atmosféře argonu a oktaflorocyklobutanu. Argon má nižší ionizační energii a jeho funkce je především aktivovat ionizaci srážkami s jinými prvky plynů. Vzniklé radikály fluoru intenzivně interagují s polyesterem a vytváří vazby s uhlíkem, což dokazují dále diskutované spektra XPS. Fluor je silně hydrofobní, což se z makroskopického hlediska projeví především nárůstem kontaktního úhlu smáčení.

8.2 AFM (Mikroskopie atomární sil)

Díky analýze povrchu pomocí AFM metody, jsme získali informace o tvaru povrchu (šířka, délka a hloubka artefaktů (kontur)) na ploše $10,1 \times 10,1 \mu\text{m}$ ve formě obrázků v 3D modelech. Které jsou uvedeny na obrázku 36, kde je vidět povrch neplazmovaného a plazmovaného vzorku PET v atmosféře argon a vzduch po dobu jedné a dvou minut. Rozsah měření u všech vzorků byl 19,8 nm.

Povrch vzorku neplazmovaného PET (obrázek 36a) se jeví jako hladký, bez viditelných výškových rozdílů, ale nachází se na něm viditelné rýhy, které mohly být způsobeny při manipulaci se vzorkem během měření nebo při jeho samotné přípravě. Slouží nám jako referenční vzorek pro srovnání s plazmovanými vzorky.

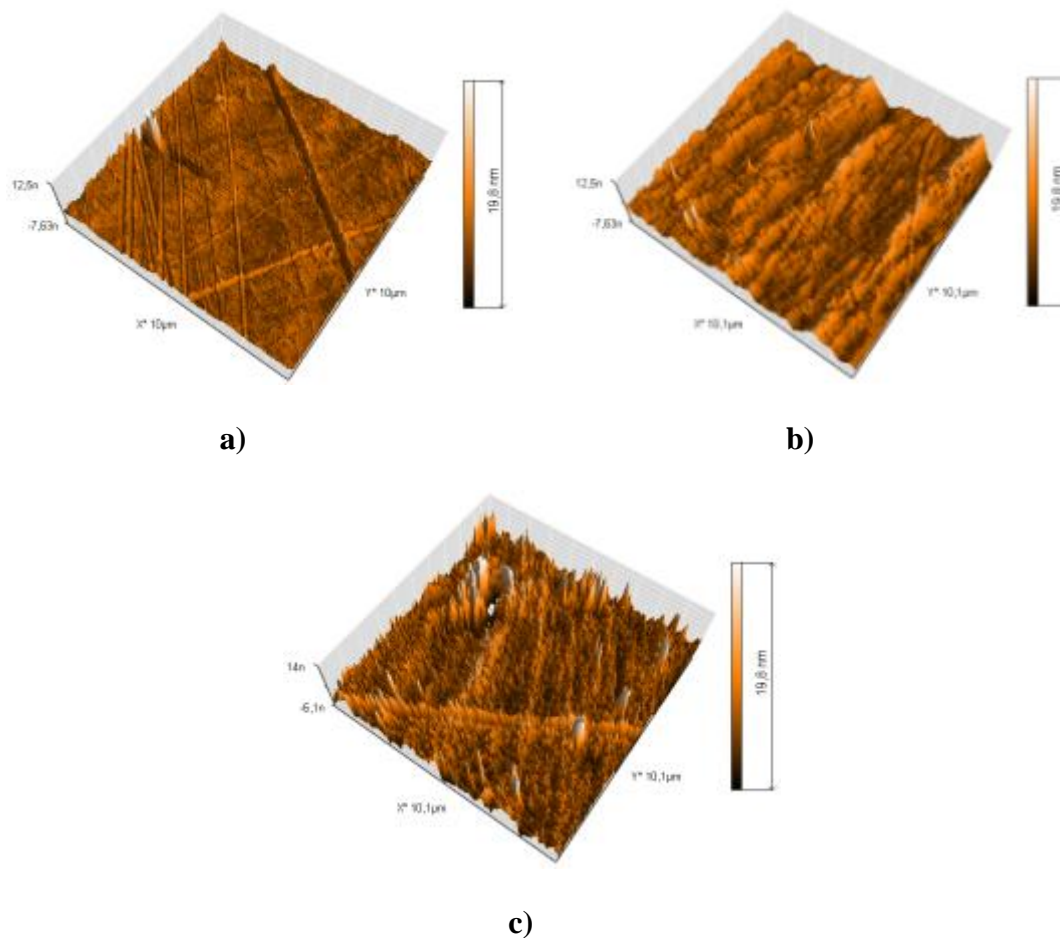
Na rozdíl od povrchu referenčního vzorku, byl povrch vzorku plazmovaný po dobu jedné minuty (obrázek 36b) částečně zvrásněný.

V porovnání se vzorkem plazmovaným po dobu dvou minut (obrázek 36c), výrazně vzrostlo zvrásnění povrchu.

Z obrázků tedy vyplývá, že došlo ke změně povrchu, díky jeho povrchové úpravě. Změna povrchu také souvisí s dobou povrchové úpravy.

Analyzovány byly i ostatní varianty povrchově modifikovaných vzorků, ale všechny vykazovaly téměř totožné zvrásnění. Proto nejsou všechny prezentovány a byly vybrány pouze vzorky plazmované po dobu jedné a dvou minut v atmosféře Ar+vzduch pro představu drsnosti povrchu obecně.

Uvedené obrázky 37 a, b, c jsou s větším rozlišením vloženy v příloze P VI – PVIII.



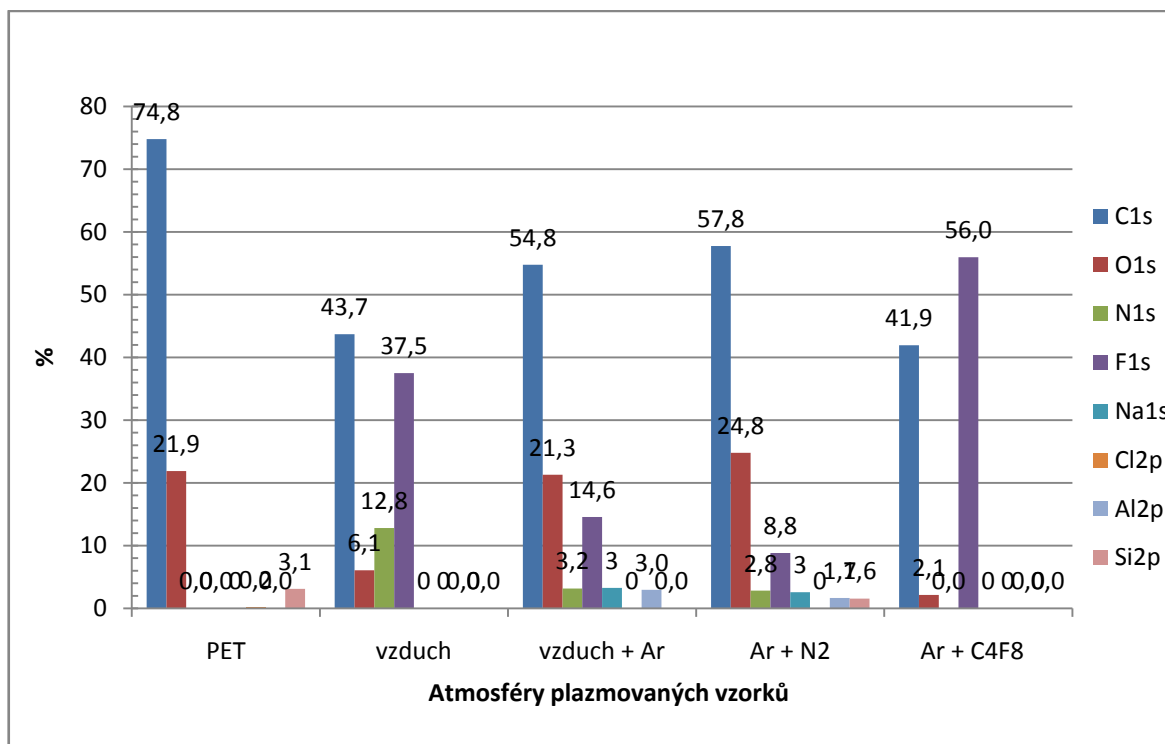
Obr. 37: Povrch vzorků analyzovaný pomocí AFM metody

(a) povrch vzorku neplazmovaného PET, b) povrch vzorku plazmovaný po dobu 1 minuty, c) povrch vzorku plazmovaný po dobu 2 minut)

8.3 XPS (Rentgenová fotoelektronová spektroskopie)

Analyzovaná plocha vzorku byla 0,4 mm v průměru a v hloubce 6 nm. Povrch vzorku byl excitován rentgenovým zářením z hliníkového monochromatického zdroje o energii 1486,8 eV. Spektra byla získána přes široký energetický rozsah. Díky těmto spektrům byla určena přítomnost prvků, jak kvalitativně tak i kvantitativně. Aby mohly být objeveny rozdílné chemické stavy prvků, byla snímána spektra C 1s, O 1s, N 1s a F 1s, získána s rozlišením 0,65eV a měřena v Ag 3d_{5/2} spektru. Díky nabití povrchu vzorku, byla získána spektra a převedena na energetickou stupnici. Během zpracování dat, byla XPS spektra uspořádána v C-C/C-H píicích a v C1s spektru byla vazebná energie 285 eV. Přesnost vazebné energie

