Vliv mikrovlnného plazmatu vzduchu na smáčivost povrchů syntetických polymerů

Bc. Ivana Kupská

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. Ivana KUPSKÁOsobní číslo:T080326Studijní program:N 2808 Chemie a fStudijní obor:Materiálové inžem

Bc. Ivana KUPSKA T080326 N 2808 Chemie a technologie materiálů Materiálové inženγ́rství

Téma práce:

Vliv mikrovlnného plazmatu vzduchu na smáčivost povrchů syntetických polymerů

Zásady pro vypracování:

- Zpracujte literární rešerši na téma vlivu oxidačního plazmatu vzduchu na smáčivost, degradaci a změnu chemického složení povrchů vybraných typů syntetických polymerů (např. PE, PP, PS, PVC a pod.). Popište také základní charakteristiky plasmy, typy plasmových výbojů apod.
- Zpracujte seznam a popis použitých metod a postupů měření. Kontaktní úhly smáčení naměřte jednak metodou sedící kapky (statický kontaktní úhel smáčení), tak také Wilhelmiho metodou (dynamický kontaktní úhel smáčení) při pokojové teplotě cca 23 deg.C.
- Naměřené údaje zpracujte ve formě tabulek a grafů, v obou případech vypočtěte chyby měření. Každé měření opakujte 5 krát.
- Z vybraných vzorků naměřte FTIR spektra ATR metodou pro charakterizaci chemických změn v důsledku opracování. Výsledky zpracujte ve formě grafu a tabulky.
- 5. Zpracujte závěry měření.
- 6. Citujte veškerou použitou literaturu, včetně webovských stránek a patentů.
- 7. Grafickou úpravu textu provedte ve smyslu platného předpisu UTB ve Zlíně.
- 8. Zpracujte seznam zkratek, symbolů, tabulek a grafů.

Rozsah diplomové práce: Rozsah příloh: Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- 1. S. Maiti: Analysis and Characterization of Polymers. Anusandhan Prakashan, Midnapore, (2003).
- 2. P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan: Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker, New York, Basel (1997). ISBN 0-8247-9397-8.
- J. Pouchlý: Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav. VŠCHT Praha, Praha. Učební texty pro VŠ, (2001). ISBN 80-7080-422-X.
- P.W. Atkins: Fyzikálná chémia. Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo (1998). Slovenská technická univerzita v Bratislave, Bratislava (1999). ISBN 0-19-850101-3.
- L. Lapčík, M. Raab: Nauka o materiálech II. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín (2004). Učební texty pro VŠ. ISBN 80-7318-229-7.

Vedoucí diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: 15. Termín odevzdání diplomové práce: 19.

prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D. Ústav fyziky a mater. inženýrství 15. února 2010 19. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc. děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D. ředitel ústavu

P R O H L Á Š E N Í

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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ 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.

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 nevýdělečně 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.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. Tato diplomová práce byla vypracována na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za pomoci finančního zabezpečení této instituce. Je proto jejím majetkem a jakékoliv údaje v této diplomové práci obsažené mohou být využity literárně, technicky a technologicky jen po společném souhlasu autora Bc. Ivany Kupské a vedoucího diplomové práce prof. Ing. Lubomíra Lapčíka, Ph.D., čímž se naplní podmínky zákonné normy.

Ve Zlíně 10. května 2010

.....

Podpis diplomanta

ABSTRAKT

Diplomová práce byla zaměřena na studium vlivu mikrovlnného plazmatu vzduchu na smáčivost povrchu syntetických polymerů. V úvodu teoretické části byla detailně popsána plazma z historického hlediska, její současná podoba a definice. Zmíněny byly také praktické příklady, kde všude se s tímto čtvrtým skupenstvím hmoty lze setkat v praktickém životě. Rozebrány byly základní parametry k popisu plazmatu, mezi které patří stupeň ionizace, teplota elektronů, Debeyova stínící délka, i samotná plazmová frekvence. Pro důkladné porozumění plazmatu, byly popsány různé druhy plazmatických výbojů z hlediska stejnosměrného a střídavého proudu. Také byla věnována pozornost změně v morfologii resp. chemické modifikaci povrchu tuhé látky v důsledku působení plazmatu. Experimentální metody pro vyhodnocení upravených materiálů plazmatickým výbojem jako jsou např.: FTIR, NMR, XPS, SEM, jsou také zahrnuty a popsány v teoretické části. V praktické části byla sledována změna smáčivosti tuhého povrchu polymerů (PE, PP, PS) s vlivem délky plazmovacího cyklu. Pro vyhodnocení smáčivosti byl měřen kontaktní úhel, který byl sledován jak statickou metodou – měřením sedící kapky, tak také dynamickou metodou – Wilhelmyho metodou, která je založená na vyvažování destičky. Na závěr byly měřeny FTIR spektra ATR metodou pro charakterizaci chemických změn v důsledku opracování plazmatem.

Klíčová slova: Plazma, druhy výbojů v plazmatu, modifikace povrchu, spektrální metody, kontaktní úhel smáčení, See Systém, Wilhelmyho metoda, FTIR spektroskopie.

ABSTRACT

The MSc. thesis presented was focused on study of the effect of microwave air plasma on wettability of synthetic polymer surfaces. In the introduction of the theoretical part a detail description of plasmas from historical point of view was presented, it's up to date state of the art and definitions. There were also given practical examples, where one can meet this fourth state of the matter in practical life. There were discussed basic parameters used for description of plasma, mainly degree of ionization, electron temperature, Debye length and plasma frequency. For in detail understanding of plasma, there were described various plasma discharge sources both direct current as well as AC. There was focused our attention also on morphology, resp. chemical modification of solid surfaces by plasma treatment. For evaluation and characterization the following experimental methods were employed: FTIR, NMR, XPS, SEM which are in detail described in theoretical part. In the practical part there was followed wettability of solid polymer surfaces (PE, PP, PS) as a function of treatment time. For evaluation of wettability the equilibrium contact angle of wetting as well as dynamic contact angle of wetting were determined by means of sessile drop and Wilhelmy plate techniques. Finally the FTIR ATR spectra were recorder for evaluation of chemical changes induced by plasma treatment.

