

Povrchová modifikace kopolymeru styrenu a akrylonitrilu a jeho charakterizace

Bc. Lenka Hýlová



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lenka HÝLOVÁ**
Osobní číslo: **T13374**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Povrchová modifikace kopolymeru styrenu a akrylonitrilu a jeho charakterizace**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte rešerši na zadané téma.
2. Provedte povrchovou úpravu kopolymeru SAN.
3. Charakterizujte povrchy pomocí dostupných metod.
4. Citujte použité zdroje.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Mozetič M., Ostrikov K., Ruzic D.N., Curreli D., Cvelbar U., Vesel A., Primc G., Leisch M., Jousten K., Malyshev O.B., Hendricks J.H. Kövér L., Tagliaferro A., Conde O., Silvestre J.A., Giapintzakis J., Buljan M., Radic N., Drazic G., Bernstorff S., Biederman H., Kylián O., Hanuš J., Milošević S., Galtayries A., Dietrich P., Unger W., Lehocký M., Sedlařík V., Stana-Kleinschek K., Drmota-Petrič A., Pireaux J.J., Rogers J.W., Anderle M.: Recent Advances in Vacuum Sciences and Applications, Journal of Physics D: Applied Physics, 47 (2014) 153001 (23pp).
2. Asadinezhad A., Lehocký M., Sába P. and Mozetič M.: Recent Progress in Surface Modification of Polyvinyl Chloride, Materials 5 (2012) 2937-2959.
3. Bílek F., Křížová T. and Lehocký M.: Preparation of Active Antibacterial LDPE Surface Through Multistep Physicochemical Approach: I. Allylamine Grafting, Attachment of Antibacterial Agent and Antibacterial Activity Assesment, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 88 (2011) 440-447.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.

Institut zdravotnických studií

Datum zadání diplomové práce:

16. ledna 2015

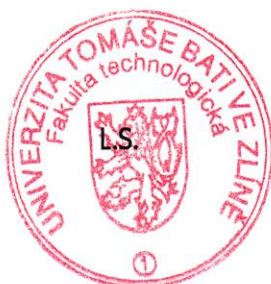
Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

děkan



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.

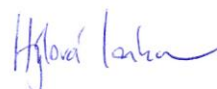
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně dne 5. května 2015



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci plazmově upravených vzorků styrenakrylonitrilu. Výše uvedený polymerní substrát byl použit s ohledem na široké spektrum aplikací. Pro přípravu byly použity reaktory pracující o frekvencích 40 kHz, 13,56 MHz a 2,45 GHz. Získané vzorky byly podrobeny charakterizaci pomocí dostupných metod povrchové analýzy.

Klíčová slova: plazmová úprava, charakterizace povrchů, SAN, modifikace polymerů

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on preparation and characterization of plasma treated styrene acrylonitrile substrates. The above mentioned polymer substrate was used due to the wide range of applications. Reactors of the frequency 40 kHz, 13,56 MHz as well as 2,45 GHz were used in our experiments. Obtained samples were characterized by several available surface analysis methods.

Keywords: plasma treatment, surface characterization, SAN, polymer modification

Tímto bych ráda poděkovala panu doc. Ing. Mariánovi Lehockému PhD. za velkou pomoc při tvorbě této diplomové práce.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 CHARAKTERISTIKA POLYMERŮ	11
1.1 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	11
2 STYRENAKRYLONITRIL (SAN)	13
2.1 POLYMERIZACE SAN	13
2.2 VLASTNOSTI SAN	16
2.3 VYUŽITÍ SAN.....	17
3 POVRCHOVÁ ÚPRAVA MATERIÁLU	18
3.1 POVRCHOVÁ ÚPRAVA POMOCÍ PLAZMATU.....	18
3.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti nízkoteplotního plazmatu	19
3.1.2 Reakce plazmatu s organickými materiály.....	21
A) Povrchové čištění	21
B) Ablace (leptání).....	22
C) Síťování.....	23
D) Modifikace povrchu	23
3.2 POVRCHOVÁ ÚPRAVA POMOCÍ UV ZÁŘENÍ.....	24
3.2.1 UV lampy	24
3.3 POVRCHOVÁ ÚPRAVA POMOCÍ ROZTOKŮ (TECHNOLOGIE SPOJOVÁNÍ PLASTŮ)	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
4 POUŽITÉ METODY	29
4.1 POVRCHOVÁ ENERGIE	31
4.1.1 Měření povrchové energie pomocí SeeSystemu (Surface Energy Evaluation System)	32
4.1.1.1 Postup měření povrchové energie.....	33
4.2 NANOTVRDOST	34
4.2.1 Postup měření nanotvrdosti.....	34
4.3 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	36
4.3.1 Postup měření SEM mikroskopie.....	36
4.4 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (XPS)	37
4.4.1 Postup měření XPS	38
5 DISKUZE A VÝSLEDKY	39
5.1 POVRCHOVÁ ENERGIE	39
5.2 NANOTVRDOST	42
5.3 SEM MIKROSKOPIE.....	49
5.4 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (XPS)	52
ZÁVĚR	53
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	55
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	59
SEZNAM OBRÁZKŮ	63
SEZNAM TABULEK	65

ÚVOD

V současné době již disponujeme mnoha materiály s vynikajícími, především mechanickými vlastnostmi. Lze však pozorovat stále vyšší nároky na jejich kvalitu a aplikovatelnost v praxi. Z těchto důvodů se jeví povrchová úprava syntetických polymerních materiálů jako vhodná volba pro zušlechťení polymerů. Zpravidla je pro aplikace nezbytné, aby došlo i v případě povrchů, k jejich chemické i topografické změně a objemové vlastnosti zůstaly zachovány. Jednou z metod, které jsou schopny daný cíl garantovat je úprava syntetických polymerních materiálů v nízkoteplotním plazmatu. V porovnání s ostatními metodami modifikace povrchů jde o velmi rychlou, efektivní a ekologicky šetrnou technologii.

Proces úpravy syntetických polymerů v plazmatu je však závislý především na parametrech použitého reaktoru. Z těchto důvodů je nezbytné detailně popsat kinetiku plazmové úpravy, a to především s ohledem na optimalizaci její potřebné doby, která již postačuje k uspokojivé požadované modifikaci.

Za tímto účelem byl v této diplomové práci pozorován substrát styrenakrylonitril, který se v praxi stále více uplatňuje. Výsledky povrchové úpravy byly zkoumány dostupnými povrchově analytickými metodami pro popis kinetiky opracování.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERISTIKA POLYMERŮ

Polymery jsou materiály o vysoké molekulové hmotnosti, které jsou v naší moderní společnosti používány v průmyslu pro jejich rozmanité vlastnosti. Polymery se většinou skládají z mnoha pravidelně se opakujících strukturních jednotek spojených kovalentními vazbami. Polymery se vyrábějí pomocí chemických reakcí nízkomolekulárních sloučenin, které nazýváme monomery. Ke vzniku polymerů dochází díky tomu, že monomery mají reaktivní funkční skupiny nebo dvojně či trojně vazby, které reagují poskytnutím nezbytných vazeb mezi opakujícími se jednotkami. [1].

Polymery mohou být také izolovány z přírodních látek. Jedním z takových příkladů je celulóza a jiné polymerní materiály přírodního charakteru. Základní materiál pro výrobu polymerů je nejčastěji ropa, zemní plyn a uhlí. Tyto látky mohou reagovat s kyslíkem, vodou nebo chloridem sodným za vzniku reaktivního monomeru. Nejdůležitější industriální syntetické procesy získávání polymerů z monomerů můžeme rozdělit v závislosti na mechanismu získávání polymerů z chemické reakce a to na polymerizace a polykondenzační reakce. Chemicky totožné nebo podobné polymery mohou být vyrobeny z různých základních materiálů a různými chemickými procesy [2].

1.1 Základní rozdělení polymerů

Polymery dělíme na:

- **Termoplasty** – se skládají z fyzicky vázaných lineárních anebo rozvětvených makromolekul. Termoplasty jsou tuhé při pokojové teplotě a při zvýšené teplotě se stávají deformovatelnými. Proces měkčení a tuhnutí termoplastů je v závislosti na teplotě plně reverzibilní. Lineární makromolekuly se skládají paralelně do uspořádané, krystalické struktury uvnitř mikroskopické oblasti. Polymerní materiály, které obsahují krystalické části, obsahují vždy také části amorfní, které jsou neuspořádané. Termoplasty, které obsahují jak uspořádanou krystalickou strukturu, tak i neuspořádanou amorfní strukturu, nazýváme semi-krystalickými. Materiály, které neobsahují krystalickou strukturu, se nazývají amorfní.
- **Reaktoplasty** – se vytvrzují pomocí chemické reakce mezi rozdílnými látkami, například pryskyřice a tvrdilo, jakož i různé katalyzátory a aditiva. Tvrdidlo nebo

rozpouštědlo jsou většinou zahrnuty v systému pro usnadnění zpracování. Základní materiální jednotka uvnitř reaktoplastů je monomer nebo oligomer, který obsahuje několik monomerů a je většinou v kapalném stavu. Reaktoplasty mají mnohem nižší počáteční viskozitu než taveniny termoplastů a to kvůli jejich makromolekulární struktuře. Vytvrzený reaktoplast obsahuje chemicky zesíťované makromolekuly s hustotou sítě až k jednomu překřížení vazeb na dvacet atomů hlavního řetězce.

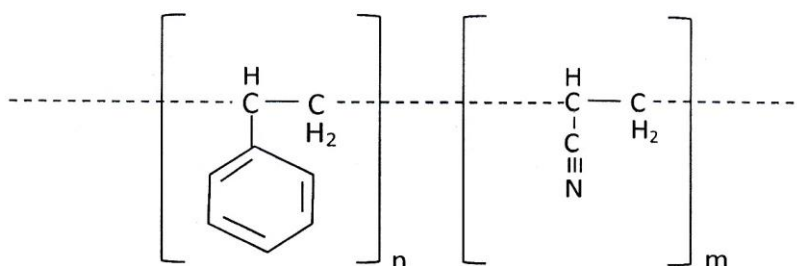
- **Elastomery** – se skládají z chemicky zesíťovaných makromolekul, které se volně vážou na strukturu sítě. Hustota sítě je průměrně uváděna na jedno překřížení vazeb na 1000 atomů hlavního řetězce. Elastomery je těžké a obtížné deformovat. Při pokojové teplotě je většina elastomerů relativně měkká a deformovatelná. Tudíž jsou elastomery charakterizovány jako kaučukovité materiály. Podobně jako u reaktoplastů nemůžeme elastomery tvářet opakovaně, jakmile dosáhnou zesíťování. Až na pár výjimek jsou elastomerní materiály amorfní.

- **Termoplastické elastomery** – jsou termoplasty, které se kvůli jejich makromolekulární struktuře chovají podobně jako elastomery. Hlavní rozdíl je, že jsou schopny roztavení při zahřívání. Schopnost obousměrně změnit jejich fyzický stav se využívá při aplikacích mnoha zpracovatelských technologií, které nejsou aplikovatelné na čisté elastomerní materiály. Na rozdíl od elastomerů mají termoplastické elastomery o hodně nižší teplotu vulkanizace, což je nevýhodou při manipulaci při výrobě [3].

2 STYRENAKRYLONITRIL (SAN)

SAN je znám od roku 1940. Kvůli jeho zvýšené pevnosti oproti polystyrenu se začal používat v mnoha aplikacích. Jeho omezené množství vedlo k zavedení butadienu jako třetího monomeru a tak vznikl okruh materiálů známých jako ABS (akrylonitrilbutadienstyren) [4].

SAN je lineárním kopolymerem styrenu a akrylonitrilu. Je to zcela amorfní termoplast. Obsahuje okolo 22 – 27 hmotnostních procent akrylonitrilu. V praxi se vyztužuje skelnými vlákny. Zpracovává se vstřikováním a lisováním a v případě desek vytlačováním [5].



Obrázek 1: Strukturní vzorec SAN

2.1 Polymerizace SAN

Postupy polymerizace styrenu a akrylonitrilu ve vodních médiích jsou již dobře známy. Dva z těchto postupů jsou emulzní a suspenzní polymerizace. V případě emulzně polymerizačních systémů nastane iniciace a růst molekul polymerů převážně v povrchově aktivních micelách nebo ve vodních roztocích a výsledná disperze polymeru (latexu) jsou relativně malé částice o velikosti (např. 0,01 – 1 μm). V druhém případě suspenzně polymerizačních systémů, iniciace a růst molekul polymeru nastane převážně v kapičkách monomeru a výsledná disperze polymeru (suspenze) jsou relativně velké částice o velikosti (např. 20 – 2 000 μm).

Daný výrobní postup se vztahuje na polymerizační techniku, která se jeví jako mezník mezi emulzním a suspenzním polymerizačním procesem a může nám dát určité výhody kaž-

dého z nich. Aby se mohly monomery stát polymery, musí být nejdříve rozptýleny ve vodě obsahující malé množství povrchově aktivních látek a alkoholu o vysoké molekulové hmotnosti. Monomery, které jsou poté v podobě velmi malých kapiček, polymerizují pomocí iniciátorů, které generují volné radikály.

Polymerizaci je možno provést použitím konvenčních reaktorů pro emulsní polymerizaci. Nicméně pro tento polymerizační proces musí být monomery důkladně rozptýleny ve vodě ještě předtím, než dojde k iniciaci polymerizace.

Následující tabulka slouží pro lepší představu tohoto výrobního postupu.

Tabulka 1: Přísady receptu pro výrobu SAN

Přísada receptu	Podíly
Roztok č. 1	
Voda	90,17
Alkylbenzensulfonan sodný	0,39
1-oktadekanol	0,61
Roztok č. 2	
Styren	70,00
Akrylonitril	30,00
Terciární dodecylmerkaptan	0,41
Roztok č. 3	
Voda	9,83
Peroxydisulfát draselný	0,25

Roztok č. 1 se připraví rozpouštěním emulgátoru ve vodě, teplotou roztoku na 70°C. Poté se přidá alkohol za konstantního míchání. Roztok č. 2 a 3. se připraví smícháním reaktantů při laboratorní teplotě. Reakce se nastartuje naplněním reaktoru do jedné čtvrtiny roztokem č. 1. Všechny připravené roztoky se poté kontinuálně přidávají do reaktoru až do naplnění kapacity reaktoru. Čas reakce v reaktoru je 100 minut.

Roztok č. 1 se udržuje přibližně na 60°C a při pH 7. Roztok č. 1 a č. 2 se postupně odměřuje do zásobníku, který dávkuje reaktanty do reaktoru v průměrné periodě pěti minut. To je dostatečná doba pro zajištění adekvátní dispergace monomeru. Roztok č. 3 se postupně přidává do reaktoru kde se mísí s disperzí monomeru při 70 °C po dobu 100 minut pro zajištění vysoké konverze monomeru na polymer. Latexové vzorky z proudu toku se sbírají periodicky v průběhu polymerizace.

Kopolymer, který vznikne při tomto procesu, se izoluje pomocí síranu hlinitého, suší a testuje. Výsledky testů jsou popsány v tabulce č. 2 níže a jsou porovnány s kopolymerem styrenu a akrylonitrilu (70-30) vyrobeným komerční výrobou a s užitím konvenčních emulzních polymerizačních procesů. Podobnosti mezi těmito procesy zahrnují především emulzní a reakční vybavení, čas reakce, typ emulgátoru, složení monomeru a kontinuální polymerizační proces.

Daný výrobní postup se liší od komerční emulzní polymerizace tím, že obsahuje dlouhé řetězce alkoholu, nižší úroveň emulgace a užívají se tepelně aktivované iniciátory, na rozdíl od redoxně aktivovaných iniciátorů. Také reakční teploty a obsažené látky se mírně liší [6].