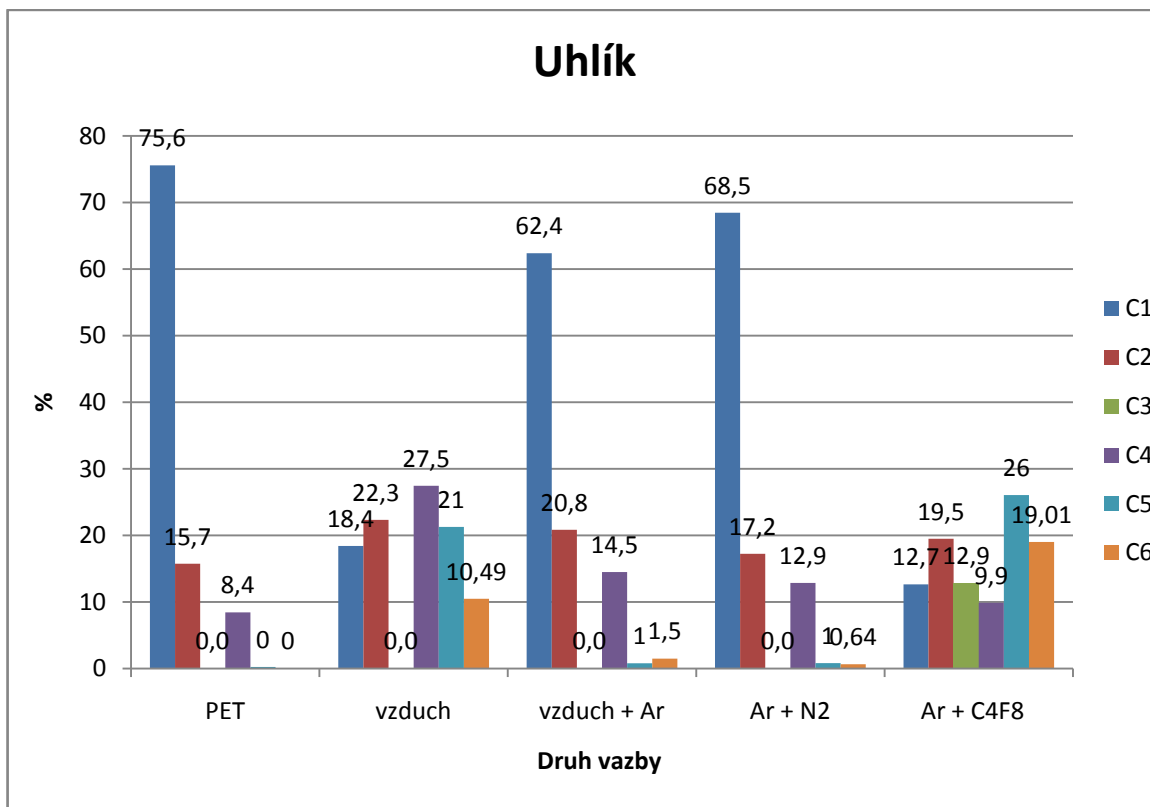
byla přibližně $\pm 0,3$ eV [61]. Relativní zastoupení prvků byla vypočtena z intenzity píků v XPS spektrech. Analyzovány byly dva body na každém vzorku a bylo vypočteno složení.



Graf 5: Procentuální zastoupení různých atomů na jednotlivých vzorcích

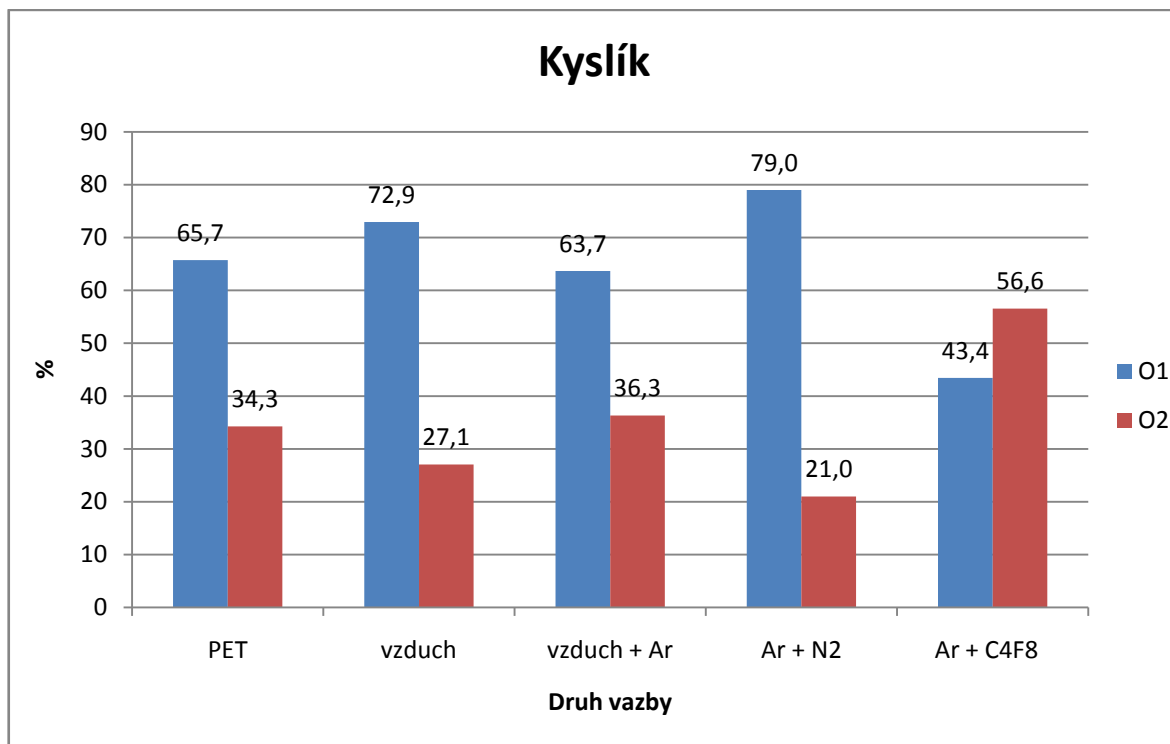
V grafu 5 je vyjádřeno procentuální zastoupení prvků podle vyražených elektronů z vrstvy 1s a 2p: C1s, O1s, N1s, F1s, Na1s, Cl2p, Al2p, Si2p.

Z uvedeného grafu (5) je vidět, že na některých vzorcích byly stopy Si, Ca, Na, Cl a Al. Což mohlo být způsobeno kontaminací vzorků při manipulaci (NaCl – lidský pot) nebo uvolněním ze stěn a dvířek reaktoru.



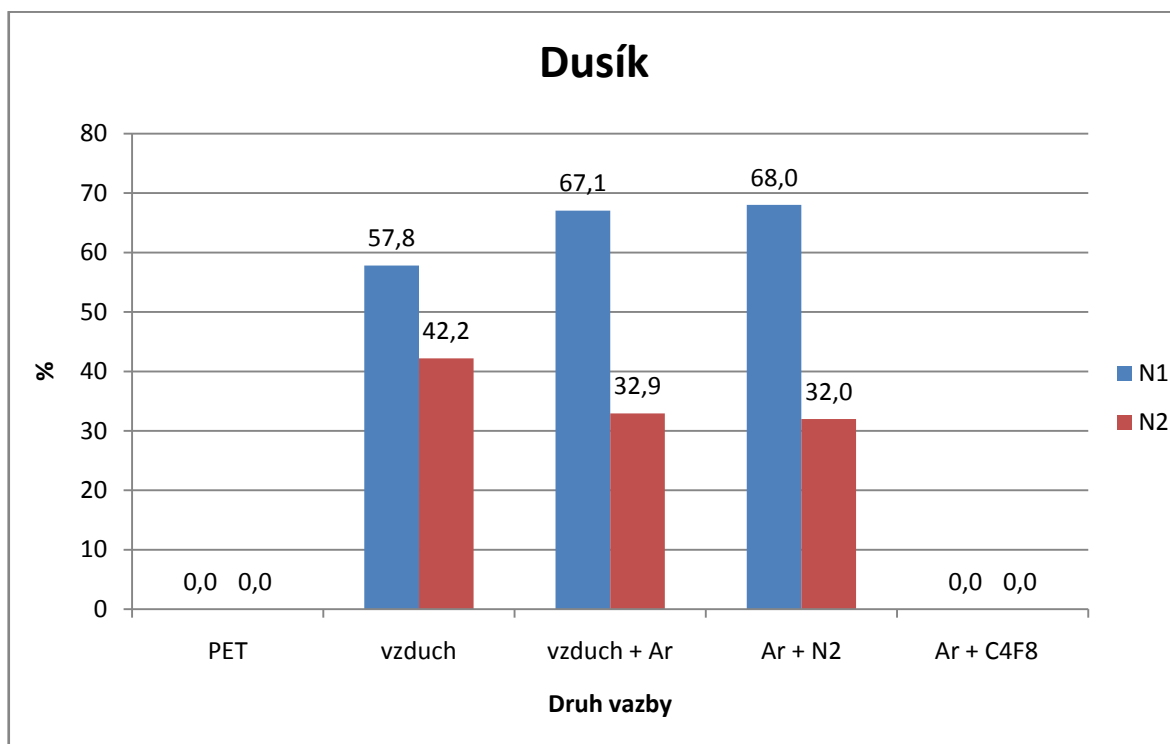
Graf 6: Procentuální zastoupení různých vazeb uhlíku

Analýza vazeb jednotlivých prvků na uhlík je vidět v grafu 6, kde C1 - vazby: C-C, C-H, C2 - vazby: C-O-C, C-O- (popřípadě u vzorků vzduch, vzduch+Ar, Ar+N₂ vazba C-NH₂, C3 - vazby: CHF-CH₂, C-F, C4 - vazby: CHF-CHF, O=C-O, C5 - vazby: CHF-CF₂-CHF, C6 - vazby: CF₃.