Keywords: Plasma, types of discharge plasmas, surface modification, spectroscopic methods, contact angle of wetting, See System, Wilhelmy method, FTIR spectroscopy Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi, Ph.D. z Ústavu fyziky a materiálového inženýrství za rady a odbornou pomoc v průběhu psaní této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Petru Smolkovi, Ph.D. také z Ústavu fyziky a materiálového inženýrství za odborné a cenné rady při experimentech. V neposlední řadě děkuji svým rodičům za projevovanou podporu při psaní diplomové práce a i po celou dobu studia.

Motto

"Cílem vědy není otvírat dveře nekonečné moudrosti,

nýbrž vytknout meze nekonečnému omylu."

(Bertolt Brecht * 1898 - † 1956)

OBSAH

U	(VOD	12
L	TEORETICKÁ ČÁST	13
1	CHARAKTER PLAZMATU	14
	1.1 HISTORIE PLAZMATU	14
	1.2 POJEM PLAZMA	14
	1.3 Výskyt plazmatu v přírodě	
	1.4 PARAMETRY K POPISU PLAZMATU	17
	1.4.1 Stupeň ionizace	17
	1.4.2 Teplota elektronů	18
	1.4.3 Debyeova stínící délka	19
	1.4.4 Plazmová frekvence	21
2	ROZDELENI PLAZMATU PODLE DRUHU VYBOJU	23
	2.1 VÝBOJE PŘI STEJNOSMĚRNÉM PROUDU	24
	2.1.1 Koronový výboj	
	2.1.2 Obloukovy vyboj	
	2.1.5 Doutnavý výboj	20
	2.2. VÝBOJE PŘI STŘÍDAVÉM PROUDU	28
	2.2 Radiofrekvenční výboje (RF)	29
	2.2.2 Mikrovlnné výboje (MW)	
	2.2.3 Dielektrické bariérové výboje (DBD)	31
3	ROZDĚLENÍ PLAZMATU PODLE TEPLOTY ČÁSTIC	34
		~ ~ ~
	3.1 IZOTERMNI PLAZMA	34
	3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA	34
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 	34 34 35
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 	34 34 35 35
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 	34 34 35 35 36
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA 	34 34 35 35 36
4 5	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA MATERIÁL 	34 34 35 36 37
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA MATERIÁL 5.1 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ 	34 35 35 36 37 37
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA MATERIÁL 5.1 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ 5.1.1 Hydrofobní a hydrofilní chování kapaliny 	34 35 36 36 37 37 38
4	 3.1 IZOTERMNÍ PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA MATERIÁL 5.1 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ 5.1.1 Hydrofobní a hydrofilní chování kapaliny 5.1.2 Statický kontaktní úhel smáčení metodou sedící kapky 	34 35 36 37 37 37 38 40
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA MATERIÁL 5.1 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ 5.1.1 Hydrofobní a hydrofilní chování kapaliny 5.1.2 Statický kontaktní úhel smáčení metodou sedící kapky 5.1.3 Dynamický kontaktní úhel smáčení Wilhelmyho metodou 	34 35 35 36 37 37 38 40 40
4	 3.1 IZOTERMNÍ PLAZMA	34 35 35 36 37 37 37 37 38 40 40 40
4	 3.1 IZOTERMNÍ PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA MATERIÁL 5.1 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ 5.1.1 Hydrofobní a hydrofilní chování kapaliny 5.1.2 Statický kontaktní úhel smáčení metodou sedící kapky 5.1.3 Dynamický kontaktní úhel smáčení Wilhelmyho metodou 5.2 SPEKTRÁLNÍ METODY 5.2.1 UV-Vis 	34 35 35 36 37 37 37 38 40 40 42 42
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA MATERIÁL 5.1 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ 5.1.1 Hydrofobní a hydrofilní chování kapaliny 5.1.2 Statický kontaktní úhel smáčení metodou sedící kapky 5.1.3 Dynamický kontaktní úhel smáčení Wilhelmyho metodou 5.2 SPEKTRÁLNÍ METODY 5.2.1 UV-Vis 5.2.2 FTIR s ATR 5.2 NMR 	34 35 35 36 36 37 37 37 38 40 40 42 42 42 42
4	 3.1 IZOTERMNÍ PLAZMA	34 35 35 36 37 37 37 37 37 37 38 40 40 42 42 42 44 46 47
4	 3.1 IZOTERMNÍ PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA 3.2 NEIZOTERMNÍ PLAZMA CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM 4.1 MORFOLOGICKÁ MODIFIKACE POVRCHU 4.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE POVRCHU EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA MATERIÁL 5.1 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ 5.1.1 Hydrofobní a hydrofilní chování kapaliny 5.1.2 Statický kontaktní úhel smáčení metodou sedící kapky 5.1.3 Dynamický kontaktní úhel smáčení Wilhelmyho metodou 5.2 SPEKTRÁLNÍ METODY 5.2.1 UV-Vis 5.2.2 FTIR s ATR 5.2.3 NMR 5.2.4 EPR 5.2.5 XPS 	34 35 35 36 37 37 37 38 40 40 42 42 42 42 42 42 42 42 42 42 42 42
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA	34 34 35 35 36 37 37 37 37 37 37 38 40 40 42 42 42 42 42 44 48 49
4	 3.1 IZOTERMNI PLAZMA	34 34 35 35 36 37 37 37 38 40 40 40 42 42 42 42 42 42 42 42 42 42 42 42 42 42 44 46 49 49