Tabulka 2: Porovnání vlastností SAN vyrobeného popsaným postupem od vlastností komerčního SAN [6]

Vlastnosti		SAN vyrobený popsaným postupem	Komerční SAN
Molekulová hmotnost		53 000	64 000
Barevnost a barevná stabilita			
Transmise %	5 min.	87,76	68,81
	30 min.	87,07	67,96
Zákal %	5 min.	4,01	59,46
	30 min.	3,38	54,06
Index žloutnutí	5 min.	10,87	24,35
	30 min.	15,46	33,55

2.2 Vlastnosti SAN

Tabulka 3: Přehled fyzikálních vlastností a chemické odolnosti SAN [4].

Fyzikální vlastnosti	Odolnost vůči chemikáliím
Pevnost v tahu – 3,40 – 3,90 N/mm ²	Zředěné kyseliny ****
Vrubová pevnost – 250 kJ/m ³	Zředěné louhy ****
Součinitel tepelné roztažnosti – 70 x 10 ⁻⁶	Oleje a tuky ****
Maximální teplota používání – 55 °C	Alifatické uhlovodíky **
Hustota – 1,08 g/cm ³	Aromatické uhlovodíky *
	Halogenované uhlovodíky *
	Alkoholy **

Vysvětlivky: slabá odolnost *, mírná odolnost **, dobrá odolnost ***, velmi dobrá odolnost ****.

Další vlastnosti SAN

Výhody:

- pevný
- transparentní
- relativně tvrdý
- odolný vůči tukům
- praskání a popraskání
- poměrně snadno zpracovatelný
- odolný vůči adhezi zbytků potravin [4]
- chemicky odolnější nežli polystyren
- rozměrově stabilní

Nevýhody:

- vysoká generace kouře při hoření [7]
- vyšší absorpce vody nežli polystyren
- rychlejší žloutnutí nežli polystyren
- nízká měrná tepelná kapacita
- nízká odolnost proti nárazu

- vyšší teploty při zpracování [8]

2.3 Využití SAN

SAN má lesklý povrch a je vysoce transparentní. Jeho vysoká odolnost proti otěru z něj dělá vhodný materiál pro výrobu obalů kosmetických výrobků a dotykových displejů. SAN je přirozeně lehce nažloutlý. Avšak nabízí se i varianta s modrým odstínem pro zvýšení vnímavé čirosti. Na trhu jsou k dispozici i SAN odolné vůči UV záření [9].

Typické aplikace pro SAN:

- **automobilový průmysl** – reflektory, těla předních světel, schránky v přístrojových deskách, kryty panelů přístrojů
- **elektronická zařízení** – elektrické zásuvky, nádoby mixérů, kryty, příslušenství ledniček, kostry televizí, krabičky na kazety
- **výrobky pro domácnost** – nádobí, přibory, pohárky [10]
- **stavebnictví** – okenní desky, panely pro zasklívání dveří, trysky
- **lékařství** – intravenózní konektory, pouzdra filtrů, součástky k přístrojům pro krevní dialýzu
- **obaly** – různé uzávěry, obaly rtěnek, kosmetické kufříky
- **různé** – obaly pro průmyslové baterie, domácí filtry na vodu, součásti čerpadel pro bazény a jednorázové zapalovače a plasty používané pro výplň sprchových koutů [11].

3 POVRCHOVÁ ÚPRAVA MATERIÁLU

Povrchové úpravy materiálu se používají pro řízenou změnu chemických či fyzikálních vlastností povrchu materiálu, pro ochranu povrchu nebo pro dekorativní účely [12].

3.1 Povrchová úprava pomocí plazmatu

Plazma je poměrně jednoduchý koncept, který se odkazuje na čtvrté skupenství hmoty. Při přidání dostatečné energie se mění skupenství hmoty v pořadí z pevného na kapalně a z kapalného na plynné. Pokud se přidá dostatečné množství energie do plynného skupenství, pak se plyn stane ionizovaným a stává se plazmatem. Pokud přijde plazma do kontaktu s povrchem materiálu, přenáší další energii na povrch materiálu a ten se poté stává reaktivním [13].

Plazma se také někdy charakterizuje jako ionizovaný plyn nebo nosič elektricky negativních a pozitivních částic. Plazmatu se říká ionizovaný plyn, protože obsahuje volné elektrony, které nejsou vázány na atomy nebo molekuly. Plazma, jež se dříve nazývalo „zářivou hmotou“, bylo poprvé zmíněno Williamem Crookem v roce 1879. Zářivou hmotu přejmenoval na plazma Irving Langmuir v roce 1928.

Plazma je nejběžnějším typem skupenství ve vesmíru. Každá hvězda je příkladem plazmatu. Mezihvězdný prostor je také složen z plazmatu [14].

Plazma můžeme rozdělit na vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Dobrý příklad pro přirozeně se vyskytující vysokoteplotní plazma je blesk. Tento typ plazmatu můžeme uměle vytvořit pomocí generace vysokého napětí a vysoké teploty oblouku, který je základem pro proces koronového výboje a pro tzv. plazmový hořák.

Nízkoteplotním plazmatem používaným pro povrchové úpravy materiálů a organické čištění, jsou ionizované plyny vznikající při tlacích 13,33 Pa až 266,44 Pa. Tento typ plazmatu vzniká uvnitř vakuové komory, ve které je tlak veškerých atmosférických plynů snížen pod 13,33 Pa. Nízký tlak umožňuje zrychleným elektronům a iontům relativně dlouhou dráhu před srážkou a ztrátou energie. Vzhledem k tomu, že ionty a neutrální částice jsou blízko anebo přímo v teplotě okolí a dlouhý volný pád elektronů, které jsou ve vysoké teplotě anebo na úrovni elektronvoltů, mají relativně málo kolizí s molekulami při tomto tlaku, a proto reakce zůstává na nízké teplotě.

V procesu modifikace povrchu nízkoteplotním plazmatem je doutnavý výboj plazmatu vytvořen evakuací reakční komory a poté jejím vyplněním nízkotlakým plynem. Plyn je

pak poháněn jedním z následujících typů energií: radiofrekvenční, mikrovlnnou a střídavým nebo stejnosměrným proudem. Takto vytvořené plazma se skládá z iontů, elektronů, radikálů a fotonů v krátkovlnné ultrafialové oblasti. Povrch v kontaktu s plazmatem je bombardován těmito částicemi a jejich energie je přenášena z plazmatu do pevné látky [15].

3.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti nízkoteplotního plazmatu

Při nízkém tlaku (asi 133,32 Pa) a vysoké frekvenci (asi 1MHz) jsou při okolní teplotě emitovány molekuly plynů a ionty. Aby se elektron dostal z kovalentní vazby a způsobil větší ionizaci, musí získat dostatečné množství kinetické energie a to v řádu několika elektronvoltů. Tímto způsobem vygenerované chemicky reaktivní částice jsou uzpůsobeny pro participaci do heterogenních a homogenních reakcí s tuhým povrchem, který je v kontaktu s plazmatem. V této fázi je tento typ chemického plazmatu udržitelný při pokojové teplotě a je využíván pro opracovávání méně tepelně odolných materiálů, jako jsou například přírodní nebo syntetické polymery a polovodiče.

Je také zapotřebí se zmínit o vytváření reaktivních částic (excitované molekulární systémy, radikály, ionty atd.) důsledkem neelastických srážek mezi horkými elektrony s energií $u = mv^2/2e$

kde (v, m a e jsou elektronové veličiny rychlost, hmotnost a elektrický náboj) a atomy anebo molekulami v základním stavu. Pro excitaci daných reaktivních částic anebo stavů „ j “ je dán rychlostní koeficient C_j , který je popsán rovnicí (1).

$$C_j = \left[\frac{2e}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \sigma_j(u) F_0(u) u \, du \quad (1)$$

$\sigma_j(u)$ – konkrétní procesní průřez

$F_0(u)$ – distribuční křivka energie elektronů (EEDF)

$$P_a = \xi nV \quad (2)$$

P_a – absorbovaná energie

V – množství plazmatu

ξ – průměrná síla absorbovaná elektronem

Poměrně snadno měřitelný parametr ξ může být také chápán jako energie, která je potřebná k udržení elektron-ionového páru v plazmatu. Loureiro a Ferreira počítali hodnotu ξ pro relativně snadné případy nízkotlakého argonového plazmatu. Tento model ukazuje na fakt, že konstanta tlaku ξ se snižuje zároveň s tím, jak se zvyšuje frekvence z nízkých frekvencí (nižších než 100 MHz) do frekvencí mikrovlnných (MW vyšších jak 100 MHz). Je pochopitelné, že výtěžnost dalších typů reaktivních částic (například radikály), je koordinována zvyšující se efektivitou při MW plazmatu. Moisan tento děj příkládá vyššímu zlomku energie elektronů na konci EEDF a vyšším hodnotám n pro nízkofrekvenční plazma. To je důvod, proč se ke starším typům komerčně vyráběných plazmových reaktorů zvyšují hodnoty systémové operace při MW frekvenci 2,45 GHz. Tato hodnota je zároveň tzv. dohodnutá frekvence, protože v praxi je nereálné používání libovolného kmitočtu, a to proto, že by byly rušeny jiné frekvence, což by mělo za následek vysoké rušení jiných signálů.

Pro vytvoření plazmatu se v praxi často používá RF (radiofrekvenční) nebo MW energie. Aby se vytvořila tzv. mixovaná neboli duální plazmatická frekvence, tak se často tyto dva zdroje kombinují.

Na rozdíl od excitace způsobené MW (vytváří v plynné fázi vysoké koncentrace aktivních částic), v případě RF jde o vznik negativního stejnosměrného předpětí V_B na elektricky izolované vrstvě. Z tohoto důvodu se ionty zrychlí v potenciální jámě $(V_P - V_B)$ a to směrem od RF vyvolaného plazmatického pole k jejich maximu kinetické energie.

$$E_{i,max} = e|V_P - V_B| \quad (3)$$

V_P – potenciál plazmatu (odpovídá několika desítkám kladných voltů)

Když plyn nabyde vyššího tlaku přibližně 13,32 Pa, ztrácí ionty poměrnou část ze své kinetické energie a to z důvodu neelastických srážek. Průměrnou energii poté vyjádříme:

$$\bar{E}_i \approx 0,4 E_{i,max} \quad (4)$$

Také to můžeme pochopit tak, že při tvorbě plazmatu pomocí duální frekvence nám nezávislé řízení energie umožní změnit energii iontů, které bombardují povrch materiálů v množstvích sérií o velikostech od několika elektronvoltů až do několika stovek elektronvoltů. A se zvyšujícím se tokem až k hodnotě 10^{16} iontů/cm² a to s podmínkami podobnými, které se používají u provozních parametrů nízkoenergetických iontových zářičů [16].

3.1.2 Reakce plazmatu s organickými materiály

V případě, že aplikace plazmatu nevytváří na povrchu materiálu tenký povlak ve formě filmu, můžeme pozorovat čtyři hlavní účinky plazmatu. Každý tento účinek se projevuje jen z části, ale může nastat případ, kdy může být jeden účinek upřednostňován před ostatními. To je silně závislé na tom, jaký máme k dispozici materiál, plyn nebo reaktor a na provozních parametrech. Čtyři základní účinky plazmatu jsou:

- A) **Povrchové čištění** – odstraňování organických nečistot z povrchu materiálu
- B) **Ablace (leptání)** – zvětšování plochy povrchu odstraněním tenké vrstvy
- C) **Sítování** – kohezivní posilování povrchové vrstvy
- D) **Modifikace povrchu**

Všechny tyto účinky plazmatu radikálně ovlivňují konečnou adhezi povrchu materiálu a to buď jednotlivě anebo synergicky [17].

A) Povrchové čištění

Povrchové čištění se provádí kvůli zlepšení vzájemného adhezního spojení polymeru a plazmaticky upraveného povrchu. Některé čisté povrchy jsou při vystavení okolnímu prostředí rychle pokrývány vrstvičkami nečistot. Jako zajímavost můžeme zmínit, že v některých případech znečištění povrchu materiálu významně neovlivňuje pevnost adhezního spoje.

Z polymerních a anorganických povrchů dokáže odstranit organické nečistoty plazma obsahující kyslík. Pro tuto proceduru je potřeba dostatek času. Téměř všechny polymerní filmy a lisovací hmoty obsahují přísady nebo nečistoty (oligomery, rozpouštědla, antioxydanty, antiblokační činidla a prostředky pro uvolňování z forem). Tyto přísady mají velmi podobnou chemickou strukturu se základním polymerem a proto je obtížná jejich identifikace rentgenovou spektrální analýzou nebo jinými vhodnými analytickými metodami. Tyto přísady mohou být ve vrstvách o šířce 1 – 10 nm a po očištění rozpouštědly difundují na povrch polymeru.

Nečistoty na povrchu mohou reagovat s plazmatem stejným způsobem jako polymer a to jen v případě, že čištění pomocí plazmatu nebude dostatečně dlouhé, aby toto znečištění odstranilo zcela. Látky znečišťující povrch způsobí vyšší smáčivost. U běžných energetických úrovní (několik mW/cm^2) je zapotřebí očistit polymer během několika desítek sekund [18].

B) Ablace (leptání)

Ablace se hodí pro čištění silně znečištěných povrchů. Dále je důležitá pro očištění plněných nebo semi-krystalických materiálů. Amorfni polymer je možné odstranit mnohem rychleji než jeho krystalickou součást anebo anorganické plnivo. Topografie povrchu materiálu může být vytvářena pomocí amorfních zón, které vypadají jako údolí.

Jako příklad je možné uvést ošetření povrchu fluoroplastu pomocí plazmatu a to po krátkou dobu. Výsledným efektem je zlepšení jeho smáčivosti bez modifikace jeho povrchové struktury. V případě překročení doporučené doby způsobíme na povrchu materiálu přílišnou pórovitost. To samé můžeme způsobit u PET. Díky tomuto jevu je možné zvětšit plochu účinného povrchu pro chemické interakce, což je vhodné pro zlepšení mechanického spojování materiálů. V případě vyztužujících vláken zlepšuje ablace vlastnosti kompozitu [19].

C) Síťování

Jedním z prvních probádaných jevů, které vznikly při plazmovém ošetřování povrchů polymerů bylo síťování pomocí aktivních reaktivních částic inertního plynu.

Síťování můžeme pozorovat u polymerních povrchů, které jsou vystavovány plazmatu vzácných plynů jako je Ar nebo He. Tyto plyny jsou velmi efektivní při vytváření volných radikálů. Tyto plyny také nepředávají nové chemické funkční skupiny z plynné fáze. Vazby C-C nebo C-H mohou být rozděleny narážením iontů nebo vakuových ultrafialových fotonů. Vytvářené volné radikály mohou při těchto podmínkách reagovat pouze s jinými povrchovými radikály anebo s dalšími řetězci při reakcích přenosu řetězce. Díky tomu jsou velmi stabilní. V případě pohyblivosti radikálů v okolním prostředí anebo v případě pohyblivosti polymerního řetězce může dojít ke zvyšování jejich rekombinace, větvení anebo síťování. Zvýšení tepelné odolnosti povrchu a zvýšení pevnosti vazby pomocí formování velmi kohezivního povlaku způsobuje síťování. Síťování u PP probíhá jen v kyslíkovém plazmatu. V případě PP je zesíťovaný povlak mnohem tenčí než u PE. A to díky VUV záření absorbovaného mnohem tenčí vrstvou u PP než u PE a také díky kyslíkovému plazmatu, které leptá polymerní povrch zároveň při síťování vrstvy formované v podpovrchové oblasti [20].