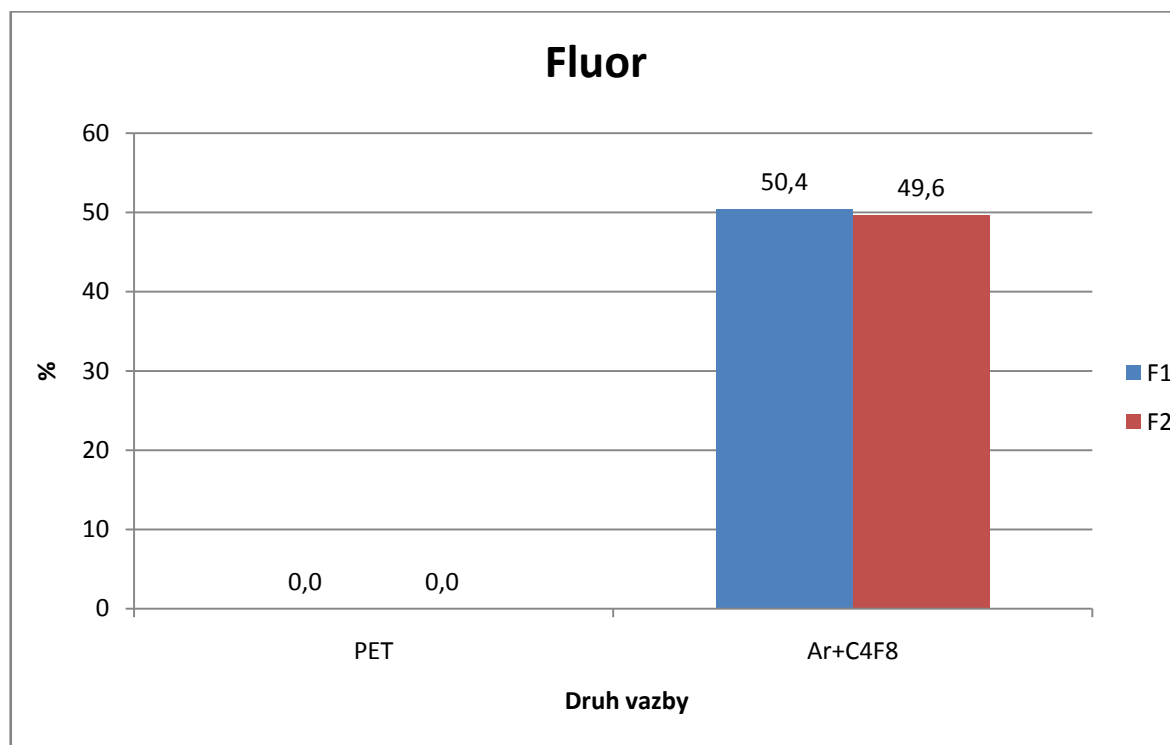
Graf 7: Procentuální zastoupení různých vazeb kyslíku

Analýza vazeb jednotlivých prvků na kyslík je vidět v grafu 7, kde O₁ – vazby: C-O-, O₂ – vazby: O=C-O.



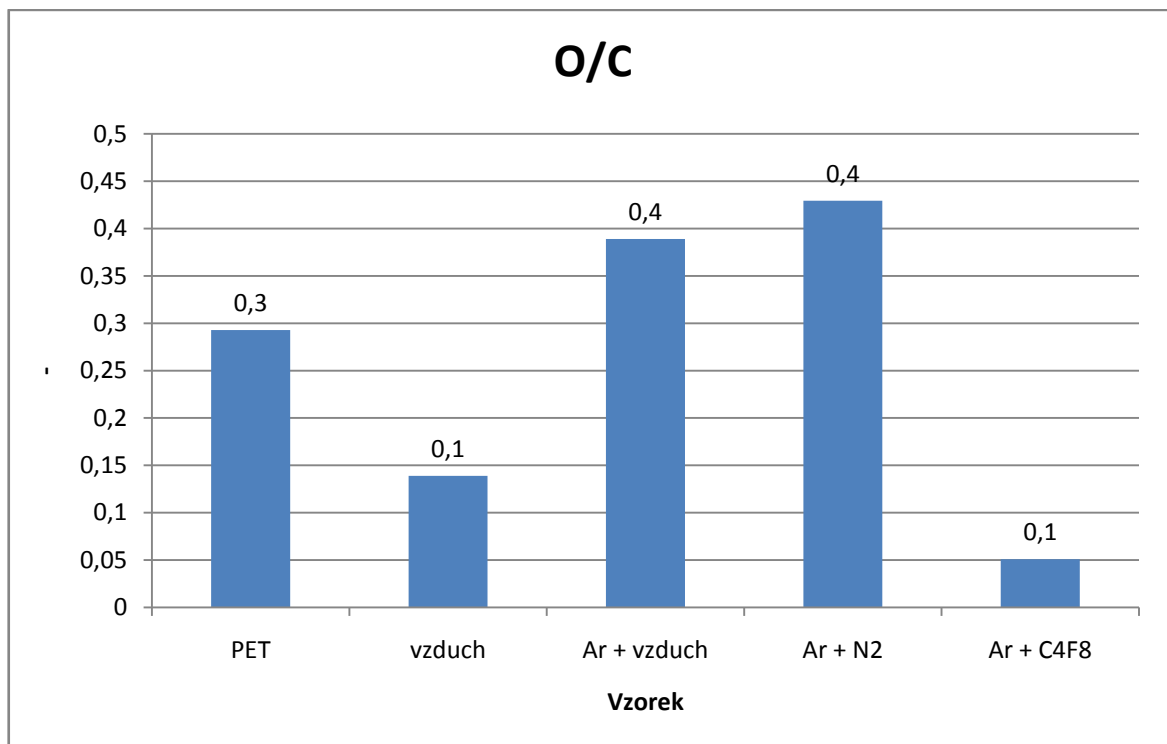
Graf 8: Procentuální zastoupení různých vazeb dusíku

Analýza vazeb jednotlivých prvků na dusík je vidět v grafu 8, kde N₁ – vazby: -NH₂, N₂ – vazby: pravděpodobně vazby NH₃⁺, nebo jinak vázaný dusík.