П	II PRAKTICKÁ ČÁST				
6	PO	DMÍNKY EXPERIMENTU	52		
	6.1	Použité chemikálie			
	6.2	Příprava substrátů	52		
	6.2	.1 Lisování polymerů	52		
	6.2	.2 Plazmování polymerů	53		
	6.3	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A MĚŘÍCÍ TECHNIKA	53		
	6.4	Fyzikálně – chemické vlastnosti připravených polymerů	56		
	6.4	.1 Polyetylen (PE)	56		
	6.4	.2 Polypropylen (PP)	56		
_	6.4	.3 Polystyren (PS)	57		
7	PO	STUP MERENI	58		
	7.1	MĚŘENÍ STATICKÝCH ÚHLŮ SMÁČENÍ - METODOU SEDÍCÍ KAPKY			
	7.2	Měření dynamických úhlů smáčení - Wilhelmyho metodou	59		
	7.3	MĚŘENÍ FTIR SPEKTER POMOCÍ ATR KRYSTALU	60		
8	VY	HODNOCENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ	61		
	8.1	Výsledky měření ze See Systému pro měření statických			
		KONTAKTNÍCH ÚHLŮ SMÁČENÍ - METODOU SEDÍCÍ KAPKY	61		
	8.2	Výsledky měření z Wilhelmyho metody pro měření dynamických kontaktních úhlů smáčení – (KRŰSS)	64		
	8.3	FTIR SPEKTRA			
Z	ÁVĚR				
S	EZNAN	M POUŽITÉ LITERATURY			
S	EZNAN	A POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK			
SI	EZNAN	И OBRÁZKŮ	78		
SI	SEZIVANI ODRAZINU				
SI	EZNAN	M ROVNIC	R 1		
CI CI	SEZNAM CDAEŮ				
CI CI	σελιγι υκάρυ Seλιαμ στά οι				
01		11 I NILUII			

ÚVOD

Plazma je představitel nejrozšířenější formy materiální hmoty ve vesmíru. Můžeme ho nalézt v nitru hvězd, ohonech komet a dalších kosmických objektech. Na Zemi se s plazmatem setkáváme docela běžně v podobě blesku při bouřkách, ale také při polární záři. Dá se říct, že většina světla kolem nás je tvořena z plazmatu. Denní světlo pocházející od Slunce je tvořeno plazmatem, tak i hvězdy, které září na noční obloze. Obloukové lampy, které osvětlují ulice i běžné zářivky primárně pocházejí z plazmatu. Stav plazmatu se dá najít "na každém kroku života", především pro svou velkou rozmanitost forem a velmi rozsáhlé možnosti využití v praxi v různých oborech.

Fyzika plazmatu je jen část fyziky, která zkoumá procesy řídící chování plazmatu a jejich základní zákonitosti. Plazmochemie je chemické odvětví, které se zabývá zkoumáním chemických reakcí, které se dějí v přítomnosti plazmatu. Plazmochemie se zabývá reakcemi, kterých se účastní pouze plazma, nebo reakcemi, kdy složka plazmatu nějakým způsobem vstupuje do interakce s povrchem pevných látek.

Pro technické využití má větší význam nerovnovážná, tedy nízkoteplotní plazma, protože se může samostatně kontrolovat teplota iontů, neutrálních částic a elektronů. Plazmové technologie jsou v dnešní době velmi žádané, protože velmi ovlivňují kvalitu a vlastnosti výrobků a také výrobních procesů. Využití plazmových technologií je velmi široké, především se objevuje v automobilovém průmyslu, leteckém průmyslu, textilním průmyslu, strojírenském průmyslu. Dále se může objevit v elektronice, zdravotnictví, archeologii a v optice. Asi největší pozornost je věnována úpravě povrchů materiálů různými typy plazmových výbojů, které mají pak specifické vlastnosti. Modifikace fyzikálních a chemických vlastností povrchu ovlivňuje zabudování funkčních skupin do povrchu, řízení smáčivosti, adheze a drsnosti. Při výrobě čipů v elektronice se používá proces nazvaný leptání, který je založený na odstraňování materiálu z povrchu. V lékařství se plazma především využívá pro sterilizační účely, nebo pro spalování nebezpečného zdravotnického odpadu v plazmových pecích. Plazma se dá také použít k sváření či řezání kovových materiálů.

V průmyslu je účelem ošetření povrchu plazmatem, který je založený na polymeru, zvýšit smáčivost jejich povrchu. Při nízkém povrchovém napětí polymerních materiálů se často vyskytuje nedostatečná adheze barev, či potahů. Pro získání optimální přilnavosti je tedy nutné zvýšit povrchové napětí materiálu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTER PLAZMATU

1.1 Historie plazmatu

Již v 18. století začíná historie plazmatu, v roce 1770 profesor Georg Christoph Lichtenber na univerzitě v Göttingenu poprvé vytvořil a zdokumentoval povrchové výboje mezi hrotovou elektrodou a kovovou deskou s izolační mezivrstvou. Tyto pokusy ale ještě nedokázaly vysvětlit původ tohoto jevu. Jako první, kdo vyslovil hypotézu o čtvrtém skupenství hmoty, byl londýnský fyzik Michael Faradaye. Hypotézu potvrdil v roce 1879 Sir William Crookes ve výbojových trubicích a definoval čtvrtý stav hmoty jako "zářící hmotu". Americký chemik Irving Langmuir nazval toto skupenství (směs elektronů a iontů) jako plazma [1].

Využití plazmatu je staré jak lidstvo samo, plazma nacházíme totiž v každém plameni. Ale k systematickému fyzikálnímu výzkumu vlastností plazmatu se přistoupilo teprve v tomto století [2].

1.2 Pojem PLAZMA

Slovo plazma pochází z řečtiny a znamená "formu" nebo "tvar" ale také něco "formované". Plazmatem se obvykle označuje čtvrté skupenství hmoty. Pokud zahříváme pevnou látku, dojde nejdříve k jejímu roztavení na kapalinu a při ještě vyšších teplotách se kapalina přemění na plyn. Pokud budeme plynu dodávat další energii, stane se elektricky vodivým, přestože jako celek bude stále neutrální. K tomuto stavu dojde proto, že elektrony získají dostatek energie pro odtržení od atomu nebo molekuly plynu. Plazma je tedy směsí převážně kladně nabitých iontů, elektronů a neutrálních částic vykazující kolektivní chování. Pod pojmem kolektivní chování rozumíme pohyby, které nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale rovněž na stavu plazmatu ve vzdálených oblastech [1].