D) Modifikace povrchu

Pomocí plazmatu můžeme dosáhnout takové modifikace povrchu, že dojde k cílenému nahrazení povrchových struktur novými chemickými funkčními skupinami, které jsou schopny mnohem lepší interakce s adhezivou nebo dalšími materiály na povrchu polymeru. Povrch s vhodnými funkčními skupinami můžeme cíleně připravit podle typu plazmového plynu, typu výboje, průtoku, teploty a tlaku plazmatu. Jako příklad funkčních skupin můžeme uvést – karboxyl, - karbonyl, - éter, - imin, - amin, - nitro, - nitrózo atd. Díky velké energii plazmatu vzniká velké množství reaktivních částic plazmového plynu. Najednou vzniká několik druhů funkčních skupin a to kvůli interakci těchto částic s funkčními skupinami povrchu. V praxi není téměř nikdy možné připravit povrch pouze s jedním druhem funkční skupiny [21].

3.2 Povrchová úprava pomocí UV záření

UV záření je elektromagnetické záření, které má vlnovou délku v rozmezí 100 – 400 nm, což je o něco kratší než délka fialového záření, ale delší než záření rentgenové [22].

Mnohé chemické reakce aktivuje záření s krátkou vlnovou délkou. UV-lampy jsou často využívány pro povrchové modifikace polymerů. Zařízení, která jsou k tomu určena využívají osvětlovací jednotky, která vymezí oblasti, které mají být ozářeny (maskování v elektronice). Nebo se ozařovaný materiál pohybuje pod světelným zdrojem, což se využívá v polygrafii. Většinou se UV záření aplikuje k aktivování zesíťování (negativní rezisty, povlakování papíru) nebo fragmentaci (pozitivní rezisty, degradaci) polymerních vrstev. Tohoto typu modifikace se hojně využívá při studiu fotooxidačního chování některých polymerů (PC, PET, PP). Ozařování v přítomnosti kyslíku nebo ozónu vede ke zvyšování smáčivosti polymerů a tím pádem i adhezní vazby [12].

3.2.1 UV lampy

Ultrafialová (UV) část elektromagnetického spektra je rozdělena do několika oblastí: UVA, UVB a UVC.

UVA = 315 – 420 nm dlouhé vlnové záření způsobuje vytvrzování do větší hloubky a je vhodné pro polymery s plnivý

UVB = 280 – 315 nm dlouhé vlnové záření přebírá vytvrzování z UVC

UVC = 180 - 280 nm dlouhé vlnové záření způsobuje rychlý start reakce vytvrzující povrch

Cílem lampy je poskytnout rychlé vytvrzení povrchu kvůli stabilizaci povrchu a omezení problémů s oxidací. Dále zajišťují dostatečné vytvrzení povlaku do plné hloubky vrstvy materiálu. V případě velmi tenkého povlaku je obsah UVA méně důležitý, než v případě tlustšího povlaku. Výstup z UV lampy obsahuje záření v široké oblasti ultrafialové oblasti a obsahuje rovněž i viditelné záření a infračervené teplo. Přesné spektrum závisí na směsi plynů, které jsou uzavřeny v trubici.

Typický výstup ze rtuťové výbojky obsahuje 60 % IR, 10 - 20 % viditelného světla a pouze 20 – 30 % UV záření. Je třeba poznamenat, že odvod tepla se stává významnou součástí UV vytvrzování. Pokud budeme mít například k dispozici nejvyšší výkon lampy až 240 W/cm lampy, tak by bylo potřeba 12 kW na 0,5 m šířky vytvrzování za použití řady svě-

telných zdrojů. Aby bylo možné aplikovat 12 kW na 0,5 m širokou svítílnu, tak by bylo třeba odvést 7,2 kW z lampy. Avšak je možné odvést pouze 2,4 – 3,6 kW UV záření. To nám ukazuje, že je UV vytvrzování příliš složité a energeticky neefektivní. Je zřejmé, že elektronový paprsek je preferovaným způsobem pro vytvrzování pro jeho jednoduchost a kompaktní povahu zdroje elektronů a jeho nasměrovatelnost [23].

3.3 Povrchová úprava pomocí roztoků (technologie spojování plastů)

Technologie lepení polymerů slouží ke spojování plastových dílů buď navzájem mezi sebou anebo s jinými materiály. Lepení plastů můžeme charakterizovat jako technologický proces, při kterém se vytváří nerozebíratelné spojení dvou totožných anebo odlišných materiálů a to za použití zvoleného lepidla (adheziva). Lepení plastů je poměrně komplikované a to z důvodů rozdílné distribuce částic a množství přísad (barviva, stabilizátory, změkčovadla atd.), z nichž mnohé přímo brání lepení.

Velkou výhodou lepení je možnost lepit jakékoliv materiály a díly různých velikostí a tloušťek. Při lepení nedochází k narušení struktury materiálu a zachovává se vnější vzhled. Spoje jsou těsné a nepropustné pro plyny a páry a při dynamickém namáhání rozvádí lepený spoj napětí rovnoměrněji.

Výhody lepení:

- jednoduchý postup při lepení,
- relativně velká pevnost při malé hmotnosti,
- možnost slepovat i ohebné předměty,
- minimální lokální koncentrace napětí při správném provedení lepeného spoje

Nevýhody lepení:

- dokonalá příprava povrchu
- doba, po kterou musí dojít ke ztuhnutí nebo vytvrzení lepidla
- nižší tepelná (někdy i chemická a mechanická) odolnost lepeného spoje proti základnímu materiálu

- nízká odolnost proti odlupování

Pro kvalitní lepený spoj je třeba zajistit:

- správný návrh konstrukce spoje
- správnou volbu materiálů (tj. lepidla a materiálů lepených ploch),
- správnou povrchovou úpravu lepených ploch,
- zachování předepsaného postupu při použití zvoleného lepidla
- vytvoření dokonalých mechanických a fyzikálně-chemických podmínek pro vznik pevných vazeb.

Technologie lepení je použitelná pro ty plasty, které mají vzhledem ke svému polárnímu charakteru a chemické povaze dostatečnou adhezi k lepidlům.

Lepidla můžeme rozdělit na několik skupin:

- **organická rozpouštědla (roztoková lepidla)** – jsou vhodná pro lepení termoplastů (např. SAN, PS, ABS, PMMA, PC)
- **lepidla na bázi kaučuku (přilnavá lepidla)** – jsou vhodná pro spojování plastů s kaučuky, kovy atd. Nevýhodou je nízká pevnost spojů.
- **tavná lepidla (roztoky polymerů)** – používají se pro lepení PMMA, PVC a jako univerzální lepidla. Je potřeba přivést je do plastického roztaveného stavu a lepení končí po zchlazení, musí se ovšem přesně dodržovat teplotní režim.
- **tvrditelná lepidla (bezrozpouštědlová lepidla)** – mají vysokou adhezi a zajistí nám pevné lepené spoje. Jsou vhodná i při lepení reaktoplastů navzájem anebo se sklem, kovy, keramikou apod. V omezené míře jsou vhodná i pro některé termoplasty, např. PC, POM.

Lepidla potom vybíráme podle druhu plastu, který chceme lepit. Hlavním kritériem pro výběr lepidla je požadavek, aby se lepidlo co nejvíce přibližovalo svými vlastnostmi lepenému plastu.

Jedná se hlavně o tyto charakteristiky:

- odolnost proti vlhkosti,
- velikost smrštění,
- rovnoměrnost hodnot se změnou teploty,
- technologické vlastnosti,
- dobré zpracovatelské vlastnosti (např. doba použitelnosti, nanášení atd.),
- rozdílná teplotní roztažnost a tepelná vodivost slepovaných materiálů (může se výrazně lišit např. mezi plastem a kovem) [24].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ METODY

K dispozici jsem měla 2 mm tlusté desky SAN, ze kterých jsem si připravila dohromady 32 vzorků o rozměrech $5 \times 5 \times 0,2$ cm. Takto připravené vzorky jsem upravila v plazmových reaktorech o frekvencích 40 kHz (vysokofrekvenční reaktor), 13,56 MHz (radiofrekvenční reaktor) a 2,45 GHz (mikrovlnný reaktor). Všechny tyto reaktory jsem nastavila na následující parametry:

- použitý plyn – vzduch
- výkon – 50 W
- průtok – 20 sccm

Dva vzorky jsem nechala neupravené, dále jsem po dvou vzorcích upravovala vzorky v každém reaktoru a to při časech: 10 s, 30 s, 60 s, 120 s a 300 s.



Obrázek 2: Vysokofrekvenční plazmový reaktor (40 kHz)



Obrázek 3: Radiofrekvenční plazmový reaktor (13,56 MHz)



Obrázek 4: Mikrovlnný plazmový reaktor (2,45 GHz)

Po takto provedené povrchové úpravě jsem vzorky podrobila měření povrchové energie pomocí kontaktních úhlů, měření nanotvrdosti, rastrovací elektronové mikroskopii a rentgenové fotoelektronové analýze.

4.1 POVRCHOVÁ ENERGIE

Povrchová energie je energie potřebná ke zvětšení plochy povrchu o jednotku. Jednotkou povrchové energie je (J/m^2) [25]. V praxi se však nejčastěji užívá, vzhledem k velikosti naměřených hodnot (mJ/m^2) nebo (mN/m).

Pokud nanese kapku kapaliny do kontaktu s plochým vodorovným povrchem s v plynné atmosféře v , může se kapka rozestřít po povrchu anebo převzít tvar kulovitého segmentu z ploché čočky až do téměř úplné koule. Nejznámější popis smáčení byl odvozen Youngem v roce 1805. Youngova rovnice popisuje rovnováhu sil povrchového napětí rozhraní tří fází:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (5)$$

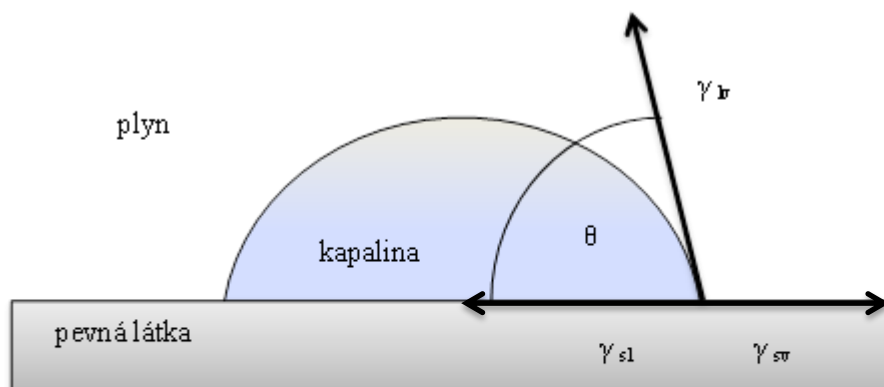
Kde je:

γ_{sv} – mezifázová volná energie rozhraní pevná látka - plyn

γ_{sl} – mezifázová volná energie rozhraní pevná látka - kapalina

γ_{lv} – mezifázová volná energie rozhraní kapalina – plyn

θ – kontaktní úhel ($^\circ$)



Obrázek 5: Youngův popis smáčení povrchu

V případě, že je kontaktní úhel roven 0° , tak je kapalina zcela rozprostřena na povrchu pevné látky. Pokud je kontaktní úhel roven 180° , tak kapalina povrch pevné látky nesmáčí. Všeobecně se povrch pevné látky nazývá smáčivý, jestliže je kontaktní úhel kapky kapaliny menší než 90° . Pokud je kontaktní úhel kapky kapaliny větší než 90° , tak se povrch pevné látky označuje jako nesmáčivý.

Pevné povrchy můžeme rozdělit do dvou skupin:

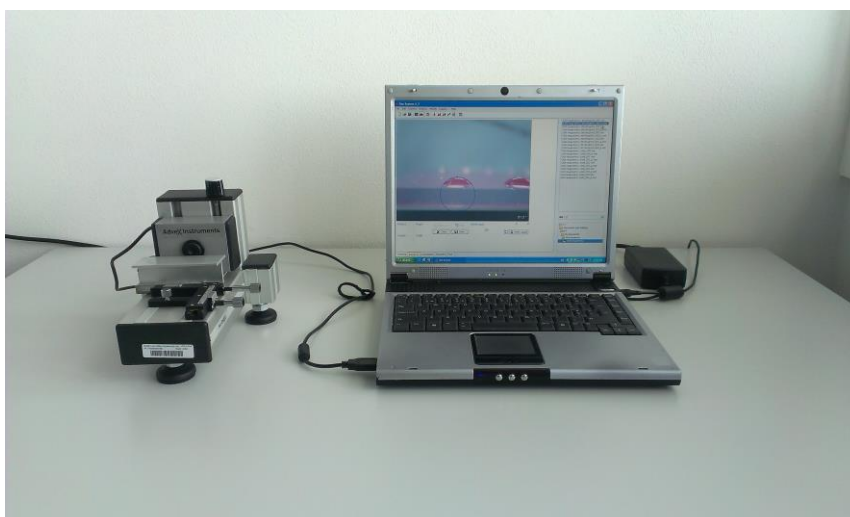
- hydrofilní (smáčivý vodou)
- hydrofobní (nesmáčivý vodou)

První případ se týká vysokoenergetických povrchů a druhý případ se týká nízkoenergetických povrchů [26].

4.1.1 Měření povrchové energie pomocí SeeSystemu (Surface Energy Evaluation System)

Toto zařízení slouží k měření kontaktního úhlu sedící kapky na měřeném vzorku. Zařízení je složeno z CCD kamery, která je umístěná na stolku s posuvem, připojené pomocí USB portu k PC. Pro měření stačí vzorek o velikosti několika čtverečních centimetrů. Tento vzorek umístíme před čočku kamery. Poté je pomocí mikropipety na vzorek umístěna kapka testovací kapaliny. SeeSystem zaznamená profil kapky a vypočítá kontaktní úhel na základě jednoduché interpolace šířky a výšky oblouku opisujícího tvar dané kapky. Software SeeSystemu umožňuje ukládání obrázků, zachycení časového vývoje profilu kapky,

vypočítání povrchové energie vzorku na základě různých výpočetních modelů a porovnání získané hodnoty se standardy. Tato metoda nám pomáhá eliminovat ruční způsob měření a tím i subjektivní experimentální chybu. Tímto způsobem můžeme charakterizovat povrch pevných materiálů, což nám napomáhá k lepšímu porozumění interakcí a fyzikálním procesům mezi pevnou látkou a kapalinou. Díky této metodě můžeme předpovídat chování materiálu například po nanesení tenké ochranné vrstvy. Tato metoda je vhodná pro využití v plazmochemických laboratořích, tak i v průmyslu především pro svou finanční nenáročnost, přesnost a rychlost. Své uplatnění nachází především v oblasti charakterizace vlastností polymerů, ochranných nátěrů, tenkých vrstev se speciálními užitnými vlastnostmi, biokompatibilních materiálů, v chemickém, farmaceutickém, textilním i automobilovém průmyslu atd. [27].



Obrázek 6: Surface Energy Evaluation System

4.1.1.1 Postup měření povrchové energie

Vzorky upravené v plazmatu při výše zmíněných frekvencích a časech jsem jeden po druhém vkládala na místo určené pro vzorky. Poté jsem nanášela mikropipetou po 5-ti kapkách vodu a ethylenglykol v množství 5 μl . Následně jsem pomocí SeeSystemu vyhodnocovala povrchovou energii vzorků a to metodou Owens-Wendt.

4.2 NANOTVRDOST

Tvrlost můžeme charakterizovat jako odolnost povrchových oblastí materiálu vůči lokálnímu porušení cizím tělesem. Tvrlost ovšem není žádnou fyzikálně definovatelnou vlastností, nýbrž je to výslednice celé řady vlastností hmoty a to hlavně vlastností povrchu.