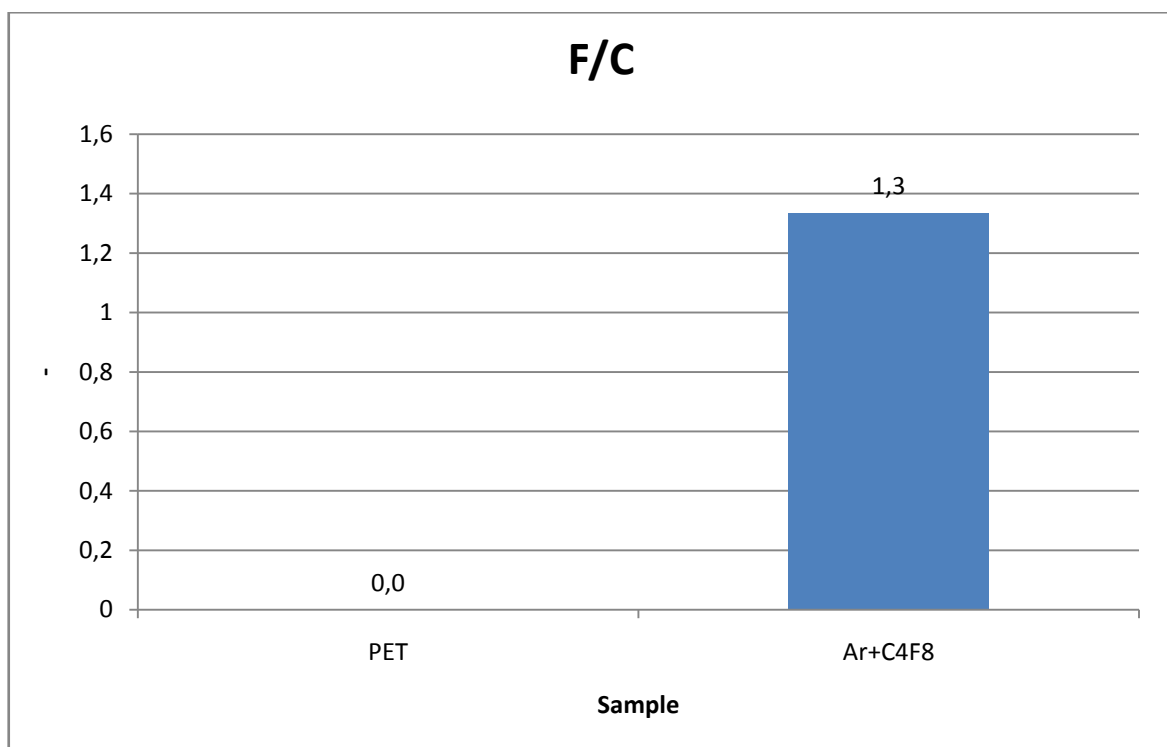


Graf 9: Procentuální zastoupení různých vazeb fluoru

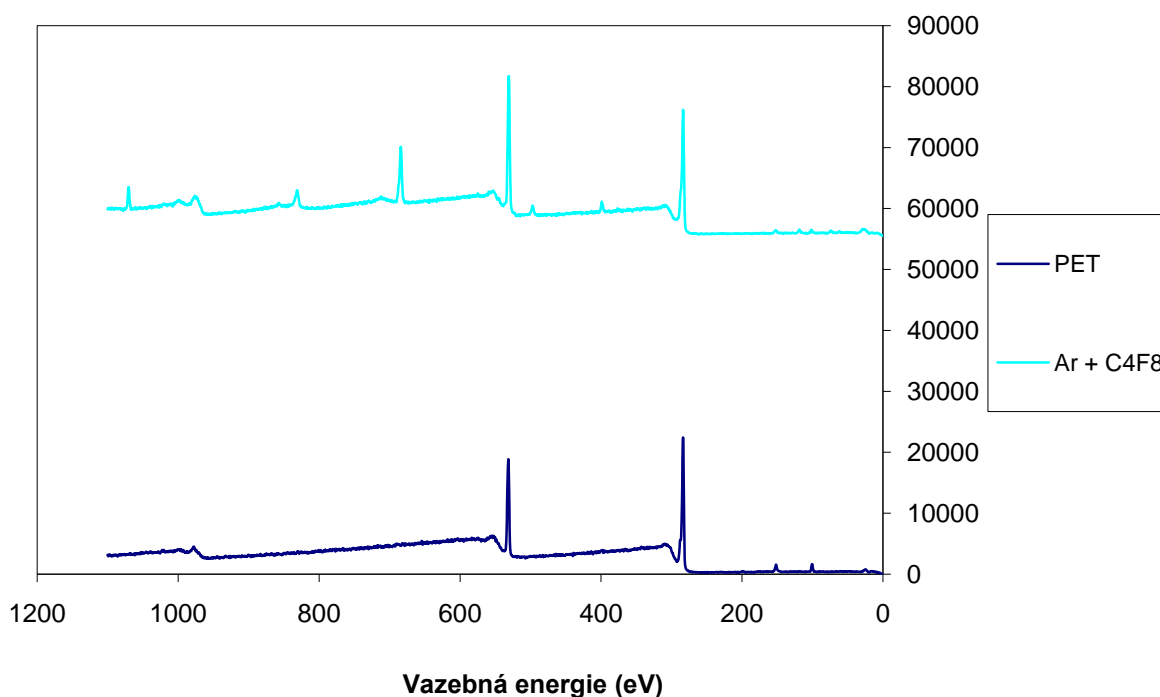
Analýza vazeb jednotlivých prvků na fluor je vidět v grafu 7, kde F₁ - různé vazby typu C-F, F₂ - různé vazby typu C-F.



Graf 10: Poměr zastoupení kyslíku a uhlíku



Graf 11: Poměr zastoupení fluoru a uhlíku



Graf 12: Vazebná energie

Vzorky plazmované v atmosférách vzduchu, Ar+vzduch a Ar+N₂ nebyly charakterizovány, protože došlo k minimální kontaminaci fluorem, což bylo způsobeno nedostatečným vypálením cely reaktoru, přestože byla cela vypalována 4 hodiny. Nicméně i přes tento nedostatek lze říci, že pro dusík a kyslík jsou výsledky reprodukovatelné (viz graf 7, 8).

Částečná nestabilita kontaktního úhlu smáčení u variant vzduchu, Ar+vzduch a Ar+N₂ byla tedy způsobena mírnou kontaminací fluorem. Z literatury je známo, že změna kontaktního úhlu po aplikaci v nízkoteplotním plazmatu je zhruba po 1 dni téměř stabilní. Nicméně i přes tento fakt, lze říci, že cíl hydrofilizace byl dosažen.

Přes všechny nedostatky a fluor na všech plazmovaných vzorcích, procentuální a poměrné zastoupení atomů a uhlíkové vazby na jiné atomy ukazují, že při plazmování určitým plynem se na vzorek PET atomy daného plynu navázaly. V jakých poměrech se tak stalo, je názorně vidět ze sloupcových grafů 5 až 11.

Vysokou reaktivitu fluoru dokazují XPS spektra a lze říci, že atomy fluoru „vytěsňují“ atomy kyslíku a dusíku z povrchů vzorků, což lze vyčíst z poměrných zastoupení jednotlivých atomů vzhledem k relativním koncentracím fluoru.

9 ZÁVĚR

V této diplomové práci jsem se zabývala povrchovou úpravou polyethyltereftalátu pomocí plazmatu. Materiál byl vystaven účinkům nízkoteplotního plazmatu v různých atmosférách. A následně byla provedena analýza povrchů vzorků, pomocí metod AFM, XPS a kontaktního úhlu smáčení – metodou sedící kapky.

Z výsledků kontaktního úhlu smáčení je patrné, že vzorky, které byly plazmovány v atmosférách vzduchu, Ar+vzduch a Ar+N₂ došlo k velkému poklesu kontaktního úhlu smáčení v porovnání se vzorkem neupraveným. Pokles kontaktního úhlu smáčení byl způsoben tím, že kyslík a dusík mají hydrofilní účinky. Naopak je tomu u vzorků, které byly plazmovány v atmosféře Ar+C₄F₈, kde kontaktní úhel po plazmování vzrostl oproti neupravenému vzorku, což bylo způsobeno fluorem pro jeho silný hydrofóbní účinek.

Částečná nestabilita kontaktního úhlu smáčení u variant vzduchu, Ar+vzduch a Ar+N₂ byla způsobena mírnou kontaminací fluorem. Tento fakt byl potvrzen díky XPS spektru. I přes tento nedostatek bylo zjištěno, že při plazmování určitým plynem se na vzorek PET atomy daného plynu navázaly i ve variantách bez oktafluorocyklobutanu.

Díky analýze povrchu pomocí AFM metody, jsme získali informace o tvaru povrchu vzorku. Analyzovány byly všechny varianty povrchově modifikovaných vzorků, ale byly vybrány pouze vzorky plazmované po dobu jedné a dvou minut v atmosféře Ar + vzduch, protože všechny vzorky vykazovaly téměř totožné zvrásnění. Z obrázků 37 a, b, c je vidět, že povrch neupraveného PET je hladký, vzorek plazmovaný po dobu jedné minuty (obrázek 36b) je částečně zvrásněný a vzorek, který byl plazmovaný po dobu dvou minut (obrázek 36c), výrazně vzrostlo zvrásnění povrchu. Lze tedy říci, že povrchovou úpravou došlo ke změně povrchu, která ale také souvisí s dobou povrchové úpravy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, J: Polyestery, jejich výroba a zpracování, vydavatelství SNTL, Praha 1964.
- [2] ZÁMORSKÝ, Z: Nauka o polymerech II. Ediční středisko VUT Brno, 1979.
- [3] DUCHÁČEK, V: Polymery – výroba, vlastnosti, použití. II. vydání, VŠCHT Praha 2006, ISBN 80-7080-617-6.
- [4] Polyester, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/468484/polyester> (5.1. 2010).
- [5] STOKLASA, K: Makromolekulární chemie II. Skripta UTB Zlín – Fakulta technologická, 2005.
- [6] KREBS, J: Termoplasty v praxi, Svazek 2. Praha 2001, ISBN 8086229157.
- [7] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.: Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. vydání, nakladatelství Sobotáles, Praha 2000.
- [8] Polyestery obecně, <http://www.studentisobe/preview/2c5g7sl.ReferatPolyestery.pdf> (5.1. 2010).
- [9] Jantar, http://www.klubjantar.net/zkamenelina_jantar.html?sid=b47f1cde63ebb71113bbebd9c80a5d78 (5.1. 2010).
- [10] VESELÝ, K.: Polymery : struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování, nakladatelství Česká společnost průmyslové chemie, Brno 1992, ISBN 8002009517.
- [11] PES, http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id_desc=72088&s_lang=2&title=PES (5.1. 2010).
- [12] <http://www.en.wikipedia.org> (7.1. 2010).
- [13] What Is Polyester?, <http://www.whatispolyester.com> (15.1. 2010).
- [14] GRÉGR, J., SCHEJBALOVÁ, H., MARŠÁLKOVÁ, M.: Modely struktury a vlastnosti polymerů, TU Liberec, Katedra chemie FP a Katedra textilních materiálů FP, http://www.fp.tul.cz/kch/public/Modelov%E1n%ED_polymeru.pdf (16.1. 2010).
- [15] Použití xylenu, <http://www.petroleum.cz/vyrobky/pouziti-xylenu.aspx> (16.1. 2010).
- [16] Termoplasty- Lineární polyestery (PET, PBT) a polyétery (PPO), TU Liberec, Katedra strojírenské technologie, http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p14/polyestery.pdf (17.1. 2010).
- [17] Polyethylene terephthalate (PET), Plastics Federation of S A, <http://www.plsfed.co.za> (20.1. 2010).
- [18] METZGER, A.: Polyethylene Terephthalate and the Pillar™ Palatal Implant: Its Historical Usage and Durability in Medical Applications, Pillar and Restore Medical are trademarks of Restore Medical Inc., 2003 Restore Medical Incorporated. http://www.procedurapillar.it/docs/PET_White_Paper.pdf (25.1. 2010).
- [19] VESEL, A., MOZETIC, M.: Modification of PET surface by nitrogen plasma treatment, Ljubljana, Journal of Physics: Conference Series 100 (2008). http://iopscience.iop.org/1742-6596/100/1/012027/pdf/1742-6596_100_1_012027.pdf