Plazma je tedy kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, které vykazuje kolektivní chování. Mluvíme-li o kvazineutralitě, tak se jedná o přibližnou rovnost koncentrací kladně nabitých iontů a záporně nabitých elektronů v oblastech plazmatu, kde všechny tři lineární rozměry jsou podstatně větší než Debyeova délka. Díky přítomnosti volných nabitých částic se v objemu plazmatu vytváří prostorový náboj a elektrostatické pole, které zpětně silově působí na nabité částice. Výsledkem je kompenzace fluktuací hustoty náboje a plazma se ve větším měřítku jeví jako elektricky neutrální [3], [4].



Obrázek 1 – Čtyři skupenství hmoty [5].

Při ohřívání vzniká plazma z pevné látky způsobem naznačeným v obrázku 2. Kapalina i plyn, vzniká skokem, kdežto plazma vzniká postupným ohříváním plynu v závislosti na stupni ionizace [6].



Obrázek 2 - Závislost skupenství na množství dodané energie [6].

Plazma je tedy možné vytvořit z plynného prostředí zahříváním, elektrickým polem nebo elektromagnetickými vlnami. Ve všech těchto případech je výsledkem rychlejší pohyb částic plynu – atomů a molekul, u kterých se zároveň zvyšuje jejich vnitřní rotační a vibrační energie. Kvůli narůstajícím srážkám mezi těmito částicemi dochází k disociaci molekul a ionizaci atomů, tedy ke vzniku volných nosičů náboje, což jsou lehké elektrony a těžší ionty [1].



Obrázek 3 – Různé typy plazmatu podle koncentrace a teploty elektronů [1].

1.3 Výskyt plazmatu v přírodě

Často se říká, že 99 % hmoty ve vesmíru je v plazmatickém stavu, to znamená v podobě elektricky vodivého plynu s atomy disociovanými na kladné ionty a záporné elektrony. Tento odhad asi není příliš přesný, ale je jistě přiměřený se zřetelem na skutečnost, že nitra i atmosféry hvězd, většina mezihvězdného vodíku a plynné mlhoviny jsou plazma [3].

Nejbližší útvar, který podle vyzařovaného světla a tepla je naše Slunce, které je ve stavu plazmatu. Je vzdáleno od Země 150 miliónů kilometrů a je zdrojem téměř všech informací. Přímým měřením a pozorováním můžeme získat informace o záření, které slunce vysílá [2].

Důležitým příkladem je prachové plazma, což je takové plazmatické prostředí, kde se kromě ionizovaného plynu vyskytují i prachová zrna (pevná tělesa s rozměry menšími než desetina milimetru a s hmotností nepřekračující několik mikrogramů). Složení prachu záleží na jeho původu, nejčastěji se vyskytuje olivín, pyroxen, hydratované silikáty, sulfidy a karbidy železa, sklo a amorfní uhlík. Uvnitř hvězd se nachází extrémně husté plazma, jehož koncentrace a rovněž teplota ve hvězdné koroně klesá. Naproti tomu je pořád dost horké, aby mohlo vytvořit takzvaný "hvězdný vítr" [7].

1.4 Parametry k popisu plazmatu

Kritéria pro plazma vychází z parametrů, které jsou uvedeny v následujících kapitolách. Na začátek jsem chtěla zdůraznit 3 základní podmínky, které jsou velmi důležité pro charakterizaci plazmatu:

- 1. podmínka: $\lambda_D \ll L$,

ionizovaný plyn může být nazýván plazmatem tehdy, pokud je hustota nábojů tak vysoká, že Debyeova délka λ_D je mnohem menší než rozměry výboje *L*.

- 2. podmínka: N_D >>> 1,
 počet částic v Debyeově sféře tzv. plazmatický parametr N_D musí splňovat, že je mnohem větší než 1.
- **3.** podmínka: $\omega \tau > 1$,

součin frekvence typických oscilací plazmatu ω a střední doby mezi srážkami τ musí být větší než 1 [3], [8].

1.4.1 Stupeň ionizace

Stupeň ionizace plazmatu je jedním z nejdůležitějších parametrů, který určuje chování plazmatu. Takže, pod pojmem stupeň ionizace si představíme poměr počtu ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic [4]. Závisí především na teplotě a můžeme ho odhadnout ze Sahovy rovnice:

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2.4 * 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/kT}$$
(1)

Kde n_i a n_n jsou hustoty (počet částic v m³) ionizovaných a neutrálních atomů, T je teplota plynu v Kelvinech, k je Boltzmannova konstanta a U_i je ionizační energie plynu.

Ionizační energie plynu je počet joulů potřebný na odtržení vnějšího elektronu od atomu. Zvyšujeme-li teplotu, stupeň ionizace zůstává nízký, dokud se U_i nestane pouze nevelkým násobkem kT. Potom n_i/n_n příkře stoupá a plyn je v plazmatickém stavu. Dalším vzrůstem teploty se n_n stává menším, než n_i a plazma se konečně stává plně ionizovaným. Sahova rovnice je použitelná pro plyny a je bezrozměrná [3].

Rozlišujeme slabě ionizované plazma a silně ionizované plazma. V slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Naproti tomu v silně ionizovaném plazmatu převládá koncentrace nabitých částic [4].

1.4.2 Teplota elektronů

V plynu v tepelné rovnováze se vyskytují částice všech rychlostí a nejpravděpodobnější rozdělení těchto rychlostí je známo jako Maxwellovo rozdělení. Jednosměrné Maxwellovo rozdělení se dá vyjádřit:

$$f(u) = A \exp\left(-\frac{1}{2}mu^2/kT\right)$$
(2)

Kde f je počet částic v m³ s rychlostí mezi u a u+du, $\frac{1}{2}mu^2$ je kinetická energie. V jednosměrném systému je střední kinetická energie E_{st} popsána vztahem (3) a v třírozměrném systému je popsána vztahem (4).

$$E_{st} = \frac{1}{2}kT \tag{3}$$

$$E_{st} = \frac{3}{2}kT \tag{4}$$

Mezi *T* a E_{st} je velmi úzký vztah, ve fyzice plazmatu se udává teplota v jednotkách energie. Abychom se vyhnuli nejistotě o počtu dimenzí, neužívá se k udání teploty E_{st} , ale energie odpovídající E = kT. Pro $kT = 1 \ eV = 1.6 * 10^{-19} J$ odvodíme:

$$T = \frac{1.6*10^{-19}}{1.38*10^{-23}} = 11600 \, K \tag{5}$$

Takže platí pak převodní faktor 1 eV = 11600 K [3].