Mikrotvrlost je tvrdost určená použitím velmi malých zatížení a to tak, aby vznikly vtisky nepatrné velikosti. Mikrotvrlost nemůžeme měřit obvyklými tvrdoměry, poněvadž vyžaduje nesrovnatelně větší přesnost jednak při zatěžování tak při proměrování vtisku. K proměrování vtisku poté slouží přesná optika. Pro měření mikrotvrlosti jsou použitelné pouze vnikací metody s diamantový indentorem.

Nanotvrlost můžeme označit jako termín pro hodnoty mikrotvrlosti, které jsou zjištěny při extrémně nízkých hodnotách zatížení (až 0,01 g). Takto vytvořené vtisky mají obvykle rozměry menší nežli 100 nm. Užívané přístroje (nanoindentory) jsou schopny, z důvodů požadované přesnosti, měřit hloubku proniknutí indentoru s přesností až 0,2 nm. Z hloubky průniku se stanovuje veličina, kterou označujeme jako dynamickou tvrdost DHV. Z indentační křivky můžeme získat kvantum informací a parametrů pro kvantifikaci a porovnání deformačního chování materiálu [28].

4.2.1 Postup měření nanotvrlosti

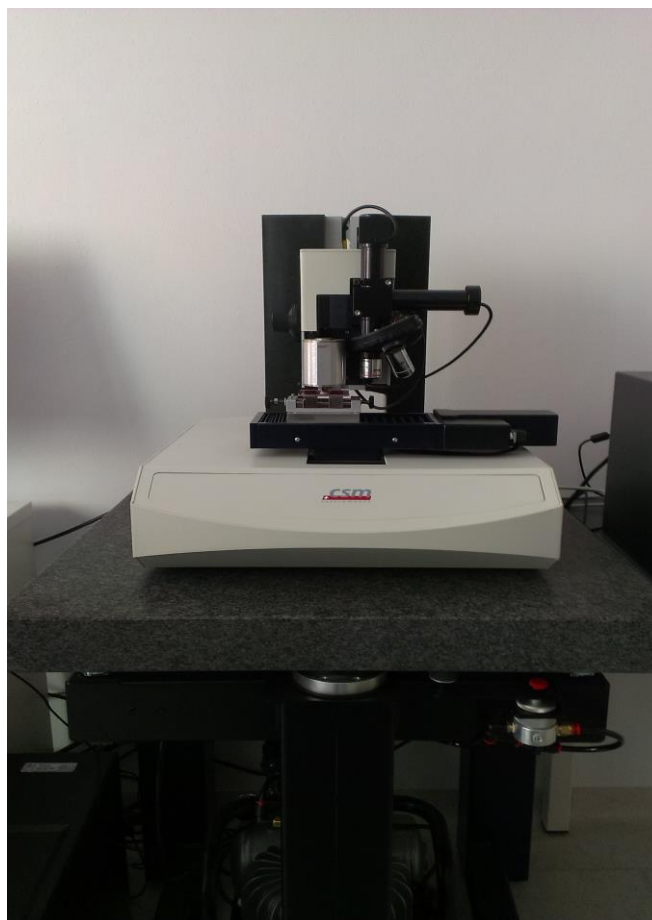
Všechny vzorky upravené výše uvedeným způsobem jsem postupně vkládala na místo určené pro vzorky. Poté pomocí přístroje NANOINDENTATION NHT² a jeho softwaru jsem měřila tyto charakteristiky:

- vtiskovou tvrdost HIT (GPa)
- vtiskový modul pružnosti EIT (GPa)
- vtiskové tečení CIT (%)
- deformační práci (pJ)

Podmínky měření:

- maximální zatížení: 10 mN
- rychlost vnikání: 2 000 nm/min

- doba vnikání: 3 s
- Poissonovo číslo: 0,3
- počet indentací: 5



Obrázek 7: Příklad přístroje NANOINDENTATION NHT² pro měření nanotvrdosti

4.3 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)

Elektronové mikroskopy jsou optické přístroje využívající elektrickým polem urychlené elektrony. Místo skleněných čoček mají čočky elektromagnetické. Pozorovaný vzorek i svazek elektronů musí být umístěn ve vakuu, aby nedocházelo k interakcím elektronů s atmosférou, to by totiž ovlivnilo dráhu letících elektronů. Jedna z hlavních charakteristik mikroskopů je mezní rozlišovací schopnost, která je úměrná vlnové délce použitého záření. Elektronové záření s vlnovou délkou (0,01 – 0,001 nm) umožňuje dosáhnout mnohem vyššího rozlišení.

Elektronové mikroskopy patří mezi nejvšestrannější přístroje pro pohled do mikrosvěta. Díky nim můžeme získat informace o krystalografii, mikrostruktuře, chemickém složení, ale i o dalších vlastnostech zkoumaného vzorku. Rastrovací (skenovací) elektronové mikroskopy jsou vhodné pro analýzu povrchů a zobrazení téměř libovolně velkých vzorků (pokud je vakuová komora pro jejich umístění dostatečně velká).

První použitelný rastrovací elektronový mikroskop zkonstruoval V.K. Zworykin a kol. v roce 1942. První komerční SEM spatřil světlo světa v roce 1965. SEM mikroskopy jsou populární, protože díky nim můžeme získat obrázky povrchů širokého spektra materiálů [29].

4.3.1 Postup měření SEM mikroskopie

Pro SEM mikroskopii jsem vybrala 4 vzorky a to:

- neupravený SAN
- SAN upravený v reaktoru o frekvenci 40 kHz po dobu 300 s
- SAN upravený v reaktoru o frekvenci 13,56 MHz po dobu 300 s
- SAN upravený v reaktoru o frekvenci 2,45 GHz po dobu 300 s

Do vakuové komory jsem do držáku vložila vzorek a vakuovou komoru zavřela. Poté jsem pomocí počítače nastavila kontrast, osvětlení, zaostření a zvětšení vzorku. Pro každý vzorek jsem zvolila zvětšení $30\,000\times$. Rozměr jednoho snímku je $10 \times 8 \mu\text{m}$.



Obrázek 8: SEM mikroskop

4.4 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (XPS)

XPS spektrometr nám poskytuje vysoce senzitivní a nedestruktivní analýzu vzorků schopnou poskytnout nám komplexní informace o elektronové struktuře a o chemickém složení materiálu. Pomocí XPS můžeme zjistit tyto charakteristiky:

- plošnou a hloubkovou prvkovou distribuci
- kvalitativní a kvantitativní prvkové složení
- studium vazbových podmínek, oxidačního stavu, funkčních skupin a chemické struktury
- studium sorpčních vlastností

XPS se nejčastěji využívá pro materiály jako jsou například kovy, polymery, sklo a keramika [30].

Základem pro XPS je proces fotoelektronové a sekundární elektronové emise. Spektrometr má dvě základní součásti a to primární zdroj a elektronový analyzátor. Přístroj musí pracovat v podmínkách nízkých tlaků, které jsou nezbytné pro provoz žhavých katod a elektronových násobičů a zajišťují dostatečně dlouhé střední volné dráhy elektronů pro jejich pohyb v systému vzorek – detektor. V praxi jsou spektrometry provozovány při velmi nízkých tlacích (v podmínkách ultra-vysokého vakua). UHV podmínky jsou nutné kvůli přípravě čistých povrchů analyzovaných vzorků s vyloučením vlivu adsorpce plynů. Nutnost ultravysokovakuového provedení je jedním z faktorů vysoké technologické a cenové náročnosti této metody [31].

4.4.1 Postup měření XPS

Měřila jsem čtyři vzorky a to:

- neupravený SAN
- SAN upravený v plazmatu 40 kHz po dobu 300 s
- SAN upravený v plazmatu 13,56 MHz po dobu 300 s
- SAN upravený v plazmatu 2,45 GHz po dobu 300 s

Postupně jsem vzorky vkládala do speciálního držáku na vzorky a poté jsem započala měření.

5 DISKUZE A VÝSLEDKY

5.1 POVRCHOVÁ ENERGIE

Hodnoty kontaktních úhlů byly studovány pro dvě použité kapaliny. V našem případě šlo o vodu a ethylenglykol. Na vzorky byly nanášeny jednotlivé kapky a výsledky byly poté aritmetickým průměrem jednotlivých měření. Z těchto hodnot pak byly vypočteny výsledné povrchové energie a její složky. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5.

Ze získaných výsledků je zřejmé, že již velmi krátká doba plazmové úpravy vede k výrazným změnám u smáčení jednotlivých kapalin. V případě vody došlo u vzorků opracovaného v reaktoru s frekvencí 40 kHz k poklesu z původní hodnoty přibližně 93° na hodnotu přibližně 24° , již po 10 s úpravy. Pro hodnoty kontaktního úhlu pro ethylenglykol lze dojít ke stejným závěrům, kdy se původní hodnota přibližně 55° snížila vlivem úpravy v plazmatu na přibližně 11° . Tyto výsledky přesvědčivě ukazují na modifikaci povrchu. Se vzrůstajícím časem plazmové úpravy pak hodnota kontaktního úhlu pro vodu stoupla na přibližně 48° , přičemž kolem této hodnoty oscilovala. Tento jev bývá v literatuře přisuzován tomu, že již po velmi krátké úpravě dochází k saturaci funkčních skupin na povrchu modifikovaného syntetického polymerního materiálu a dále dochází již k povrchové ablaci, odpařování vrchní vrstvy povrchu polymeru, což bývá doprovázeno i rekrystalizací povrchových struktur [32, 33, 34].

Pro hodnoty získaných kontaktních úhlů v případě opracování v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz a 2,45 GHz lze dojít k obdobným závěrům. V obou případech platí, že původní hodnota kontaktního úhlu vody přibližně 93° se plazmovou úpravou sníží na hodnotu přibližně 45° , která s dobou plazmové úpravy je již dále výrazně neměnná. Je tedy možné, že k lokálnímu minimu povrchové energie došlo v době kratší než je 10 s. Je však evidentní, že k modifikaci povrchu taktéž došlo.

Výsledky vypočtených hodnot povrchové energie nasvědčují tomu, že i tato veličina doznala výrazných změn. V případě hodnoty celkové povrchové energie dochází vlivem úpravy v plazmatu k zvýšení této hodnoty. K nejdramatičtějšímu nárůstu dochází v případě polární složky povrchové energie kdy tato z původní hodnoty $0,3 \text{ mJ/m}^2$ roste až k hodnotám řádově desítek mJ/m^2 . Je to dáno tím, že na povrchu upraveného SAN dochází k tvorbě polárních funkčních skupin. V případě disperzní složky povrchové energie pak dochází ke snížení této hodnoty u všech vzorků v podstatě na čtvrtinu původní hodnoty.

Tabulka 4: Hodnoty kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky (deionizovaná voda – W, ethylenglykol – E)

Vzorek	θ_w (°)	θ_E (°)
SAN neupravený	92,9 ± 5,8	54,8 ± 16,8
SAN 40 kHz, 10 s	23,8 ± 5,3	11,2 ± 6,4
SAN 40 kHz, 30 s	47,6 ± 6,1	16,7 ± 9,6
SAN 40 kHz, 60 s	48,9 ± 9,0	21,9 ± 12,4
SAN 40 kHz, 120 s	48,8 ± 4,4	10,1 ± 2,7
SAN 40 kHz, 300 s	42,2 ± 2,2	14,5 ± 2,6
SAN 13,56 MHz, 10 s	42,3 ± 5,9	12,8 ± 3,6
SAN 13,56 MHz, 30 s	48,9 ± 6,7	17,6 ± 13,4
SAN 13,56 MHz, 60 s	46,3 ± 5,6	14,7 ± 3,3
SAN 13,56 MHz, 120 s	42,7 ± 2,6	16,5 ± 8,9
SAN 13,56 MHz, 300 s	45,3 ± 6,6	12,6 ± 3,5
SAN 2,45 GHz, 10 s	43,5 ± 2,0	16,6 ± 16,9
SAN 2,45 GHz, 30 s	42,4 ± 11,3	11,7 ± 9,0
SAN 2,45 GHz, 60 s	42,3 ± 6,8	20,1 ± 10,7
SAN 2,45 GHz, 120 s	45,3 ± 7,5	21,1 ± 7,8
SAN 2,45 GHz, 300 s	40,8 ± 7,8	11,5 ± 10,7

Tabulka 5: Hodnoty povrchové energie:

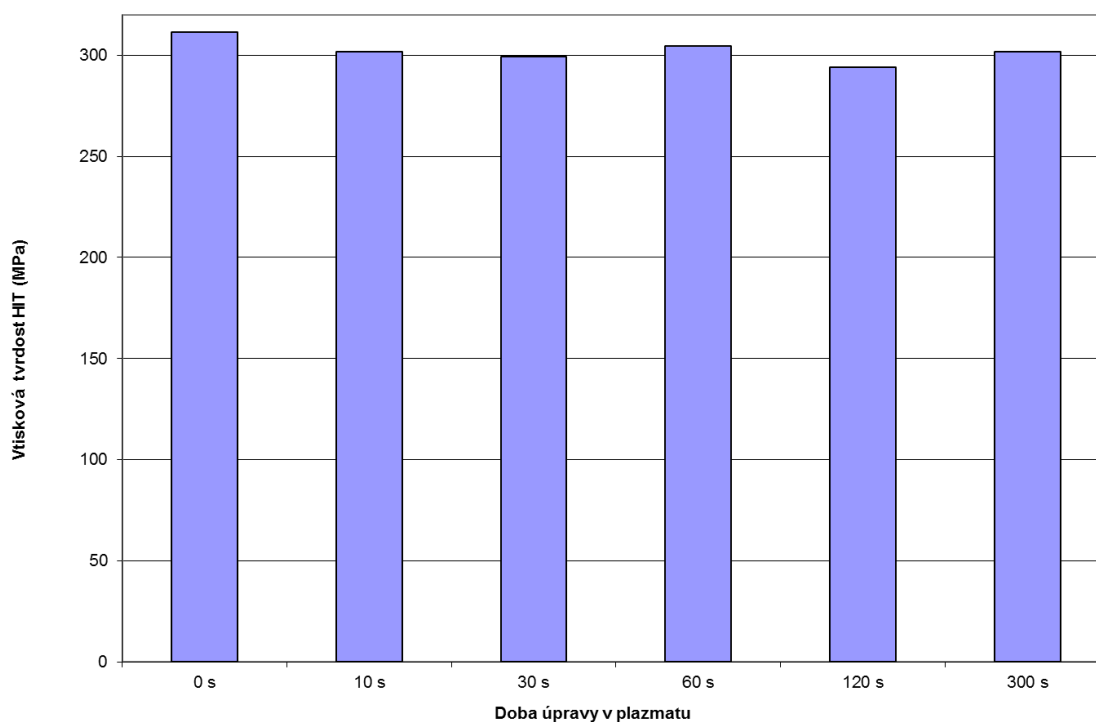
Vzorek	γ^{total} (mJ/m ²)	γ^{LW} (mJ/m ²)	γ^{AB} (mJ/m ²)
SAN neupravený	43,8	43,5	0,3
SAN 40 kHz, 10 s	75,6	3,90	71,7
SAN 40 kHz, 30 s	51,0	14,9	36,2
SAN 40 kHz, 60 s	50,0	13,8	36,2
SAN 40 kHz, 120 s	54,1	13,7	40,4
SAN 40 kHz, 300 s	55,8	11,4	44,5
SAN 13,56 MHz, 10 s	55,7	11,9	43,8
SAN 13,56 MHz, 30 s	49,9	15,8	34,2
SAN 13,56 MHz, 60 s	52,0	14,5	37,6
SAN 13,56 MHz, 120 s	55,5	11,2	44,4
SAN 13,56 MHz, 300 s	52,8	14,3	38,5
SAN 2,45 GHz, 10 s	54,7	11,7	43,0
SAN 2,45 GHz, 30 s	55,4	12,3	43,1
SAN 2,45 GHz, 60 s	56,4	9,7	46,7
SAN 2,45 GHz, 120 s	53,4	11,3	42,1
SAN 2,45 GHz, 300 s	57,0	11,2	45,9