- (25.1. 2010).
- [20] PROKOPOVÁ, A.: Makromolekulární chemie (online). Version 1.0. Praha: VŠCHT Praha, 2007.
http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-978-80-7080-662-3/anotace/
(25.1. 2010).
- [21] MERAVÝ, T., MRKOS, J.: Domácí hrátky s plazmatem,
<http://www.fyzsemifjf.cvut.cz/2009-2010/Zima09/html/zapocty.html>. (25.1. 2010).
- [22] LIBRA, M., KLUIBER, Z.: Plazma je všude kolem nás,
http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22863 (25.1. 2010).
- [23] KREJČÍ, V.: Plazma, čtvrté skupenství hmoty, I. Vydání, nakladatelství Orbis, Praha 1974.
- [24] Plasma technology - Process Diversity + Sustainability, Federal Ministry of Education and Resear, Bonn, Germany, http://www.bmbf.de/pub/plasma_technology.pdf
(3.2. 2010).
- [25] AUBRECH, V.: Technické aplikace plazmatu – současný stav a trendy rozvoje, VUT Brno, Fakulta elektroniky a komunikačních technologií, přednášky.
- [26] CHEN, F. F.: Úvod do fyziky plazmatu. 1. české vydání, nakladatelství Academia, Praha 1984, ISBN neuvedeno.
- [27] Posun severního magnetického pólu, <http://www.veda.cz/article.do?articleId=12147>
(10.2. 2010).
- [28] <http://www.delnet.cz/cz/elektro/hromosvody> (10.2. 2010).
- [29] Slunce, <http://www.vesmirweb.net/clanek.php?id=18> (10.2. 2010).
- [30] http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5_plazma.pdf (13.2. 2010).
- [31] Plasma (physics), Wikipedia, [http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_\(physics\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_(physics))
(13.2. 2010).
- [32] ČERNÝ, V.: Plazmová technologie,
http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=26494 (14.2. 2010).
- [33] KRČMA, F.: Plazma za sníženého tlaku - vlastnosti a aplikace, VUT Brno, Fakulta chemická, http://vakspol.cz/lsvt06/krcma_lsvt06.pdf (18.2. 2010).
- [34] Masarykova univerzita Brno, Laboratoř atomové spektroskopie,
http://chemi.muni.cz/~lpca/skripta/atspektr4_oesuvod.pdf (18.2. 2010).
- [35] Institute of Atmospheric Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic
<http://www.ufa.cas.cz/html/climaero/topics/iono/frekvence.html> (18.2. 2010).
- [36] SCHMIEDT, L.: Plazma – Úvod do fyziky plazmatu,
<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=0> (25.2. 2010).
- [37] CAN, C., KO, T.-M., HIRAOKA, H.: Polymer surface modification by plasma and photons, Surface Science Reports 24 (2001).
- [38] ČECH, V., PŘIKRYL, R.: Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav, VUT Brno, Ústav chemie materiálů,
<http://www.mmspektrum.com/clanek/vakuove-a-plazmochemicke-techniky-povrchovych-uprav> (2.3. 2010).

- [39] Tenké vrstvy, http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf (2.3. 2010).
- [40] BŘCHNÁČ, P.: Plazmové technologie, http://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_20_plt.html (6.3. 2010).
- [41] JANATA, M.: Technické plyny pro řezání plazmou, Air Products, Praha, http://www.hadyna.cz/svetsvaru/technology/TP_plasma_2007.pdf (6.3. 2010).
- [42] Čo je plazma?, <http://www.enoviny.sk/?cid=33822> (10.3. 2010).
- [43] Plazmová sterilizace v Nemocnici Havlíčkův Brod, Plazmová sterilizace - „sterilizace nové generace“, <http://www.zdravi-vysociny.cz/cz/Content/HtmlPage.aspx?folderid=108> (10.3. 2010).
- [44] ČAVOJSKÁ, V.: Plazmové sterilizace, <http://www.steripak.cz/cs/pristroje/princip-plazmove-sterilizace.html> (10.3. 2010).
- [45] Nízkoteplotní plazmová sterilizace – revoluční technologie, Nemocniční speciál, Měsíčník pro lékaře, sestry a manažery, http://www.jnjcz.cz/file/pdf/tisk/nemspec/07_01_29_Nizkoteplotni_plazmova_sterilizace_-_revolucni_tehnologie.pdf (10.3. 2010).
- [46] Web Technického muzea v Brně, <http://www.technicalmuseum.cz/content/view/102/139/lang,cz/> (13.3. 2010).
- [47] Web Středočeského muzea v Rožtokách u Prahy, <http://www.muzeum-roztoky.cz/Panely/oddkonzervace.htm> (13.3. 2010).
- [48] Plazma – Technologie, <http://www.odpadjeenergie.cz/jine-zpusoby/pyrolyza-a-plazma/plazma-technologie.aspx> (14.3. 2010).
- [49] BARTOVSKÁ, L. a ŠIŠKOVÁ, M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii – výkladový slovník. Vydavatelství VŠCHT Praha. 2005. http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html. (17.3. 2010).
- [50] XPS, <http://physics.mff.cuni.cz/to/kevf/s4r/povrch/xps.html> (19.3. 2010).
- [51] KUDRNOVÁ, M., PETRŮ, J., SAJDL, P., BORDA, B.: Metoda XPS pro výzkum nanomateriálů, <http://www.nanocon.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/134.pdf> (19.3. 2010).
- [52] ŠOTÝS, J., MARTAUS, J.: Výskum povrchov metodu atomovek selovej mikroskopie, Elektrotechnický ústav SAV, <http://www.elu.sav.sk/education/AFM07.pdf> (22.3. 2010).
- [53] KUČERA, O.: Mikroskopie atomárních sil, Automatizace – ročník 52., duben 2009, pp 220-222, www.automatizace.cz/article.php?a=2501 (22.3. 2010).
- [54] Atomic force microscope, Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscope (22.3. 2010).
- [55] Mikroskopie atomárních sil, Wikipedia, http://cs.wikipedia.org/wiki/Mikroskopie_atom%C3%A1rn%C3%ADch_sil (22.3. 2010).
- [56] Polyesterové desky – Bivak, Axpert, Bayer Polymers

- http://www.feronathyssen.cz/data/product_poster/54.pdf (5.4. 2010).
- [57] Web firmy Diener electronic, <http://www.plasma-us.com> (8.4. 2010).
- [58] COST Action 540 »PHONASUM«, Photocatalytic technologies and novel nanosurfaces materiále – criticalissues, <http://www.cost540.com/content/cost6e.html> (12.4. 2010).
- [59] ŘÍHOVÁ, Z.: Studium struktury a mechanických vlastností nanostrukturních biokompatibilních povlaků na Ti a Ti slitinách, <http://stc.fs.cvut.cz/pdf/RihovaZuzana-329270.pdf> (12.4. 2010).
- [60] Web firmy Nanosurf, <http://www.nanosurf.com/> (25.4. 2010).
- [61] MOULDER, J.F., STICKLE, W. F., SOBOL, P. E., BOMBEN, K. D.: Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, Minnesota, USA, (1995).
- [62] Web „Jožef Stefan“ institute, Department of Surface Engineering and Optoelectronics, <http://www.ijs.si/ijs/dept/f4/indexeng.html> (22.4. 2010).
- [63] INAGAKI, N., NARUSHIM, K., TUCHIDA, N., MIYAZAKI, K.: Surface characterization of plasma-modified poly(tethylene terephthalate) film surfaces, Wiley Inter-Science, Laboratory of Polymer Chemistry, Shizuoka Univerzity, Japan (2002).

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- OH	hydroxylovou skupina
- COOH	karboxylová skupina
PES	Polyestery
PET	Polyethyltereftalát
EG	Ethylenglykol
DMT	Dimethyltereftalát
N ₂	Dusík
CO ₂	Oxid uhličitý
ρ	Husta
σ	Napětí
E	Modul pružnosti v tahu
PETG	Kopolymerní typy PET tzv. kopolyestery
PBT	Polybutyltereftalát
PTFE	Polytetrafluórethylén
λ_D	Debyeova délka
N _D	Počet částic v Debyeově sféře
Ω	Frekvence oscilací plazmatu
L	Charakteristický rozměr plazmatu
T	Střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy
M	Hmotnost elektronů
V	Rychlost elektronů
U _e	Energie plazmatu
T	Teplota plazmatu
k _B	Boltzmanova konstanta

n_i	Hustota ionizovaných částic
n_n	Hustota neutrálních částic
U_i	Ionizační energie plynu
N	Hustota nabitých částic
E	Náboj elektronu
ε_0	Permitivita vákua
T_e	Teplota plynu
T_+, T_-	Teplota kladných iontů a elektronů
π	Rudolfovo číslo
m_e	Hmotnost elektronu
RF	Radiofrekvenční výboj
CVD	Chemical Vapour Deposition
PVD	Physical Vapour Deposition
PECVD	Plasma Enhanced CVD
θ	Úhel smáčení
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
AFM	Mikroskopie atomární sil
t	Přesný čas měření kontaktního úhlu smáčení po plazmování
$\log t$	Logaritmus času měření kontaktního úhlu smáčení po plazmování
$\varnothing \varphi$	Průměr kontaktního úhlu smáčení

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Polyesterové vlákno 400x zvětšené [12]</i>	7
<i>Obr. 2: Esterová vazba [5]</i>	8
<i>Obr. 3: Jantar – zkamenělá pryskyřice [9]</i>	8
<i>Obr. 4: Strukturní jednotka PET [5]</i>	13
<i>Obr. 5: Makromolekula PET [14]</i>	14
<i>Obr. 6: Molekula kyseliny tereftalové [12]</i>	14
<i>Obr. 7: Rovnice výroby kyseliny tereftalové [15]</i>	14
<i>Obr. 8: Rovnice výroby DMT [15]</i>	15
<i>Obr. 9: Způsoby výroby EG [1]</i>	15
<i>Obr. 10: První fáze výroby PET [5]</i>	16
<i>Obr. 11: Druhá fáze výroby PET [7]</i>	16
<i>Obr. 12: Příklady aplikací: Vzhled povrchu PET materiálů [18]</i>	20
<i>Obr. 13: Polární záře – výskyt plazmatu v přírodě [27]</i>	23
<i>Obr. 14: Blesk – nejznámější výskyt</i>	24
<i>Obr. 15: Slunce – plazma [29]</i>	24
<i>Obr. 16: Debyeovo stínění [26]</i>	28
<i>Obr. 17: Druhy plazmatu [36]</i>	30
<i>Obr. 18: Způsob přípravy vrstvy – u PVD metody z pevného terče a</i>	34
<i>Obr. 19: Řezání plazmovou tryskou [40]</i>	35
<i>Obr. 20: Sváření plazmatem [40]</i>	36
<i>Obr. 21: Nejnovější sterilizační systém [45]</i>	38
<i>Obr. 22: Přímé nebo nepřímé využití plazmatu při výrobě automobilů [25]</i>	39
<i>Obr. 23: Příklad zařízení plazmové technologie – tzv. blokové schéma [48]</i>	40
<i>Obr. 24: Kontaktní úhel smáčení [49]</i>	41
<i>Obr. 25: Aparatura pro měření kontaktního úhlu smáčení [49]</i>	41
<i>Obr. 26: Schéma uspořádání elektronového spektrometru [50]</i>	43
<i>Obr. 27: Typické AFM hroty [52]</i>	43
<i>Obr. 28: Schématické znázornění principu AFM mikroskopu [53]</i>	44
<i>Obr. 29: Kontaktní režim [55]</i>	44
<i>Obr. 30: Bezkontaktní režim [55]</i>	44
<i>Obr. 31: Pokleповý režim [55]</i>	45
<i>Obr. 32: Plazma reaktor</i>	49