1.4.3 Debyeova stínící délka

V plazmatu musí být hustota elektricky nabitých částic dostatečně vysoká, aby elektromagnetické interakce převládaly nad srážkami mezi neutrálními atomy a molekulami. Potom je ionizovaný plyn schopen odstínit vnější elektrická pole tak, že sám vytvoří určité prostorové náboje. Ty se brání změnám, které je vyvolaly, působí proti nim a ustavují novou rovnováhu. Kolem cizího elektrického náboje, který je do plazmatu vložen a nějakým vnějším zdrojem udržován, vznikne stínicí prostorový náboj z nabitých částic opačného znaménka [9].



Obrázek 4 – Stínící vrstva kolem nábojů vložených do plazmatu [9].

Tloušťka této vrstvy je tím větší, čím vyšší je teplota nabitých částic, tedy kinetická energie, a tím menší, čím větší je jejich hustota. Kinetická energie nabitých částic způsobuje, že odstínění není dokonalé, a vně prostorového náboje není elektrické pole nulové, nýbrž se vzdáleností klesá k nule, jak je vidět na následujícím obrázku 5. Částice na okraji stínicí vrstvy mají totiž kinetickou energii dostatečnou k tomu, aby unikly z potenciálové jámy elektrostatických sil. Vyšší teplota nabitých částic, resp. kinetická energie, tedy vede k většímu "rozmazání" okraje stínicí vrstvy a zvětšení její šířky. Jejich vyšší koncentrace naopak vede ke zvětšení elektrostatických sil a k "zaostření" okraje prostorového náboje. Potíže s tímto "rozmazáním" vedly k zavedení veličiny zvané Debyeova délka, která je mírou stínicí schopnosti plazmatu. Závislost elektrického potenciálu φ na vzdálenosti *x* má exponenciální průběh. Debyeova délka λ_D je definována jako vzdálenost, ve které klesne elektrický potenciál ze své původní hodnoty φ_o na φ_o/e [9].



Obrázek 5 – Průběh potenciálu ve stínící vrstvě plazmatu [9].

Obecný vztah pro výpočet Debyeovy délky je:

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n e^2}\right)^{1/2} \tag{6}$$

Kde *n* je hustota nabitých částic, *e* je náboj elektronu a ε_{θ} je permitivita vakua. Když začne vzrůstat hustota nabitých částic tak se Debyeova délka zmenšuje, neboť v každé vrstvičce plazmatu je více elektronů. Ale když začne vzrůstat teplota tak Debyeova délka také vzrůstá. Ionizovaný plyn je tehdy plazmatem, jestliže hustota náboje je natolik vysoká, že λ_D je mnohem menší než velikost systému *L* [3].



Obrázek 6 – Typické oblasti pro některé typy plazmatu [9].

1.4.4 Plazmová frekvence

Když dojde k poruše plazmatu, vzniknou tlumené harmonické kmity jako časový vývoj koncentrace elektronů. Tlumené kmity mají kruhovou frekvenci ω_p , která se nazývá plazmová frekvence a dá se odvodit z následující rovnice:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_-}{\varepsilon_0 m_-}} \tag{7}$$

Kde *e* je elementární náboj elektronu, *n*_ je koncentrace nosičů náboje, ε_{θ} je permitivita vakua a *m*_ je hmotnost elektronu [4].

Typické oscilace plazmatu vznikají následujícím způsobem: Jsou-li elektrony v plazmatu posunuty proti homogennímu iontovému pozadí, vytvoří se elektrické pole takového směru, aby obnovilo neutralitu plazmatu přitažením elektronů do jejich původní polohy. Elektrony však v důsledku své setrvačnosti přeběhnou a oscilují kolem rovnovážné polohy s charakteristickou frekvencí známou pod názvem plazmová frekvence. Tato oscilace je tak rychlá, že masívní ionty nemají čas reagovat na oscilující pole a můžeme je považovat za pevné. Střední doba mezi srážkami je v následující rovnici:

$$\tau = (n_n \sigma \nu)^{-1} = (n_n \sigma)^{-1} = \sqrt{\frac{m_e}{kT_e}}$$
(8)

Přičemž n_n je koncentrace neutrálních atomů, σ je účinný srážkový průřez a v je rychlost elektronů vyjádřená Maxwellovým rozdělením [8].

2 ROZDĚLENÍ PLAZMATU PODLE DRUHŮ VÝBOJŮ

Elektrický proud v plynu se nazývá výboj. Plyn je při normální teplotě tvořen neutrálními atomy nebo molekulami a z hlediska elektrické vodivosti je velmi dobrý izolátor. Pro umožnění průchodu proudu ve vnějším elektrickém poli je třeba ionizační činidlo. Může jím být ultrafialové, rentgenové, gama nebo kosmické záření, vysoká teplota, silné elektrické pole nebo částice s vysokou energií. Současně s ionizací probíhá v plynu i opačný děj, zvaný rekombinace. Nesouhlasně nabité částice se přitahují a vytvářejí opět neutrální molekuly. Pokud převyšuje ionizace rekombinaci, zvyšuje se počet ionizovaných molekul a tedy i vodivost. Pokud je tomu opačně, tak se vodivost zmenšuje [10], [11].

Výboje můžeme rozdělit na nesamostatné a samostatné výboje. Vedení elektrického proudu plynem, které probíhá při neustálém působení vnějšího ionizačního činitele, se nazývá nesamostatný výboj. Přestane-li ionizátor působit, převládne rekombinace nad ionizací a výboj ustává. Proud při nesamostatném vedení je malý do 10⁻¹⁶ A. Vedení elektrického proudu plyny bez působení cizího ionizačního činidla se nazývá samostatný výboj v plynech. Při malých proudech (do 10⁻² A) jde o doutnavý výboj, při velkých proudech o výboj obloukový. Intenzivní krátkodobý výboj se označuje jako výboj jiskrový. V případě samostatného výboje, probíhá ionizace nárazem. Ionty nebo elektrony urychlené elektrickým polem narážejí na dosud neutrální molekuly (atomy), ty jsou rozděleny na nabité částice a počíná lavinová ionizace [11], [12].