5.2 NANOTVRDOST

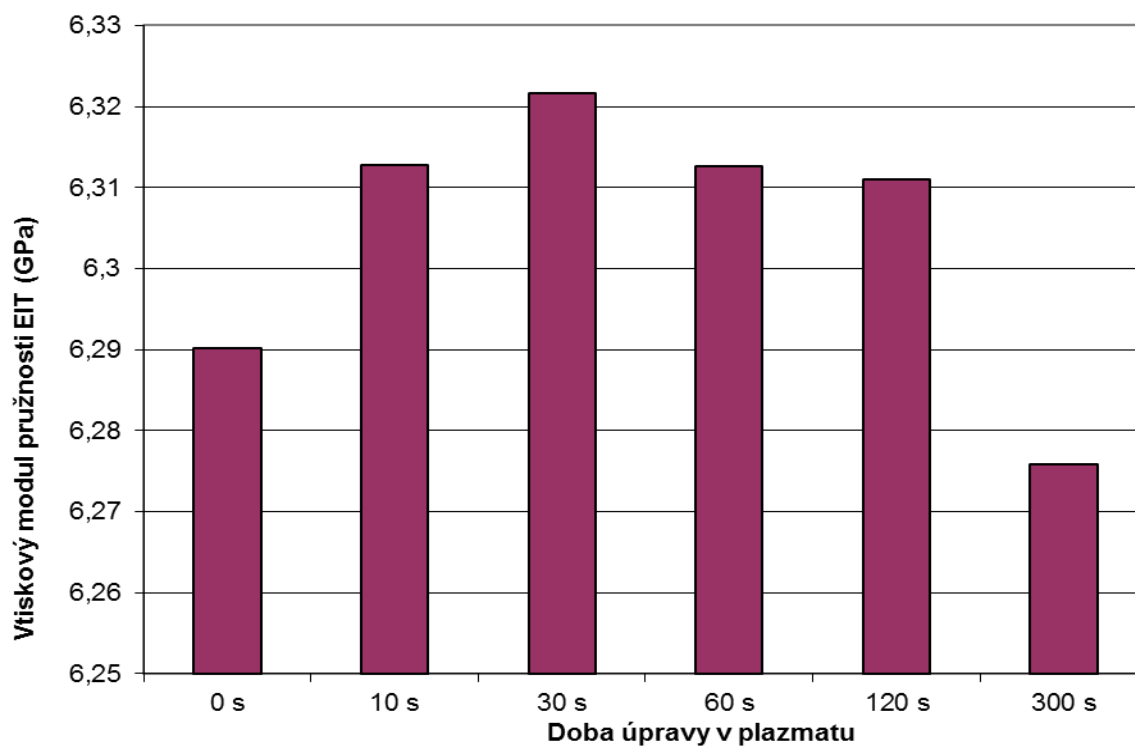
Povrchové vlastnosti vzorků SAN byly porovnávány i metodou měření nanotvrdosti. Pomocí této metody můžeme získat závislosti vtiskové tvrdosti HIT, vtiskového modulu pružnosti EIT, vtiskového tečení CIT a deformační práce v závislosti na době úpravy v plazmatu. Pro každou uvedenou veličinu bylo provedeno 5 samostatných měření a výsledné hodnoty jsou pak jejich aritmetickým průměrem. Naměřené výsledky jsou graficky znázorněny v obrázcích 9 až 20.

V případě vzorků upravených v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz je zřejmé, že hodnota vtiskové tvrdosti HIT se mírně s úpravou v plazmatu snižuje a to z hodnoty přibližně 312 MPa pro neupravený SAN na hodnoty oscilující okolo 295 MPa po plazmové úpravě. Tento výsledek může být dán tím, že úpravou vzorků SAN v plazmovém reaktoru dochází na jeho povrchu k reorganizaci povrchové vrstvy. V případě vtiskového modulu pružnosti EIT lze konstatovat, že úprava vzorku SAN v plazmatu nemá za následek výraznou změnu této hodnoty, kdy vtiskový modul pružnosti EIT je pro všechny vzorky přibližně 6,3 GPa. V případě hodnot vtiskového tečení CIT dochází k mírnému snížení této hodnoty z původních přibližně 5,5 % až na 3,5 % v případě vzorků upraveného v plazmatu po dobu 60 s. Výsledné hodnoty pro měření deformační práce naznačují, že úprava vzorku SAN v plazmatu nemá za následek výraznou změnu těchto hodnot ani pro elastickou a ani pro plastickou složku.

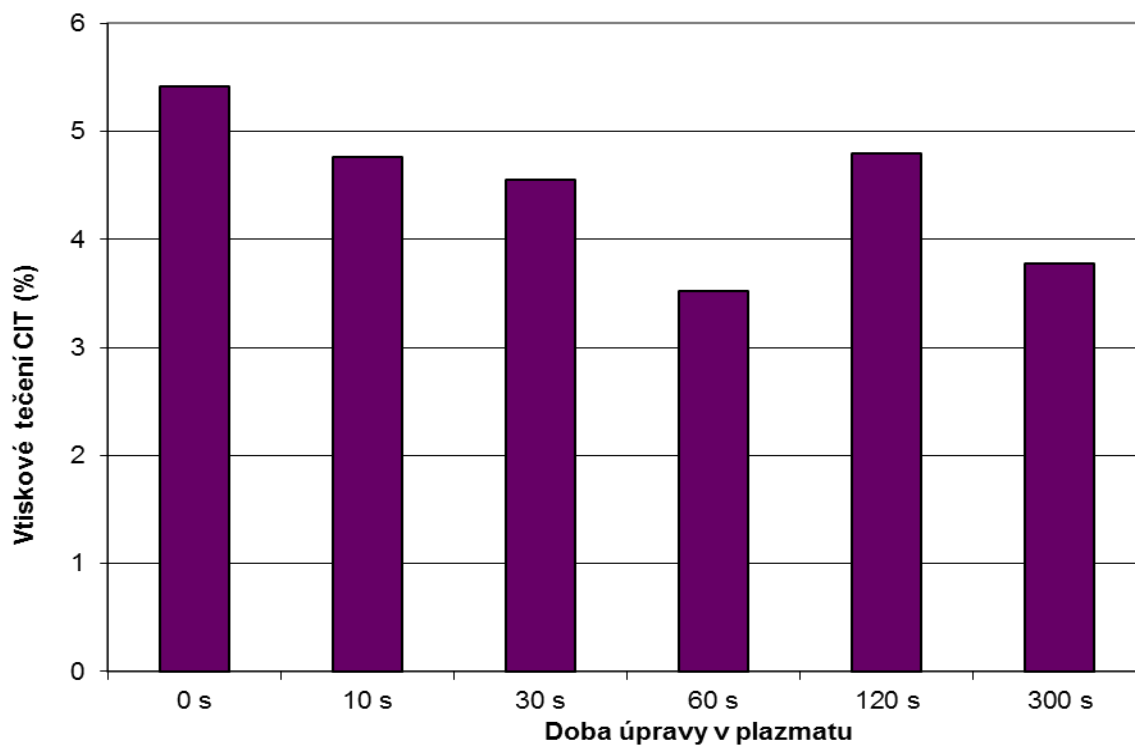
Pro vzorky SAN upravené v plazmových reaktorech o frekvenci 13,56 MHz a 2,45 GHz lze konstatovat přibližně totéž.



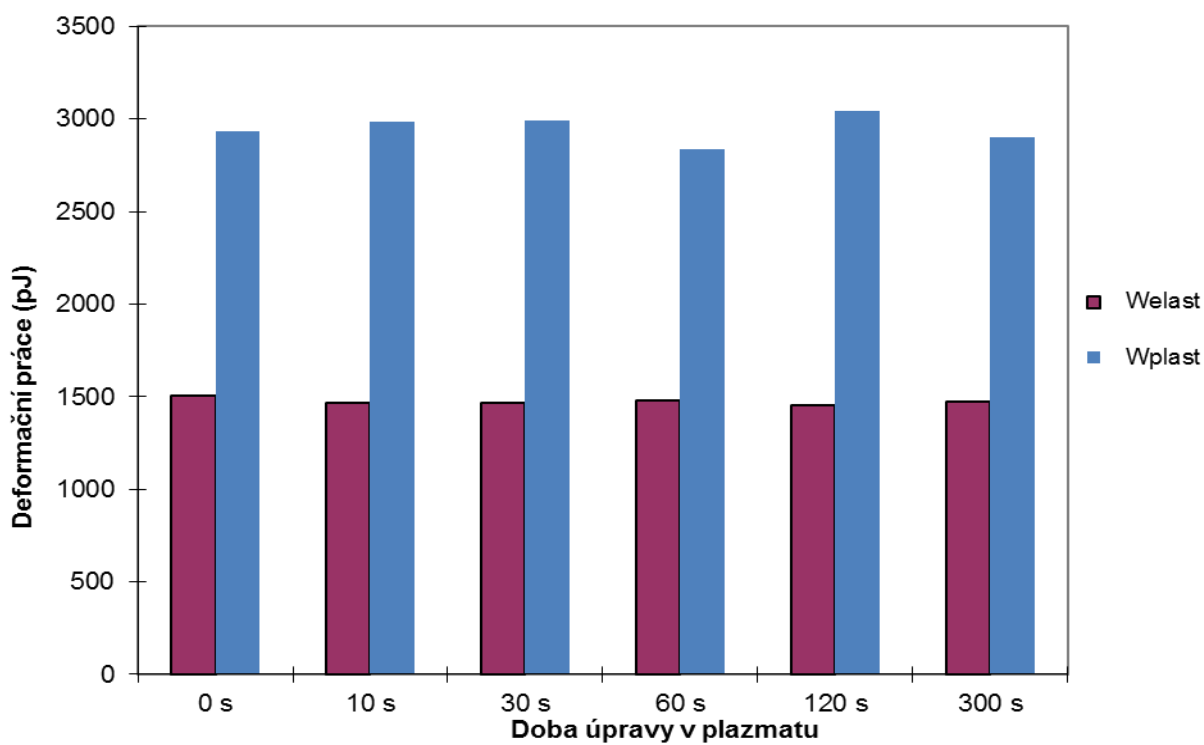
Obrázek 9: Grafická závislost vtiskové tvrdosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz



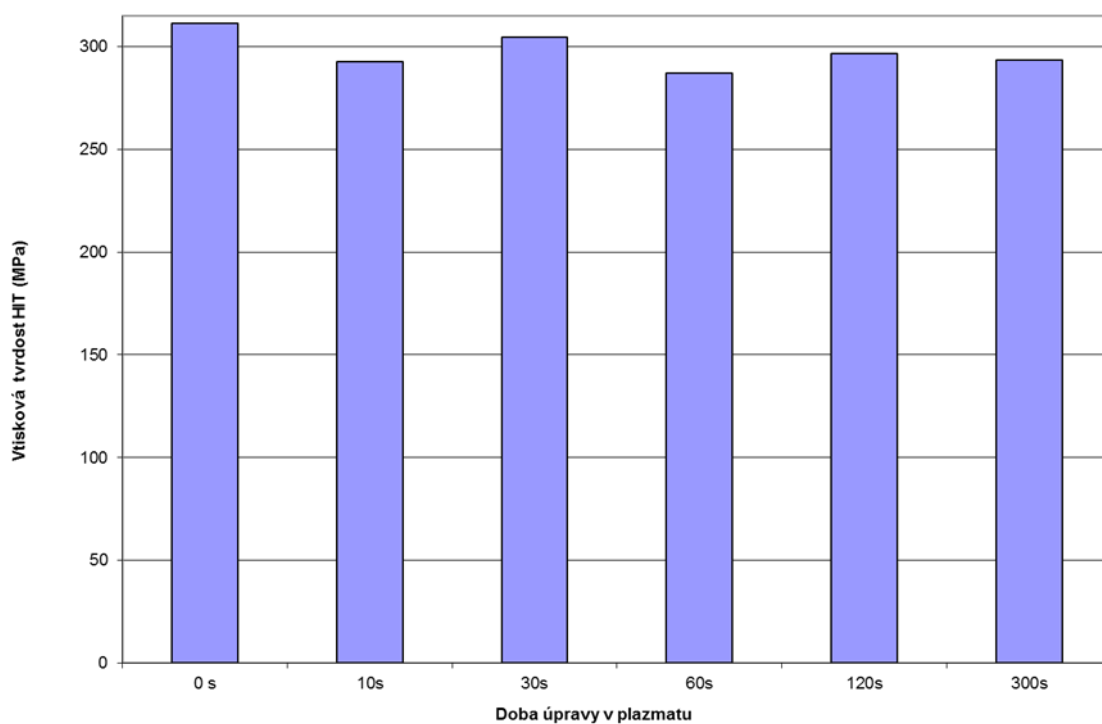
Obrázek 10: Grafická závislost vtiskového modulu pružnosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz



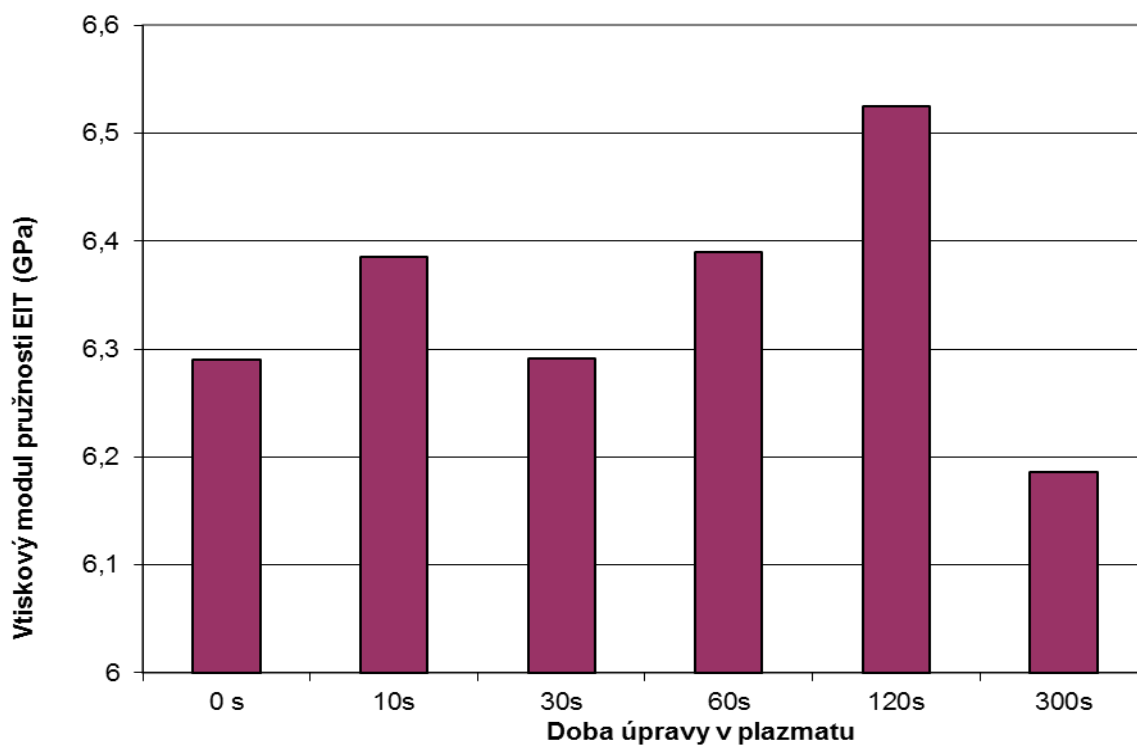
Obrázek 11: Grafická závislost vtiskového tečení na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz



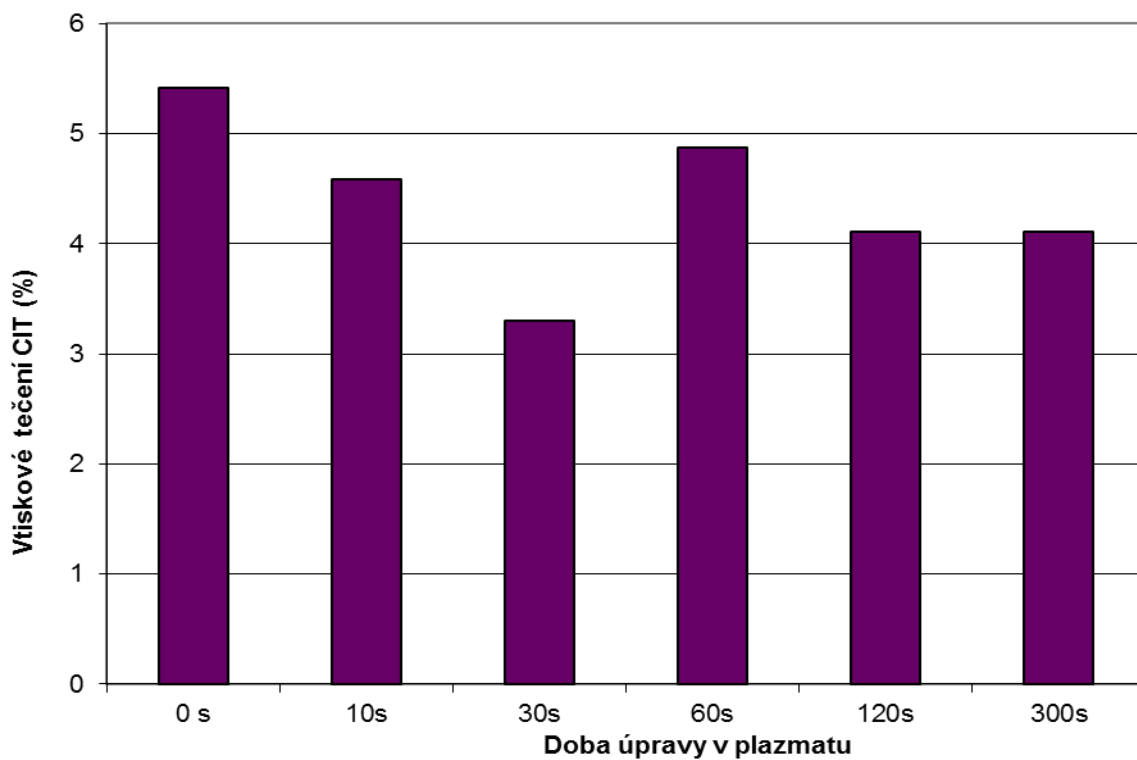
Obrázek 12: Grafická závislost deformační práce na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz



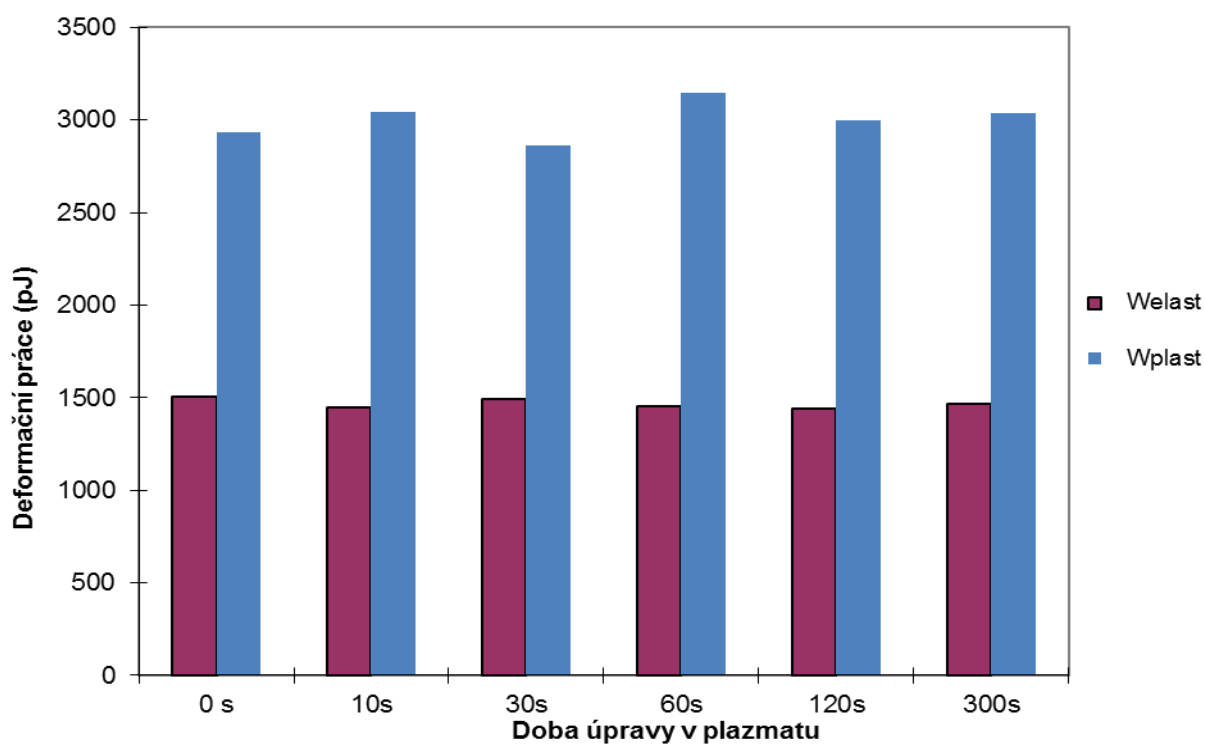
Obrázek 13: Grafická závislost vtiskové tvrdosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz



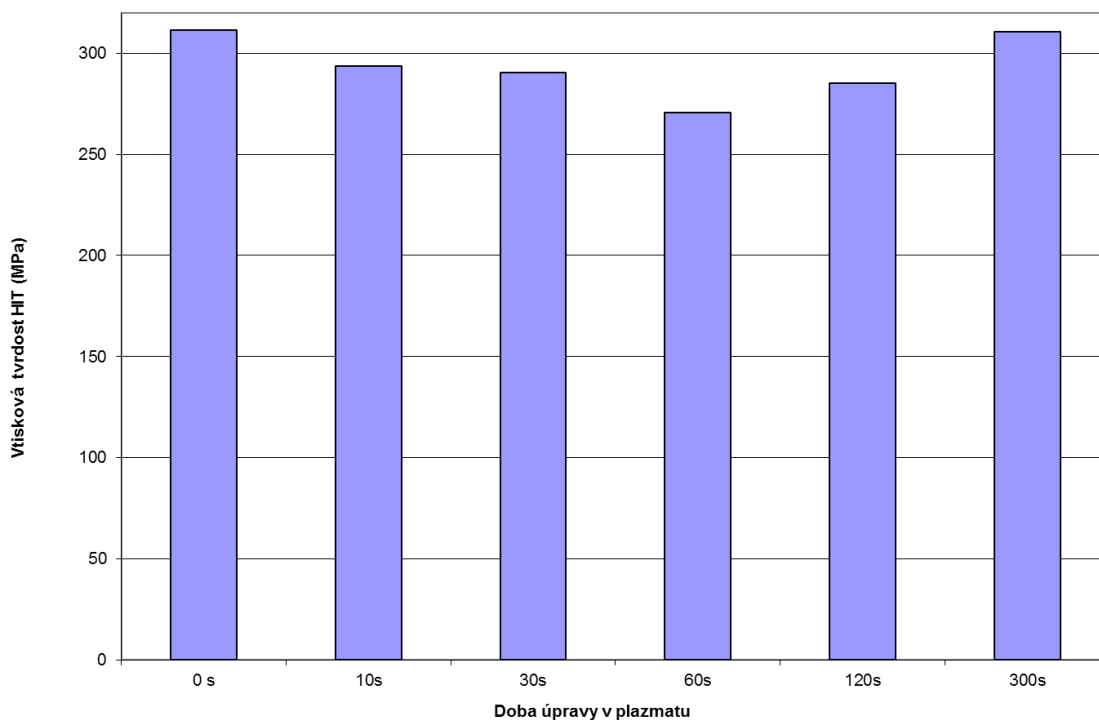
Obrázek 14: Grafická závislost vtiskového modulu pružnosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz



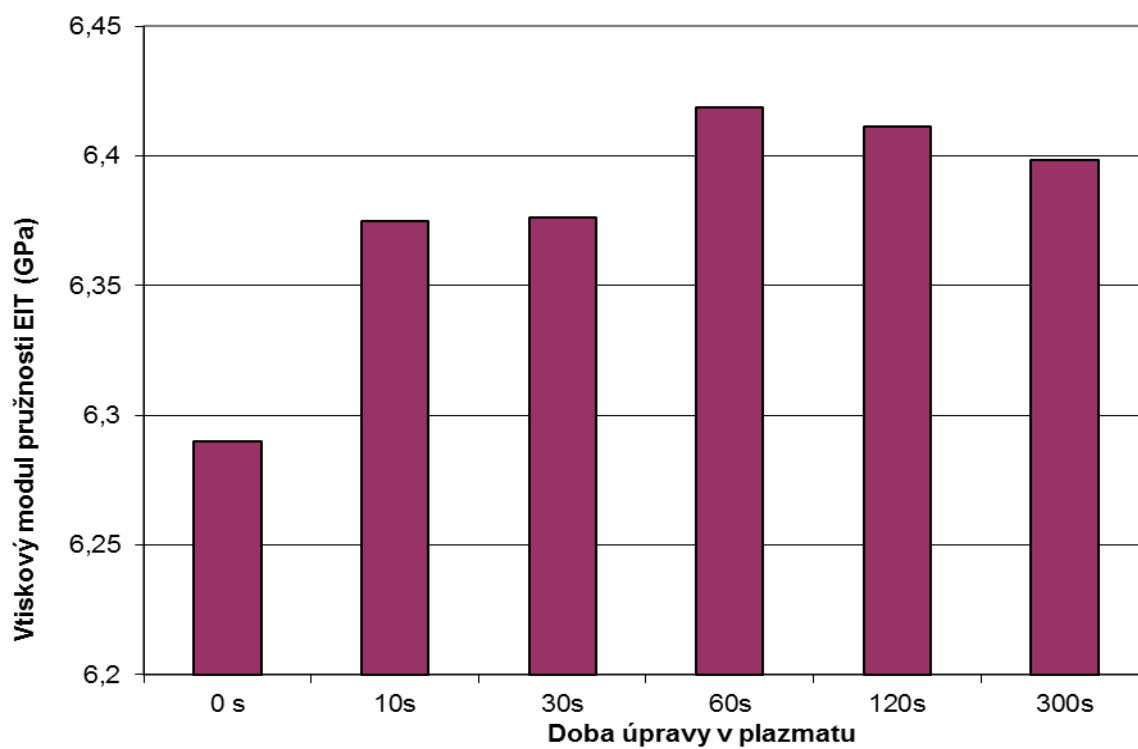
Obrázek 15: Grafická závislost vtiskového tečení na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz



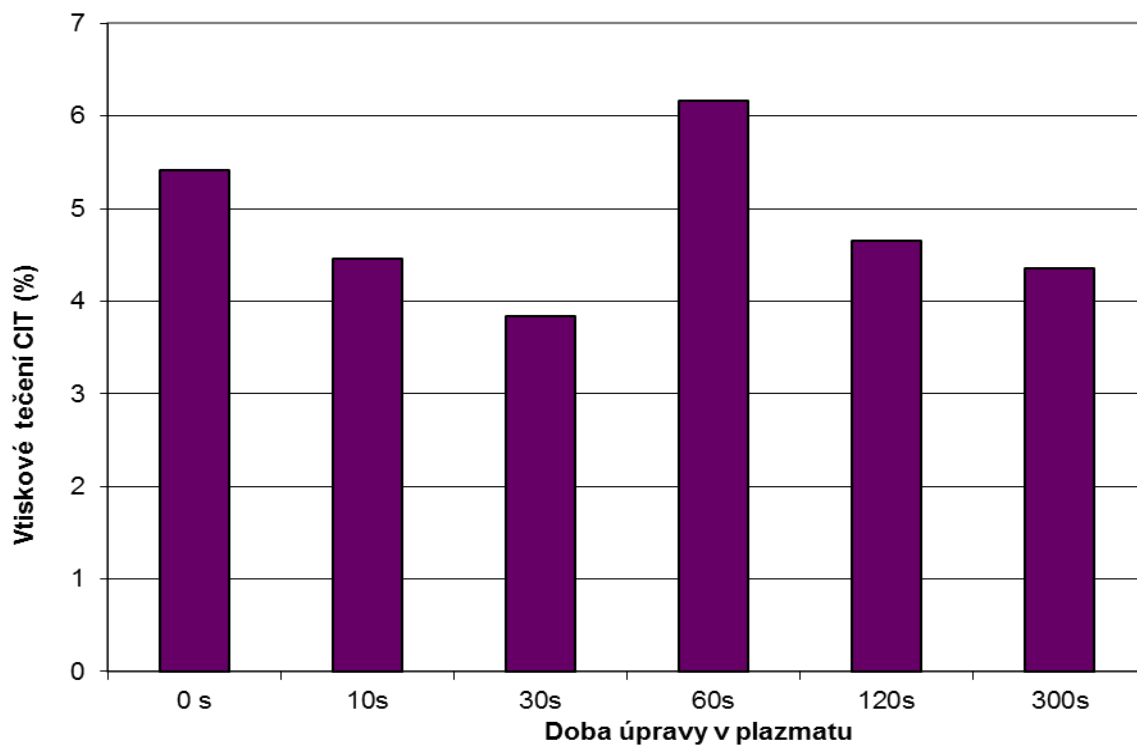
Obrázek 16: Grafická závislost deformační práce na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz



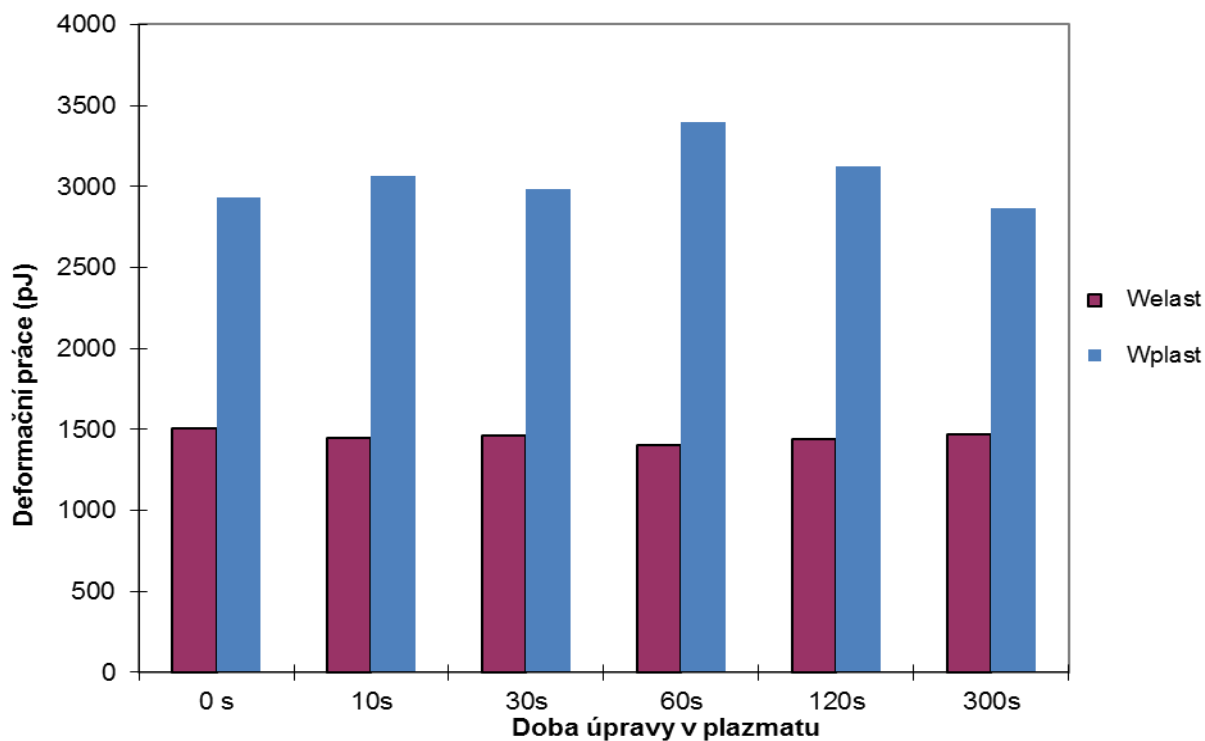
Obrázek 17: Grafická závislost vtiskové tvrdosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 2,45 GHz



Obrázek 18: Grafická závislost vtiskového modulu pružnosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 2,45 GHz



Obrázek 19: Grafická závislost vtiskového tečení na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 2,45 GHz

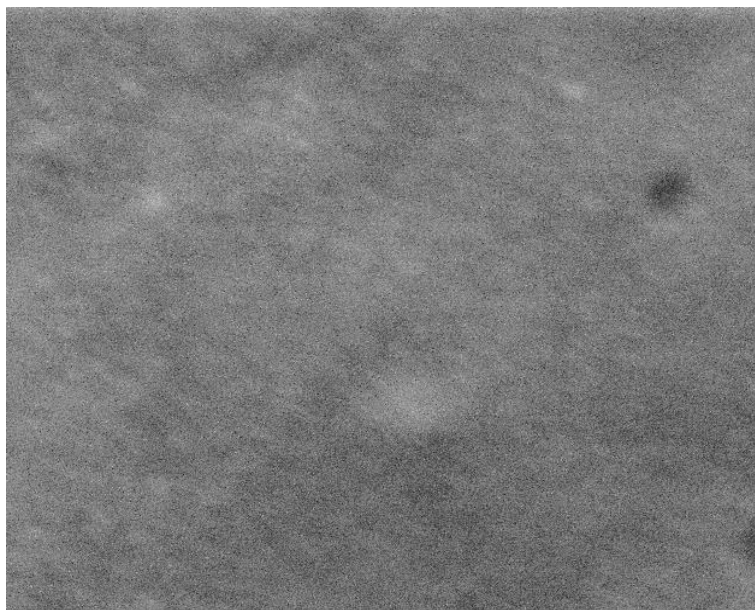


Obrázek 20: Grafická závislost deformační práce na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 2,45 GHz

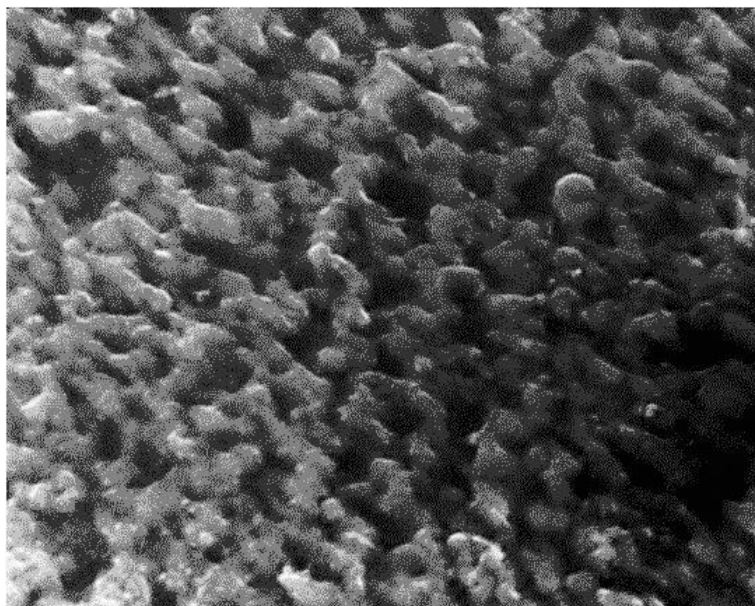
5.3 SEM MIKROSKOPIE

Pro popis morfologie povrchů je metoda rastrovací elektronové mikroskopie jednou z nejzákladnějších metod. V případě našich měření byla pozorována povrchová topografie jen u vybraných vzorků, a to pro neupravený SAN a dále vzorky s dobou plazmové úpravy 300 s upravené ve všech typech dostupných reaktorů. Uvedené snímky jsou na obrázcích 21 až 24.

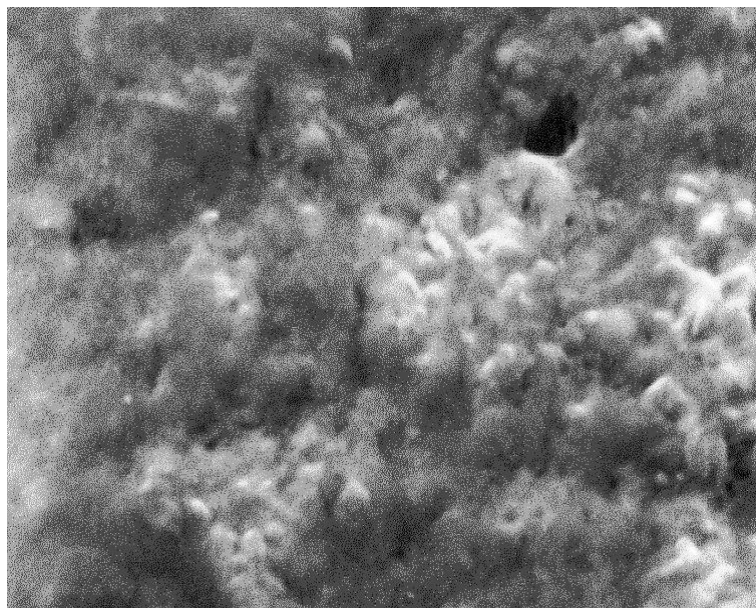
Ze snímku neupraveného SAN je zřejmé, že ani při zvětšení $30\,000\times$ nejsou na jeho povrchu rozpoznatelné výrazné morfologické struktury. Výše uvedené naznačuje, že uvedený vzorek je relativně velmi hladký a případné nerovnosti jsou dány pouze jako důsledek deformací při zpracování SAN. V případě vzorků upravených v plazmových reaktorech je však rozpoznám při zvětšení $30\,000\times$ velmi výrazný rozdíl oproti neupravenému materiálu. Výsledné snímky naznačují, že po plazmové úpravě došlo k velmi výrazné změně morfologie povrchu u vzorků opracovaných ve všech třech reaktorech. Nejvyšší homogenita opracování se jeví u povrchu SAN opracovaného při frekvenci 40 kHz.



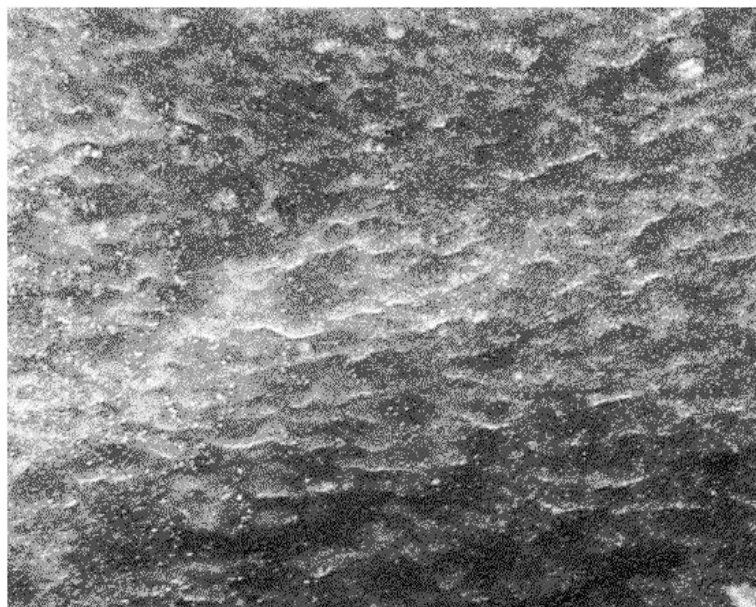
Obrázek 21: neupravený SAN při zvětšení 30 000 ×, velikost obrázku je 10 × 8 μm



Obrázek 22: SAN 40 kHz, 300 s při zvětšení 30 000 ×, velikost obrázku je 10 × 8 μm



Obrázek 23: SAN 13,56 MHz, 300 s při zvětšení 30 000 ×, velikost obrázku je 10 × 8 μm



Obrázek 24: SAN 2,45 GHz, 300 s při zvětšení 30 000 ×, velikost obrázku je 10 × 8 μm

5.4 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (XPS)

Pro pozorování chemické struktury povrchů SAN byla použita metoda XPS. Pozorovanými prvky v povrchové struktuře byl uhlík, dusík a kyslík. Touto metodou nelze charakterizovat přítomnost vodíku, a proto ve výsledcích není zahrnut. Výsledky získané touto metodou jsou i kvantitativní a proto dávají reálný výsledek. Měření bylo provedeno na vybraných vzorcích. Stejně jako u rastrovací elektronové mikroskopie byly použity vzorky neupraveného SAN, dále pak vzorky upravené po dobu 300 s v reaktorech o frekvencích 40 kHz, 13,56 MHz a 2,45 GHz. Výsledky elementárního zastoupení v % jsou shrnuty v následující tabulce 6, která je dále doplněna o hodnoty poměrů N/C a O/C.

Z naměřených výsledků plyne, že neupravený SAN v povrchové struktuře obsahuje 92,4 % C a dále 5,5 % N a 2,1 % O. Tyto výsledky plně korespondují s hodnotami uváděnými v literatuře. Pro SAN upravený v reaktoru o frekvenci 40 kHz platí, že hodnota procentuálního zastoupení C se snížila na 80,6, což je důsledkem úpravy tohoto syntetického polymerního materiálu v plazmatu. Za zmínku však stojí nárůst v zastoupení kyslíku, který se zvýšil až na hodnotu 13,6. Uvedený výsledek indikuje tvorbu funkčních skupin obsahujících kyslík, což potvrzuje výsledky měření kontaktního úhlu smáčení a povrchové energie. Zajímavé je taktéž i to, že procentuální zastoupení dusíku se po plazmové úpravě významně nemění. Pro SAN upravený při frekvenci 13,56 MHz a 2,45 GHz lze pozorovat podobný jev, přičemž hodnoty C neklesají tak významně a stejně tak nárůst procentuálního zastoupení kyslíku nedosahuje takových hodnot jako při frekvenci 40 kHz. Tento výsledek koresponduje s obecnou tezí, že při stejném výkonu má reaktor 40 kHz nejvyšší účinnost pro modifikaci syntetických polymerních materiálů.

Tabulka 6: Výsledná data – XPS rentgenové fotoelektronové spektroskopie

Vzorek	% C	% N	% O	N/C	O/C
neupravený SAN	92,4	5,5	2,1	0,060	0,023
SAN 40 kHz (300 s)	80,6	5,8	13,6	0,072	0,169
SAN 13,56 MHz (300 s)	83,2	5,7	11,1	0,069	0,133
SAN 2,45 GHz (300 s)	83,4	5,7	10,9	0,068	0,131

ZÁVĚR

V této diplomové práci byl pomocí plazmových reaktorů pracujících při frekvencích 40 kHz, 13,56 MHz a 2,45 GHz opracován vzorek SAN. Neupravený a upravené vzorky byly podrobeny analýzám povrchu pro popis kinetiky úpravy v plazmatu.

Ze získaných výsledků je zřejmé, že již velmi krátká doba plazmové úpravy vede k výrazným změnám u smáčení jednotlivých kapalin. V případě vody došlo u vzorků opracovaného v reaktoru s frekvencí 40 kHz k poklesu z původní hodnoty přibližně 93° na hodnotu přibližně 24° , již po 10 s úpravy. Pro hodnoty kontaktního úhlu pro ethylenglykol lze dojít ke stejným závěrům, kdy se původní hodnota přibližně 55° snížila vlivem úpravy v plazmatu na přibližně 11° . Tyto výsledky přesvědčivě ukazují na modifikaci povrchu. Se vzrůstajícím časem plazmové úpravy pak hodnota kontaktního úhlu pro vodu stoupla na přibližně 48° , přičemž kolem této hodnoty oscilovala. Tento jev bývá v literatuře přisuzován tomu, že již po velmi krátké úpravě dochází k saturaci funkčních skupin na povrchu modifikovaného syntetického polymerního materiálu a dále dochází již k povrchové ablacii, odpařování vrchní vrstvy povrchu polymeru, což bývá doprovázeno i rekrytalizací povrchových struktur. Pro hodnoty získaných kontaktních úhlů v případě opracování v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz a 2,45 GHz lze dojít k obdobným závěrům. V obou případech platí, že původní hodnota kontaktního úhlu vody přibližně 93° se plazmovou úpravou sníží na hodnotu přibližně 45° , která s dobou plazmové úpravy je již dále výrazně neměnná. Je tedy možné, že k lokálnímu minimu povrchové energie došlo v době kratší než je 10 s. Je však evidentní, že k modifikaci povrchu taktéž došlo.

V případě vzorků upravených v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz je zřejmé, že hodnota vtiskové tvrdosti HIT se mírně s úpravou v plazmatu snižuje a to z hodnoty přibližně 312 MPa pro neupravený SAN na hodnoty oscilující okolo 295 MPa po plazmové úpravě. Tento výsledek může být dán tím, že úpravou vzorků SAN v plazmovém reaktoru dochází na jeho povrchu k reorganizaci povrchové vrstvy. V případě vtiskového modulu pružnosti EIT lze konstatovat, že úprava vzorku SAN v plazmatu nemá za následek výraznou změnu této hodnoty, kdy vtiskový modul pružnosti EIT je pro všechny vzorky přibližně 6,3 GPa. V případě hodnot vtiskového tečení CIT dochází k mírnému snížení této hodnoty z původních přibližně 5,5 % až na 3,5 % v případě vzorků upraveného v plazmatu po dobu 60 s. Výsledné hodnoty pro měření deformační práce naznačují, že úprava vzorku SAN v plazmatu nemá za následek výraznou změnu těchto hodnot ani pro elastickou a ani pro plastickou složku.

Pro vzorky SAN upravené v plazmových reaktorech o frekvenci 13,56 MHz a 2,45 GHz lze konstatovat přibližně totéž.