<i>Obr. 33: Přístroj k měření kontaktního úhlu smáčení (See systém) [58]</i>	51
<i>Obr. 34: Složení See systému [59]</i>	52
<i>Obr. 35: Přístroj AFM (Nanosurf easyScan2 [60])</i>	53
<i>Obr. 36: PHI-TFA XPS spektrometr [62]</i>	53
<i>Obr. 37: Povrch vzorků analyzovaný pomocí AFM metody</i>	61

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1: Vlastnosti lineárních polyesterů [10]</i>	11
<i>Tab. 2: Vlastnosti nenasycených polyesterů [10]</i>	11
<i>Tab. 3: Vlastnosti polykarbonátů [10]</i>	12
<i>Tab. 4: Některé hodnoty pro amorfni a semikrystalický PET [16]</i>	18
<i>Tab. 5: Jednotlivé druhy plazmatu a jejich teplota [33]</i>	26
<i>Tab. 6: Srovnání vlastností u jednotlivých materiálů [56]</i>	48
<i>Tab. 7: Kontaktní úhly pro PET plazmovaný v atmosféře vzduchu</i>	54
<i>Tab. 8: Kontaktní úhly pro PET plazmovaný v atmosféře Ar+vzduch</i>	56
<i>Tab. 9: Kontaktní úhly pro PET plazmovaný v atmosféře Ar+N₂</i>	57
<i>Tab. 10: Kontaktní úhly pro PET plazmovaný v atmosféře Ar+C₄F₈</i>	59

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1: Závislost kontaktního úhlu smáčení na logaritmu času</i>	55
<i>Graf 2: Závislost kontaktního úhlu smáčení na logaritmu času</i>	56
<i>Graf 3: Závislost kontaktního úhlu smáčení na logaritmu času</i>	58
<i>Graf 4: Závislost kontaktního úhlu smáčení na logaritmu času</i>	59
<i>Graf 5: Procentuální zastoupení různých atomů na jednotlivých vzorcích</i>	62
<i>Graf 6: Procentuální zastoupení různých vazeb uhlíku</i>	63
<i>Graf 7: Procentuální zastoupení různých vazeb kyslíku</i>	64
<i>Graf 8: Procentuální zastoupení různých vazeb dusíku</i>	64
<i>Graf 9: Procentuální zastoupení různých vazeb fluoru</i>	65
<i>Graf 10: Poměr zastoupení kyslíku a uhlíku</i>	66
<i>Graf 11: Poměr zastoupení fluoru a uhlíku</i>	66
<i>Graf 12: Vazebná energie</i>	67

SEZNAM PŘÍLOH

- P I: PET plazmovaný v atmosféře vzduchu
- P II: PET plazmovaný v atmosféře Ar+vzduch
- P III: PET plazmovaný v atmosféře Ar+N₂
- P IV: PET plazmovaný v atmosféře Ar+C₄F₈
- P V: Snímky kapek vody pro jednotlivé časy měřených vzorků po plazmování v jednotlivých atmosférách v plazmatu
- P VI: Povrch vzorku neplazmovaného PET, zobrazený pomocí AFM metody
- P VII: Povrch vzorku, plazmovaný po dobu 1 minuty v atmosféře Ar+vzduch, zobrazený pomocí AFM metody
- P VIII: Povrch vzorku, plazmovaný po dobu 2 minut v atmosféře Ar+vzduch, zobrazený pomocí AFM metody

Příloha P I: PET plazmovaný v atmosféře vzduchu

(PES) PET plazmovaný v atmosféře vzduchu (1minuta, 100% výkon, 100% průtok)														
			Kontaktní úhly smáčení (°) - kapalina: voda											
	t (min)	log t	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ø	Směrodatná odchylka
0 minut			73,94	61,92	72,16	71,87	66,84	71,49	72,55	73,06	69,58	70,38	73,94	±3,59
10 minut													2,00	
20 minut													3,00	
40 minut													4,00	
1 hodina													5,00	
2 hodiny													6,00	
4 hodiny													7,00	
1 den													9,00	
2 dny													12,00	
3 dny	4342	3,64	3,64	24,28	13,43	13,48	13,82	13,67	13,59	13,17	13,53	13,60	14,65	±3,22
1 týden	10085	4,00	4,00	23,83	22,09	21,23	18,74	19,67	13,96	19,16	14,41	20,48	19,19	±2,81
2 týdny	20163	4,30	4,30	29,54	25,35	28,47	24,96	27,13	27,13	32,28	31,44	27,15	28,39	±2,25
1 měsíc	40090	4,60	4,60	45,70	43,53	43,97	36,81	39,64	35,81	38,72	35,38	37,42	39,49	±3,30

Příloha P II: PET plazmovaný v atmosféře Ar+vzduch

(PES) PET plazmovaný v atmosféře Ar+vzduch (1minuta, 100% výkon, 50% průtok Ar i vzduch)														
		Kontaktní úhly smáčení (°) - kapalina: voda												
	t (min)	log t	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ø	Směrodatná odchylka
0 minut			73,94	61,92	72,16	71,87	66,84	71,49	72,55	73,06	69,58	70,38	3,59	±73,94
10 minut													5,00	
20 minut													7,00	
40 minut													12,00	
1 hodina													14,00	
2 hodiny	132	2,12	22,31	16,29	13,10	15,22	17,21	18,83	18,08	17,61	20,06		20,06	±2,53
4 hodiny	240	2,38	16,21	13,11	16,84	15,53	21,10	16,07	17,24	21,51	21,96		17,73	±2,90
1 den	1442	3,16	16,03	12,86	13,78								14,22	±1,33
2 dny	2898	3,46	18,22	17,65	13,61	11,25	10,97	11,93	12,57	11,91	13,44	13,23	13,48	±2,51
3 dny	4338	3,64	22,68	20,36	12,44	12,30	11,97	13,01	14,06	15,34	14,16		15,15	±3,59
1 týden	10080	4,00	16,63	18,28	19,79	22,55	22,70	21,35	16,33				19,66	±2,47
2 týden	20159	4,30	31,13	30,13	27,51	27,32	27,32	28,02	28,67	28,75	28,40	29,65	28,69	±1,21
1 měsíc	40165	4,60	37,91	36,20	35,59	35,90	33,47	34,42	35,61	36,93	34,99	34,45	35,55	±1,23

Příloha P III: PET plazmovaný v atmosféře Ar+N₂

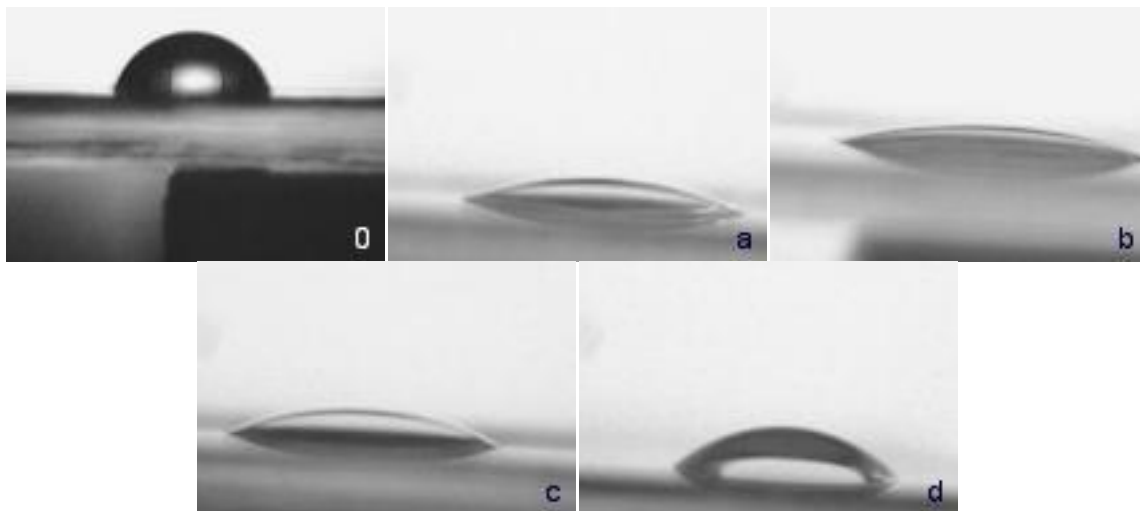
(PES) PET plazmovaný v atmosféře Ar+ N₂ (1minuta, 100% výkon, 50% průtok Ar i N₂)														
		Kontaktní úhly smáčení (°) - kapalina: voda												
	t (min)	log t	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ø	Směrodatná odchylka
0 minut			73,94	61,92	72,16	71,87	66,84	71,49	72,55	73,06	69,58	70,38	3,59	±73,94
10 minut													5,00	
20 minut													7,00	
40 minut													10,00	
1 hodina													12,00	
2 hodiny													14,00	
4 hodiny	240	2,38	15,80	17,28	14,94	17,07	14,06	13,86	18,58	20,23	18,14	18,54	16,85	±2,02
1 den	1442	3,16	12,81	12,99	15,04	14,39	13,34	12,12	12,32	13,06	11,54	12,37	12,99	±1,00
2 dny	2113	3,32	16,95	13,36	11,27	11,51	12,88	12,68	15,35	14,74	13,07		13,53	±1,73
3 dny	4335	3,64	15,83	13,52	14,22	14,12	11,77	15,52	14,60	13,64	12,49	14,31	14,00	±1,17
1 týden	9880	3,99	16,02	16,18	17,15	19,92	19,23	16,75	20,44	19,31	18,24		18,14	±1,57
2 týdny	20164	4,30	27,75	26,13	27,73	27,52	23,10	26,95	26,61	25,08	28,03	28,21	26,71	±1,51
1 měsíc	40157	4,60	37,87	36,15	37,57	36,73	40,61	38,57	27,42	32,51	30,65		35,34	±4,01