Obrázek 7 – Lavinová ionizace [11].

2.1 Výboje při stejnosměrném proudu

Aby bylo dosaženo stejnosměrného proudu v laboratoři, je nutné vakuum, které se získá pomocí zatavené trubice. V této trubici je hustota plynu významně řádově zmenšena. Tato trubka obsahuje anodu a katodu, které jsou napojeny na baterii a ovládané vypínačem. Anoda je připojena ke kladné svorce na baterii, zatímco katoda na záporné. Když je vypínač zapnutý, tak se uvnitř trubky vyskytuje elektrický výboj, kde se transformuje plyn (nízké vodivosti) do plazmatického stavu (dobré vodivosti). Výsledkem stejnosměrného výboje jsou proudy, které vedou k trvalému plazmatickému stavu. Chování plazmy uvnitř je určené hodnotami proudu a rozdílu potenciálů (elektrického napětí) mezi anodou a katodou. Na obrázku 8 je znázorněna Volt-Ampérová charakteristika, která uvádí zřetelné elektrické výboje [13].



Obrázek 8 – Volt-Ampérová charakteristika stejnosměrných výbojů [13].

Obrázek 8 popisuje závislost elektrického napětí na proudu. První fáze je nazvaná jako **koronový výboj**, který se vyznačuje velmi nízkými proudy a vysokým napětím. Druhá fáze se nazývá **doutnavý výboj**, který se vyskytuje také v nízkých proudech (méně než 1 A) a ve vysokých napětích (několik set V). Přechod mezi koronovým a doutnavým výbojem je označen bodem, pod názvem zlomové napětí. Poslední fáze ve V-A charakteristice je **obloukový výboj**, který je získán vysokým proudem (mezi 1 a100 000 A) a nízkým napětím [13].

2.1.1 Koronový výboj

Koronový výboj se vytváří v silném a silně nehomogenním elektrickém poli, hoří v okolí hrotů a vodičů vysokého napětí. Ionizační procesy probíhají v malém objemu (tzv. koronálním objemu). Když se pohybuje ve větší vzdálenosti od centra korony, tak se projevuje pouze prskání a syčení. Proudy vedou kladné i záporné ionty a korona může být anodová nebo katodová. Koronový výboj se vytváří při stejnosměrném napětí na elektrodách, ale může hořet i při vysokofrekvenčním výboji. Při koroně dochází k rozkladu plynů a generaci ozónu. Výboj vzniká na povrchu elektrod, kde je přivedeno vysoké napětí. Elektrody a ionty urychlené polem dopadají na povrch a způsobí rozpad řady kovalentních vazeb v řetězci. Koronové výboje se používá k ovlivnění plazmochemických reakcí, rozkladu SO₂ a SO₃, bifenylů a k čištění vody [10], [14].

2.1.2 Obloukový výboj

Obloukový výboj se liší od doutnavého výboje vysokou proudovou hustotou, nižším provozním napětím (desítky voltů) a rozžhavenou katodou, kdy dochází k termoemisi elektronů. Oblouk vznikne po krátkém dotyku obou elektrod, při němž se jejich konce rozžhaví a poté mírně od sebe oddálí. Mezi oběma elektrodami se vytvoří vysoké teploty (cca 5000°C) a vznikne vrstva silně ionizovaného vzduchu, jak je znázorněné na obrázku 9.



Obrázek 9 – Vznik ionizovaného vzduchu mezi elektrodami [11].

Všechny elementární procesy probíhají intenzivněji při podstatně vyšších energiích než u doutnavého výboje. Elektricky nabité částice, které se pohybují velmi rychle a to vlivem vysoké teploty, jsou ještě dále urychlovány elektrickým polem a svoji energii přenášejí při srážkách i na neutrální molekuly. Rozžhavená katodová skvrna nemá stálou polohu a putuje po povrchu katody. Anodový kráter je silným zdrojem emitujících iontů a z tohoto důvodu při výboji anoda ubývá. Oblouk má zajímavou vlastnost, že při rostoucím proudu roste teplota a klesá odpor v důsledku vyšší vodivosti plazmatu, jak je znázorněno na V-A charakteristice na obrázku 10, kde má klesající průběh.



Obrázek 10 – V-A charakteristika obloukového výboje [10].

Do obvodu oblouku se zařazuje vnější stabilizační proměnný odpor. Dolní z průsečíků přímky určené zatěžovacím odporem a voltampérovou křivkou oblouku je stabilní, je pracovním bodem a druhý je nestabilní. Technické využití obloukového výboje má své uplatnění jako například: Oblouková lampa, oblouková pec, vysokotlaké výbojky a obloukové svařování [10], [11].

2.1.3 Doutnavý výboj

Doutnavé výboje jsou výboje ve zředěných plynech a většinou se realizují při nízkých tlacích cca 10 Pa. Ionty mají mnohem větší volnou dráhu a tím získávají větší kinetickou energii potřebnou k ionizaci nárazem. Doutnavý výboj můžeme sledovat ve skleněné trubici, která má délku kolem jednoho metru. Zápalné napětí má hodnotu několika stovek voltů. Na obrázku 11, budou popsány součásti doutnavého výboje a průběh potencionálu.



Obrázek 11 – Hlavní části doutnavého výboje a průběh potenciálu [10].

I. fáze - je katodový temný prostor, kde se jedná o oblast urychlení elektronů směrem k anodě a iontů ke katodě.

II. fáze - je katodové záporné světlo, a jedná se o prostor, kde dochází k ionizaci a záření iontů.

III. fáze - je Crookesův tmavý katodový prostor, zde dochází k urychlení elektronů.

IV. fáze - je prostor doutnavého katodového světla, zde elektrony ztrácí část své energie ionizačními a excitačními srážkami.

V. fáze - je Faradayův temný prostor, v této oblasti se rekombinují elektrony a ionty.

VI. fáze - je kladný světelný sloupec, v tomto prostoru svítí převážně neutrální molekuly a atomy. Nabité částice unikají ke stěně, kde rekombinují (ambipolární difúze).