Ze snímku neupraveného SAN je zřejmé, že ani při zvětšení $30\,000\times$ nejsou na jeho povrchu rozpoznatelné výrazné morfologické struktury. Výše uvedené naznačuje, že uvedený vzorek je relativně velmi hladký a případné nerovnosti jsou dány pouze jako důsledek deformací při zpracování SAN. V případě vzorků upravených v plazmových reaktorech je však rozpoznám při zvětšení $30\,000\times$ velmi výrazný rozdíl oproti neupravenému materiálu. Výsledné snímky naznačují, že po plazmové úpravě došlo k velmi výrazné změně morfologie povrchu u vzorků opracovaných ve všech třech reaktorech. Nejvyšší homogenita opracování se jeví u povrchu SAN opracovaného při frekvenci 40 kHz.

Z naměřených výsledků plyne, že neupravený SAN v povrchové struktuře obsahuje 92,4 % C a dále 5,5 % N a 2,1 % O. Tyto výsledky plně korespondují s hodnotami uváděnými v literatuře. Pro SAN upravený v reaktoru o frekvenci 40 kHz platí, že hodnota procentuálního zastoupení C se snížila na 80,6, což je důsledkem úpravy tohoto syntetického polymerního materiálu v plazmatu. Za zmínku však stojí nárůst v zastoupení kyslíku, který se zvýšil až na hodnotu 13,6. Uvedený výsledek indikuje tvorbu funkčních skupin obsahujících kyslík, což potvrzuje výsledky měření kontaktního úhlu smáčení a povrchové energie. Zajímavé je také i to, že procentuální zastoupení dusíku se po plazmové úpravě významně nemění. Pro SAN upravený při frekvenci 13,56 MHz a 2,45 GHz lze pozorovat podobný jev, přičemž hodnoty C neklesají tak významně a stejně tak nárůst procentuálního zastoupení kyslíku nedosahuje takových hodnot jako při frekvenci 40 kHz. Tento výsledek koresponduje s obecnou tezí, že při stejném výkonu má reaktor 40 kHz nejvyšší účinnost pro modifikaci syntetických polymerních materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KUMAR, Anil a Rakesh K GUPTA. *Fundamentals of polymers*. New York: McGraw-Hill, 1998, xiv, 544 s. ISBN 0-07-025224-6.
- [2] BRAUN, Dietrich. *Simple methods for identification of plastics*. 4th ed. Munich: Hanser Publisher, c1999, 137 s. ISBN 1-56990-280-1.
- [3] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymeric materials: structure, properties, applications*. Munich: Hanser Publishers, c2001, xviii, 277 s. ISBN 1-56990-310-7.
- [4] *British Plastics Federation: Polymer: Thermoplastics* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/SAN.aspx>
- [5] *Expertní systém identifikace polymerů: Vlastnosti polymerů* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://fyzika.ft.utb.cz/klic/index.php?lang=cz&char=SAN&menu=4&act=1>
- [6] *Process for polymerization of styrene and acrylonitrile: US 4182820 A* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US4182820>
- [7] *RTP Company Specialty Compounds: STYRENE ACRYLONITRILE (SAN)* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.rtpcompany.com/products/product-guide/styrene-acrylonitrile-san/>
- [8] *PROSPECTOR: Styrene Acrylonitrile (SAN) Plastic* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://plastics.ulprospector.com/generics/47/styrene-acrylonitrile-san>
- [9] *RESINEX: SAN - styrén-akrylonitril* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.resinex.cz/polymerove-typy/san.html>
- [10] *AUTODESK INVENTOR PRODUCTS: Materiály SAN* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://knowledge.autodesk.com/support/inventor-products/learn-explore/caas/CloudHelp/cloudhelp/2014/CSY/Inventor/files/GUID-E25CA1B1-8F36-46AB-A362-B202D7817B8D-htm.html>
- [11] CAMPO, E. Alfredo. *Complete Part Design Handbook - For Injection Molding of Thermoplastics* [online]. [cit. 2015-05-04]. DOI: 978-1-60119-152-6. Dostupné z: http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpCPDHFIM1/viewerType:toc/root_slug:complete-part-design/url_slug:styrene-acrylonitrile?b-q=styrene%20acrylonitrile&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-off-set=20&b-rows=10&b-group-by=true&b-sort-on=default

- [12] *MM Průmyslové Spektrum: Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/vakuove-a-plazmochemicke-techniky-povrchovych-uprav.html>
- [13] WESLEY, Taylor. 2009. *Technical Synopsis of Plasma Surface Treatment*. Gainesville. Dostupné také z: <http://www.iopp.org/files/public/TaylorWesleyUFlorida.pdf>. Expertise. University of Florida.
- [14] *DYNE TECHNOLOGY: Atmospheric Plasma* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.dynetechnology.co.uk/ebooks/atmosphericplasma/#/1/zoomed>
- [15] *AST PRODUCTS. INC: Plasma Applications* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.astp.com/plasma-equipment/applications#what>
- [16] KÜTTEL, O. M. et al. *Energy fluxes in mixed microwave – r. f. plasma* [online]. 1990, [cit. 2013-05-25]. Vol. 193-194. Part 1, s. 155-163. Dostupné z: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(05\)80023-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(05)80023-9)
- [17] D'AGOSTINO, R. *Plasma deposition, treatment, etching of polymers*. 1. edition. Academic Press, 1990, 528 s. ISBN 9780122004308. Dostupné také z: http://books.google.cz/books?id=XR_NVdU5jkC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false
- [18] BREWIS, D. M. and D. BRIGGS. *Adhesion to polyethylene and polypropylene* [online]. 1981, [cit. 2013-05-25]. Vol. 22, is. 1, s. 7-16. Dostupné z: [http://dx.doi.org.proxy.k.utb.cz/10.1016/0032-3861\(81\)90068-9](http://dx.doi.org.proxy.k.utb.cz/10.1016/0032-3861(81)90068-9)
- [19] JONES, C. and E. SAMMANN. *The effect of low power plasmas on carbon fibre surfaces* [online]. 1990, [cit. 2013-05-25]. Vol. 28, is. 4, s. 509-514. Dostupné z: [http://dx.doi.org.proxy.k.utb.cz/10.1016/0008-6223\(90\)90046-2](http://dx.doi.org.proxy.k.utb.cz/10.1016/0008-6223(90)90046-2)
- [20] HANSEN, R. H. and H. SCHONHOR. *A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding* [online]. 1966, [cit. 2013-05-29]. Vol. 4, is. 3PB, s. 203-209. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1966.110040309/abstract>. DOI: 10.1002/pol.1966.110040309
- [21] HOLLAHAN, J. R. et al. *Attachment of amino groups to polymer surfaces by radiofrequency plasmas* [online]. 1969, [cit. 2013-05-26]. Vol. 13, is. 4, s. 807-816. Dostupné z:

- <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1969.070130419/abstract>. DOI: 10.1002/app.1969.070130419
- [22] INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE, 2009. *Dictionary of Food Science and Technology (2nd Edition)* [online]. [cit. 2015-05-04]. DOI: 978-1-61583-120-3. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDFSTE001/dictionary-food-science/dictionary-food-science>
- [23] BISHOP, 2007. *Vacuum Deposition onto Webs, Films, and Foils* [online]. [cit. 2015-05-04]. DOI: 978-0-8155-1947-8. Dostupné z: http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpVDWFF001/viewerType:toc/root_slug:vacuum-deposition-onto-2/url_slug:vacuum-deposition-onto-2
- [24] *Technologie II: Doplňkové technologie pro zpracování plastů* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuuka/skripta_tkp/sekce_plasty/12.htm
- [25] *Adhezní síly v kompozitech: Nanokompozity* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NKM/02adheze.pdf
- [26] *Advex Instruments: Surface Free Energy* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: http://www.advex-instruments.cz/index.php?option=com_content&task=view&id=29&Itemid=39
- [27] *CHEMPOINT: Měření kontaktního úhlu sedící kapky jako metoda charakterizace povrchu* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/mereni-kontaktniho-uhlu-sedici-kapky-jako-metoda-charakterizace-povrchu>
- [28] *Oddělení povrchového inženýrství: Zkoušky tvrdosti* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/Zkousky_tvrdosti.pdf
- [29] *Fyzikální ústav akademie věd ČR: Elektronovým mikroskopem do nitra materiálu aneb jak vypadá jejich struktura* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [30] *CEPLANT: Rentgenová fotoelektronová spektroskopie – XPS* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://ceplant.cz/research/equipment/analytics/xps/>
- [31] *Fyzikální sekce Matematicko-fyzikální fakulty UK: XPS* [online]. [cit. 2015-05-04]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kevf/s4r/povrch/xps.html>

[32] MOZETIČ, M., K. OSTRIKOV, D.N. RUZIC, D. CURRELI, U. CVELBAR, A. VESEL, G. PRIMC, M. LEISCH, K. JOUSTEN, et al. *Recent Advances in Vacuum Sciences and Applications: Journal of Physics D: Applied Physics*. DOI: 10.1088/0022-3727/47/15/153001. Dostupné také z: http://iopscience.iop.org/0022-3727/47/15/153001/pdf/0022-3727_47_15_153001.pdf

[33] ASADINEZHAD, A., M. LEHOCKÝ, P. SÁHA a M. MOZETIČ. *Recent Progress in Surface Modification of Polyvinyl Chloride*. DOI: 10.3390/ma5122937. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/5/12/2937>

[34] BÍLEK, F., T. KRÍŽOVÁ a M. LEHOCKÝ. *Preparation of active antibacterial LDPE surface through multistep physicochemical approach: I. Allylamine grafting, attachment of antibacterial agent and antibacterial activity assessment*. : 440 - 447. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.07.027. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776511004309>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

%	Procento
° C	Stupně Celsia – jednotka teploty
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
C	Uhlík
CCD kamera	Charge-coupled device camera – kamera s vázanými náboji
CIT	Vtiskové tečení
C_j	Rychlostní koeficient
cm	Centimetr – jednotka délky
DHV	Dynamická tvrdost
E	Elektrický náboj elektronů
E	Ethylenglykol
\bar{E}_i	Průměrná energie
EIT	Vtiskový modul pružnosti
$F_o(u)$	Distribuční křivka energie elektronů (EEDF)
g	Gram – jednotka hmotnosti
g/cm^3	Jednotka hustoty
GHz	Gigahertz – jednotka frekvence
GPa	Gigapascal – jednotka tlaku
H	Vodík
HIT	Vtisková tvrdost
IR	Infračervené spektrum záření
J	Excitace daných reaktivních částic anebo atomů
J/m^2	Jednotka povrchové energie
kHz	Kiloherzt – jednotka frekvence
kJ/m^3	Jednotka vrubové pevnosti

kW	Kilowatt – jednotka výkonu
m	Hmotnost elektronů
MHz	Megahertz – jednotka frekvence
mJ/m ²	Jednotka povrchové energie
mm	Milimetr – jednotka délky
mN/m	Jednotka povrchové energie
MW	Mikrovlnné frekvence
N/mm ²	Jednotka pevnosti v tahu
nm	Nanometr – jednotka délky
Pa	Pascal – jednotka tlaku
Pa	Absorbovaná energie
PC	Polykarbonát
PC	Personal computer – osobní počítač
PE	Polyethylen
PET	Polyethylentereftalát
pH	Vodíkový exponent
pJ	pikojoule – jednotka deformační práce
PMMA	Polymethylmetakrylát
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
RF	Radiofrekvenční frekvence
s	Sekunda – jednotka času
SAN	Styrenakrylonitril
sccm	Standartní kubický centimetr

SEM	Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie
u	Energie mezi horkými elektrony
UHV	Ultravysoké vakuum
USB	Universal serial bus – univerzální sériová sběrnice (USB port)
UV	Ultrafialová část elektromagnetického spektra
UVA	Elektromagnetické záření o vlnové délce od 315 nm do 420 nm
UVB	Elektromagnetické záření o vlnové délce od 280 nm do 315 nm
UVC	Elektromagnetické záření o vlnové délce od 180 nm do 280 nm
v	Rychlost elektronů
V	Množství plazmatu
V_B	Negativní stejnosměrné předpětí
V_P	Potenciál plazmatu
W	Watt – jednotka výkonu
W	Deionizovaná voda
W/cm	Výkon UV lampy
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
γ^{AB}	Hodnota povrchové energie (mJ/m^2) – kyselé/zásadité komponenty
γ_{lv}	Mezifázová volná energie rozhraní kapalina – plyn
γ^{LW}	Hodnota povrchové energie (mJ/m^2) – celkově disperzní Lifshitz-Van der Wallsovy interakce
γ_{sl}	Mezifázová volná energie rozhraní pevná látka – kapalina
γ_{sv}	Mezifázová volná energie rozhraní pevná látka - plyn
γ^{total}	Hodnota celkové povrchové energie (mJ/m^2)
Z	Průměrná síla absorbovaná elektronem
Θ	Kontaktní úhel ($^\circ$)

μl	Mikrolitr – jednotka objemu
μm	Mikrometr – jednotka délky
$\sigma_j(u)$	Konkrétní procesní průřez

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Strukturní vzorec SAN.....	13
Obrázek 2: Vysokofrekvenční plazmový reaktor (40 kHz).....	29
Obrázek 3: Radiofrekvenční plazmový reaktor (13,56 MHz).....	30
Obrázek 4: Mikrovlnný plazmový reaktor (2,45 GHz).....	30
Obrázek 5: Youngův popis smáčení povrchu.....	32
Obrázek 6: Surface Energy Evaluation System.....	33
Obrázek 7: Přístroj NANOINDENTATION NHT ² pro měření nanotvrdosti.....	35
Obrázek 8: SEM mikroskop.....	37
Obrázek 9: Grafická závislost vtiskové tvrdosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz.....	43
Obrázek 10: Grafická závislost vtiskového modulu pružnosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz.....	43
Obrázek 11: Grafická závislost vtiskového tečení na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz.....	44
Obrázek 12: Grafická závislost deformační práce na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 40 kHz.....	44
Obrázek 13: Grafická závislost vtiskové tvrdosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz.....	45
Obrázek 14: Grafická závislost vtiskového modulu pružnosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz.....	45
Obrázek 15: Grafická závislost vtiskového tečení na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz.....	46
Obrázek 16: Grafická závislost deformační práce na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz.....	46
Obrázek 17: Grafická závislost vtiskové tvrdosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 2,45 GHz.....	47
Obrázek 18: Grafická závislost vtiskového modulu pružnosti na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 2,45 GHz.....	47
Obrázek 19: Grafická závislost vtiskového tečení na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 2,45 GHz.....	48

Obrázek 20: Grafická závislost deformační práce na době úpravy v plazmatu u vzorku upraveného v plazmovém reaktoru o frekvenci 2,45 GHz.....	48
Obrázek 21: neupravený SAN při zvětšení 30 000 ×, velikost obrázku je 10 × 8 μm	50
Obrázek 22: SAN 40 kHz, 300 s při zvětšení 30 000 ×, velikost obrázku je 10 × 8 μm.....	50
Obrázek 23: SAN 13,56 MHz, 300 s při zvětšení 30 000 ×, velikost obrázku je 10 × 8 μm.....	51
Obrázek 24: SAN 2,45 GHz, 300 s při zvětšení 30 000 ×, velikost obrázku je 10 × 8 μm.....	51

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Přísady receptu pro výrobu SAN</i>	14
<i>Tabulka 2: Porovnání vlastností SAN vyrobeného popsáním postupem od vlastností komerčního SAN [6]</i>	15
<i>Tabulka 3: Přehled fyzikálních vlastností a chemické odolnosti SAN [4].</i>	16
<i>Tabulka 4: Hodnoty kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky (deionizovaná voda – W, ethylenglykol – E)</i>	40
<i>Tabulka 5: Hodnoty povrchové energie:</i>	41
<i>Tabulka 6: Výsledná data – XPS rentgenové fotoelektronové spektroskopie</i>	52