Příloha P IV: PET plazmovaný v atmosféře Ar+C₄F₈

(PES) PET plazmovaný v atmosféře Ar + C₄F₈ (1minuta, 100% výkon, 50% průtok Ar+C₄F₈)														
			Kontaktní úhly smáčení (°) - kapalina: voda											
	t (min)	log t	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ø	Směr. odchylka
0 minut			73,94	61,92	72,16	71,87	66,84	71,49	72,55	73,06	69,58	70,38	3,59	±73,94
10 minut	6	0,7	104,25	104,25	105,48	104,52	104,33	103,48	104,49	106,07	107,03	105,87	104,98	±1,03
20 minut	20	1,30	104,66	98,55	101,89	104,52	103,26	103,70	102,38	101,67	103,68	100,37	102,47	±1,83
40 minut	40	1,60	100,70	96,86	103,67	102,43	100,36	100,23	98,85	99,78	100,46	104,93	100,83	±2,21
1 hodina	60	1,78	97,42	100,76	101,68	96,94	99,54	90,50	98,67	105,10	98,53	100,24	98,94	±3,59
2 hodiny	124	2,09	102,82	101,80	100,50	98,24	96,71	97,39	98,27	95,88	99,09	93,39	98,41	±2,67
4 hodiny	240	33,49	30,37										30,37	±0,00
1 den	1442	3,10	100,14	101,51	100,93	101,50	99,57	94,77	97,81	97,90	103,61	99,83	99,76	±2,34
2 dny	2882	3,40	103,08	101,33	101,52	100,28	98,21	98,83	96,65	103,15	96,30	101,81	100,12	±2,37
3 dny	4260	3,61	104,41	100,55	100,11	99,34	102,13	103,94	101,07	105,27	97,86	102,57	101,73	±2,25
1 týden	10080	4,00	98,83	105,48	102,12	98,25	102,27	101,27	104,32	98,19	97,93	97,51	100,62	±2,73
2 týdny	20100	4,30	100,85	103,43	98,79	103,99	102,47	98,11	89,42	100,33	97,08	32,04	92,65	±20,59
1 měsíc	40200	4,60	114,93	113,10	96,73	108,68	102,22	109,81	104,24	105,95	100,54	107,73	106,39	±5,35

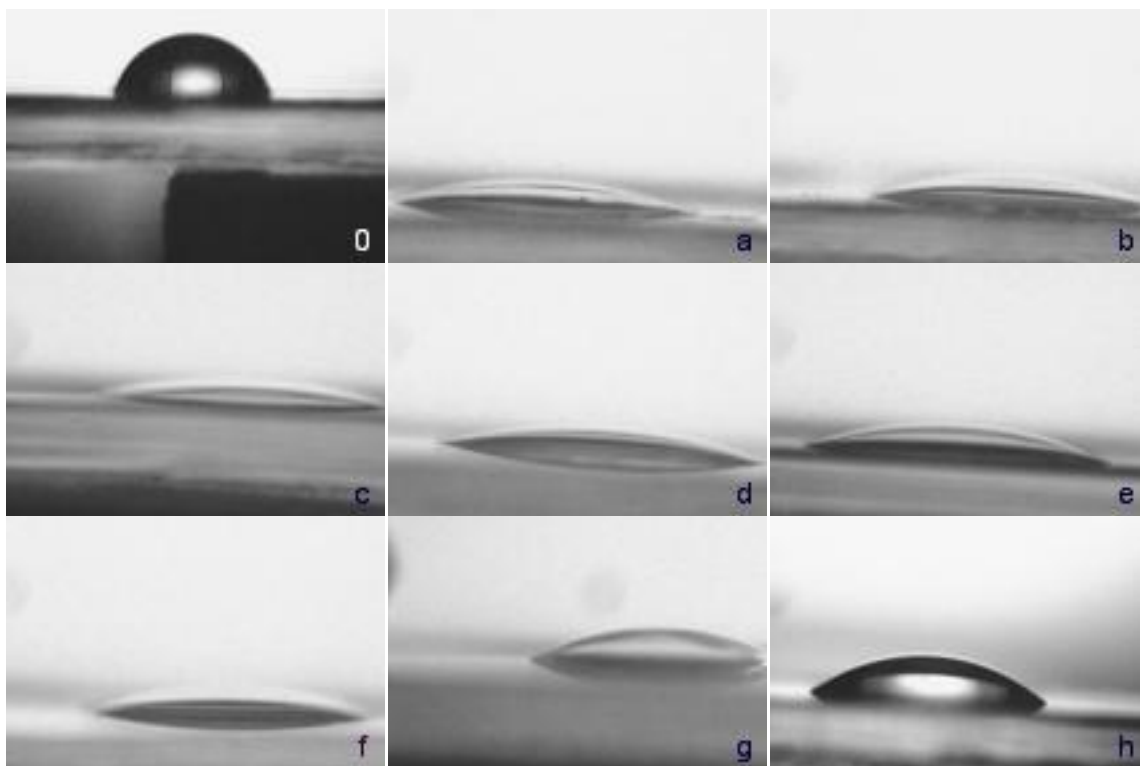
Příloha P V: Snímky kapek vody pro jednotlivé časy měřených vzorků po plazmování v jednotlivých atmosférách v plazmatu

PET plazmovaný v atmosféře vzduchu



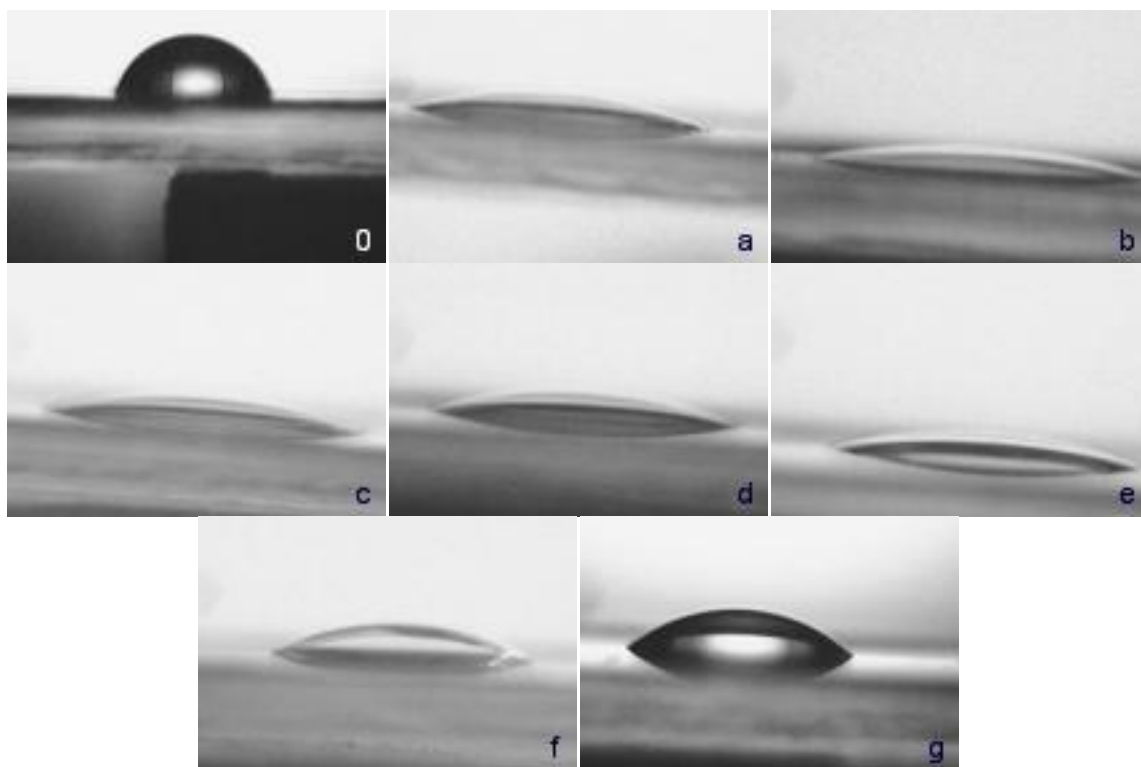
0) neplazmovaný, a) 3 dny, b) 1 týden, c) 2 týdny, d) 1 měsíc