VII. fáze - je anodové doutnavé světlo.

Z průběhu potenciálu, se může snadno odvodit chování kladných a záporných nositelů náboje ve vývojové dráze. Ve fázi V. a VI. je mírné stoupání potencionálu, kde vzrůstá kinetická energie elektronů v prostoru natolik, že nárazovou ionizací vznikají kladné ionty a záření kladného sloupce anodového. Bývá to nejdelší část zářícího prostoru v trubici, která má charakteristickou barvu plynu. V kladném sloupci anodovém je plazma. Pro světelné efekty se využívá katodový sloupec, který obvykle vyplňuje prostor celé trubice. U zářivek se využívá ambipolární difúze k fluorescenci na vnitřním povlaku trubice. Doutnavý výboj se může realizovat ve dvou režimech a to buď při normálním výboji, nebo při anomálním výboji. Při normální výboji je proudová hustota nízká a nezávislá na proudu. Při růstu proudu se plocha využité katody rozšiřuje. Při anomálním výboji roste proudová hustota s proudem a dochází k zahřátí katody. Doutnavý výboj se vyznačuje výraznou nerovnováhou, kdy teplota elektronů dosahuje 1,5-7 eV což je 15 000-80 000 K (teplota iontů a neutrálů je pokojová teplota 300 K) [10], [11].

2.1.4 Jiskrový výboj

Jiskra s porovnáním s doutnavým výbojem přenáší velký proud (kA-MA) s menším průřezem asi mm² a dále se od oblouku liší krátkým časem trvání 10⁻⁷-10⁻³ s. Jiskrové výboje se projevují v umělých formách, jako jiskry praskající při manipulaci s umělými tkaninami až po silné zdroje rentgenového záření. V přirozených formách se projevují jako například koróna, blesk, sluneční erupce. Jiskru formulují dynamické, rychlé, intenzivní a nestacionární energetické přeměny, které doprovázejí intenzivní světelné a akustické projevy. Výboj většinou probíhá při atmosférické tlaku při překročení dielektrické pevnosti daného plynu (tj. intenzity elektrického pole, která působí na jiskrový výboj), ale dá se i realizovat ve vakuu a při vysokých tlacích. Vývoj jiskry lze rozdělit do několika významných fází: lavina, strimer, zpětná vlna, jiskrový kanál a rozpad. Průboj při atmosférickém tlaku vyžaduje elektrické pole o intenzitě alespoň 10⁶ V/m. Jiskrový výboj se dá použít při jiskrovém obrábění kovů, k elektrickému zapalování pro fotografické účely [10].

2.2 Výboje při střídavém proudu

Vysokofrekvenční vlastnosti ionizovaných plynů, nebo výboje při střídavém proudu se uvažují s parametrem průmyslové frekvence (50 Hz). Proud a napětí při výboji, není ve fázi a projevuje se určitá hystereze. Při malých hodnotách proudu má ionizace induktivní charakter. Zápalné napětí závisí na frekvenci a u střídavých veličin jsou také velmi větší úbytky na katodě. Při takové vysoké frekvenci nastává tzv. pochodňový výboj, který se objevuje jen u jedné elektrody. Prstencový výboj vzniká bez elektrod v trubici se zředěným

plynem na závitech vodiče, kterým prochází proud. Trsovitý výboj (koróna) v nehomogenním poli může vznikat kolem ostrých drátů s vysokým potenciálem [15].

2.2.1 Radiofrekvenční výboje (RF)

Dodávka energie do systému je realizována výhradně pomocí tzv. přemísťování proudů, to znamená, že elektrody nemusí být nutně v kontaktu se systémem na rozdíl od skutečného proudu ve stejnosměrných výbojích. Radiofrekvenční zdroj vytváří přemísťovací proud uvnitř plazmatu a jeho prostřednictvím je do systému dopravována energie. Protože elektrody nejsou v kontaktu s plazmatem, nedochází k jejich opotřebení a ani se z nich neuvolňují nečistoty do prostoru. Budící frekvence (průmyslová frekvence) je f=13,56 MHz. Interakce radifrekvenčního zdroje s plazmatem můžeme rozdělit na induktivní a kapacitní.

Indukční výboj je stejný jako u cívky (transformátoru). Drát je připojený se zdrojem a je omotán kolem křemíkové trubice. Plazma je udržováno ve stabilizovaném stavu pomocí energie dodávané induktivně ze zdroje. Užívané frekvence jsou 10 kHz-30 MHz a používají se tlaky pod 1 atmosféru.



Obrázek 12 – Schéma indukčního výboje [16].

 Kapacitní výboj je jako u kondenzátoru. K RF zdroji jsou připojeny místo cívky
 2 deskové elektrody a plazma se zahřívá přímo radiofrekvenčním elektrickým polem. Používané frekvence jsou v rozmezí 1-100 MHz [13], [16].



Obrázek 13 – Schéma kapacitního výboje [16].

2.2.2 Mikrovlnné výboje (MW)

Mikrovlny jsou elektromagnetické vlny s frekvencí mnohem vyšší (řádově GH), než u radiofrekvenčních výbojů. V mikrovlnném výboji má plazma vyšší elektronovou teplotu než plazma získaná stejnosměrným a vysokofrekvenčním výbojem. Teploty, které jsou uvnitř mikrovlnných výbojů, jsou ve srovnání s jinými $10 \times$ vyšší. Mikrovlnný elektrický výboj tvořící plazmu, může být odvozený přes široký okruh tlaku plynu, od tlaku atmosférického až k nízkému tlaku. Díky vysoké teplotě je i vyšší procento ionizovaných částic a to má velký význam na aplikace v chemickém průmyslu. Aplikace mikrovlnného výboje bylo úspěšné v laserové technice, jako iniciátor pro plynové lasery. Mezi nejvýkonnější patří CO₂ lasery a největší využití mají především v medicíně (optické litografii, operace očí, ošetření žil) a v průmyslu (svařování, řezání, kalení) [13].