PET plazmovaný v atmosféře Ar+vzduch



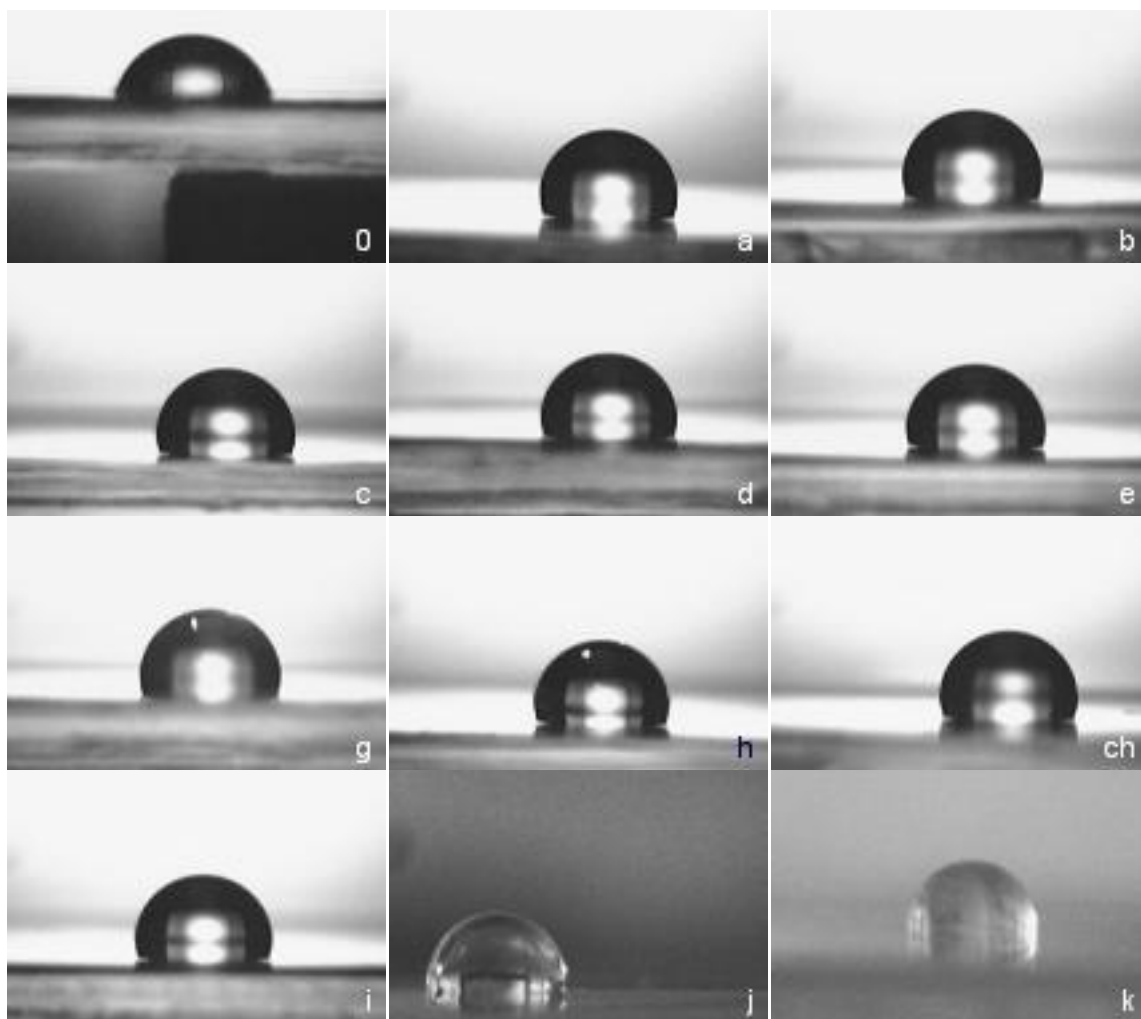
0) neplazmovaný, a) 2 hodiny, b) 4 hodiny, c) 1 den, d) 2 dny, e) 3 dny, f) 1 týden, g) 2 týdny, h) 1 měsíc

PET plazmovaný v atmosféře Ar+N₂



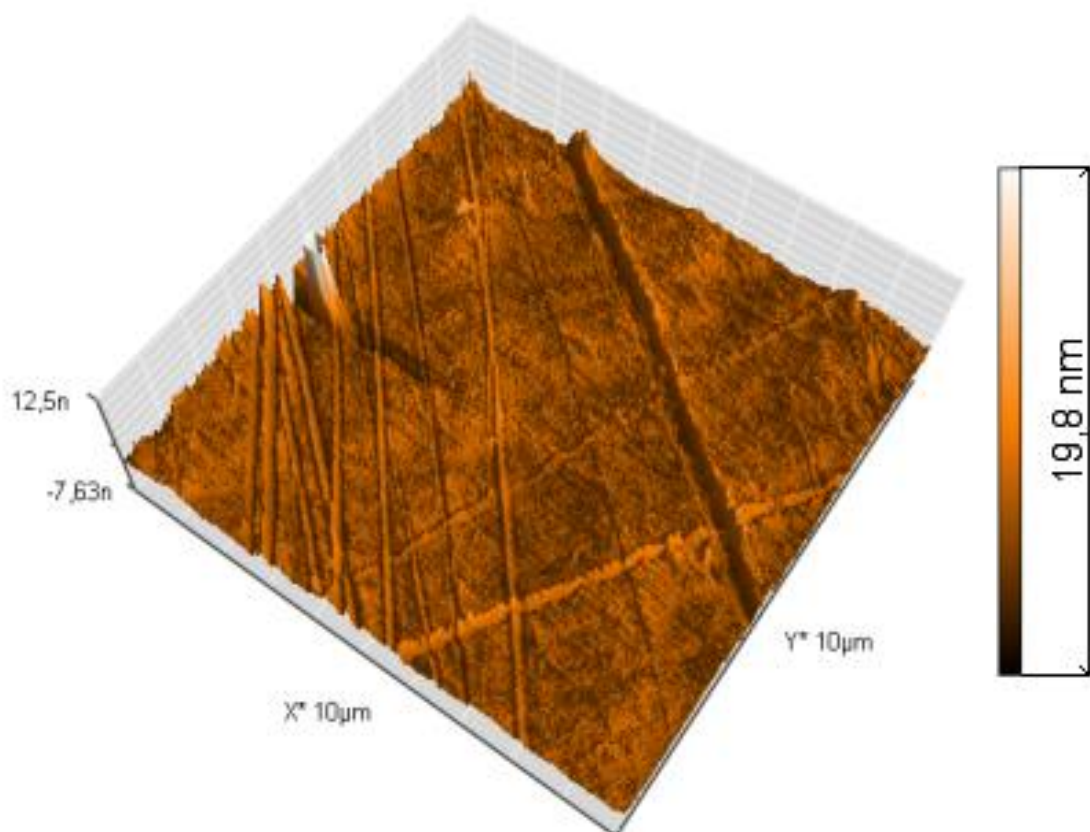
0) neplazmovaný, a) 4 hodiny, b) 1 den, c) 2 dny, d) 3dy, e) 1 týden, f) 2 týdny, g) 1 měsíc

PET plazmovaný v atmosféře Ar+C₄F₈

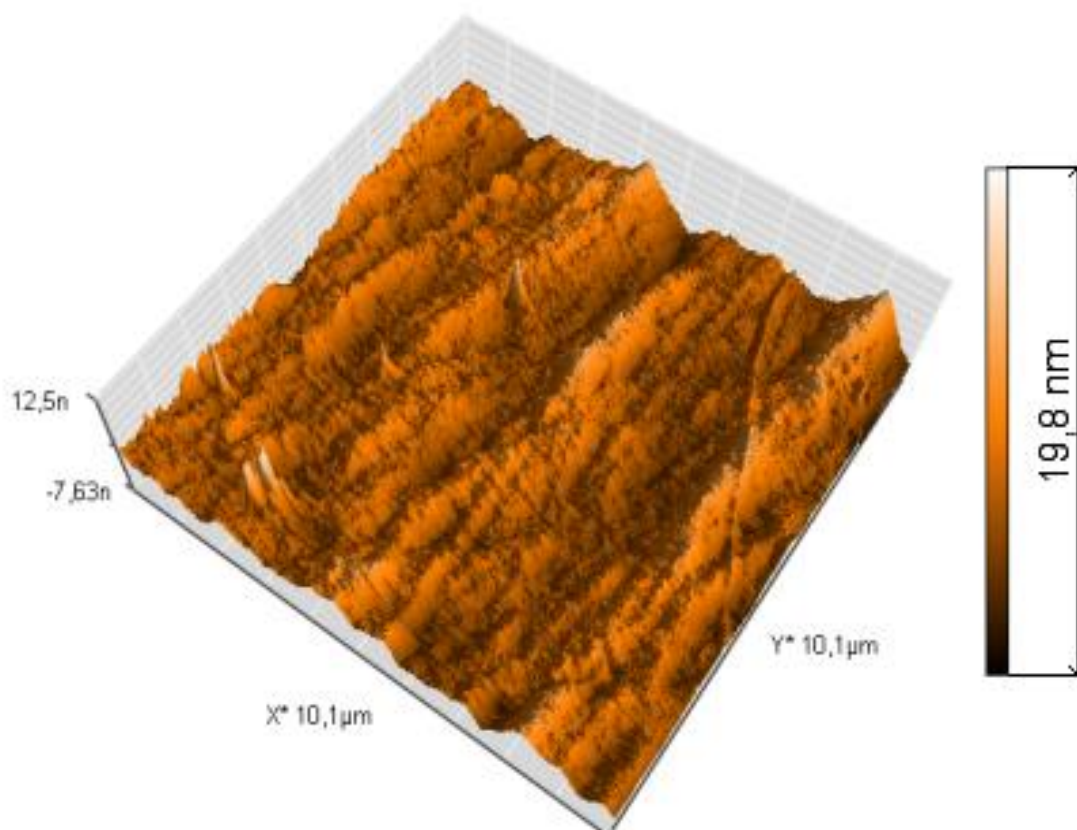


0) neplazmovaný, a) 6 minuta, b) 20 minut, c) 40 minut, d) 1 hodina, e) 2hodiny,
g) 1 den, h) 2 dny, ch) 3dny, i) 1 týden, j) 2 týdny, k) 1 měsíc

Příloha P VI: Povrch vzorku neplazmovaného PET, zobrazený pomocí AFM metody



Příloha P VII: Povrch vzorku, plazmovaný po dobu 1 minuty v atmosféře Ar+vzduch, zobrazený pomocí AFM metody



Příloha P VIII: Povrch vzorku, plazmovaný po dobu 2 minut v atmosféře Ar+vzduch, zobrazený pomocí AFM metody