Existuje plazmový systém pro úpravu povrchu materiálu, který využívá mikrovlnný zdroj plazmatu. Tento mikrovlnný zdroj plazmatu produkuje proud plazmatu, který působí na povrch materiálu, aby změnil jeho vlastnosti. Mikrovlnný zdroj plazmatu je vybavený zdrojem mikrovlnného záření, které se používá ke generaci plazmatu za pomoci elektronové cyklotronové rezonance (ECR). Tato generace plazmatu je založena na srážkách elektronů s neutrálními atomy plynu. Elektrony musí mít ovšem dostatečnou energii aby mohly způsobovat ionizaci atomů při srážkách. Kombinací magnetického pole a mikrovlnného záření je za podmínek ECR možné velmi účinně předávat elektronům energii z mikrovlnného zdroje. V praxi se používá frekvence zdroje 2,45 GHz, čemuž odpovídá magnetické pole o intenzitě 0,0875 T pro splnění podmínek ECR. Tento systém, který využívá mikro-

vlnného zdroje plazmatu, se nejčastěji používá v mikroelektronice (procesy leptání) a syntéze polymerů. V následujícím obrázku můžeme vidět schéma mikrovlnného zdroje plazmatu a samotné zařízení [17].



Obrázek 14 – Popis mikrovlnného zdroje plazmatu [17].

Aplikace mikrovlnného výboje může být také v oblasti plazmové technologie. U plazmové technologie se využívá vysokofrekvenčního zdroje záření, pro vytvoření intenzivního plazmového výboje. Takový plazmový zdroj může být vhodný také pro osvětlení, nebo zábavní a projekční techniky [18].

2.2.3 Dielektrické bariérové výboje (DBD)

Dielektrické bariérové výboje jsou generované pomocí různých konfigurací elektrod, kde aspoň jedna elektroda je pokrytá dielektrickou vrstvou, nebo je mezielektrodový prostor přehrazený dielektrickou bariérou. V těchto výbojích funguje dielektrická bariéra jako kondenzátor. Mezi elektrodami vzniká velké množství mikrovýbojů, které jsou statisticky náhodné a rozložené v čase a prostoru. V místě kontaktu mikrovýboje s dielektrickou bariérou se začne hromadit elektrický náboj. Elektrický náboj omezuje velikost elektrického proudu v mezielektrodovém prostoru, proto nedochází k termalizaci plazmy (přechodu do obloukového režimu). Nahromaděný náboj snižuje lokální elektrické pole a mikrovýboj zanikne. Trvání mikrovýboje je jen desítky nanosekund. Přítomnost dielektrické bariéry vede k nutnosti napájet výboj střídavým nebo impulzním napětím (5-100 kV) s frekvencí obvykle od 50 Hz po 1 MHz. Takže dielektrickými bariérovými výboji generujeme teplotně nerovnovážnou (neizotermickou) plazmu, při tlacích blízkých nebo rovných atmosférickému tlaku. Výboje jsou také závislé na druhu pracovního plynu. Preferovanými dielektrickými materiály jsou sklo, keramika, teflon, či tenké polymerní vrstvy. Aplikace jsou například: průmyslová výroba ozónu, excimerové lampy, plazmové display, CO₂ lasery, modifikace povrchů pevných látek. Podle uspořádání elektrod rozlišujeme tři druhy dielektrického bariérového výboje [19], [20].

- Objemový (VDBD)

Tento výboj se generuje mezi paralelními rovinnými nebo válcovitými elektrodami, jak je znázorněno na obrázku 15. Používá se v průmyslu na zvyšování povrchové energie papíru, plastových fólií, či polymerních tkanin. Uspořádání objemového dielektrického výboje, je technicky jednoduché a má také nízké nároky dielektrické pevnosti použitého dielektrika. Vytváří velký objem plazmy, ale má také své nevýhody, že se nemůže hrubě opracovávat materiál a tím je povrch nerovnoměrně upravený.



Obrázek 15 – Rovinné a kruhovité uspořádání elektrod VDBD [20].

- Povrchový (SDBD)

Dielektrickou bariérou je keramická destička z Al₂O₃. Na vrchní straně jsou uložené paralelně uložené kovové páskové elektrody a na spodní straně se nachází plošná elektroda, která je uzemněná. Takovéto uspořádání umožňuje bezproblémový kontakt plazmy s povrchem opracovávaného materiálu. Na materiálu je relativně nízká hloubka vytvořené plazmy, ale za to má vysokou výkonnost hustoty vytvořené plazmy.



Obrázek 16 – Uspořádání elektrod SDBD [20].

- Koplanární

Tento výboj vzniká na povrchu dielektrika za pomocí dvou paralelně uspořádaných elektrod páskového tvaru o opačné polaritě. Výboj se nachází uvnitř dielektrika blízko jeho povrchu. Velikost elektrického pole závisí na vzdálenosti elektrod, permitivitě, hloubky dielektrika a tvaru elektrod. S tímto výbojem se můžeme sejít například při výrobě ozónu nebo v plazmových obrazovkách [19], [20].



Obrázek 17 – Uspořádání koplanárního dielektrického bariérového výboje [20].

3 ROZDĚLENÍ PLAZMATU PODLE TEPLOTY ČÁSTIC

Rozlišujeme plazma izotermické a neizotermické. Pro izotermické platí, že všechny typy částic mají stejnou teplotu, ale u neizotermické teplota elektronů převažuje nad teplotu ostatních typů částic. Vznik izotermické a neizotermické plazmy závisí především na způsobu, jakým byla plazmatu dodávána energie. Izotermicita bývá obvykle spojena s vysokou teplotou plazmatu, není to ale podmínkou. Platí však, že neizotermické plazma v přírodě samovolně zaniká, musí se tedy udržovat uměle [7].

3.1 Izotermní plazma

Vysokoteplotní plazma nebo horká plazma má střední energii nabitých částic větší než 100 eV, co odpovídá řádově na 10⁶ K. Izotermní plazma, se vyskytuje ve hvězdách a při experimentech s řízenou termonukleární syntézou. Teplotu přesahující deset milionů stupňů má plazma v blízkém okolí středu Slunce. V této části Slunce probíhá zvolna termonukleární reakce, při nichž se jádra obyčejného vodíku s protony spojují a postupně tvoří jádra hélia. Energie, která se přitom uvolňuje, plně kryje ztrátu, která vzniká Slunci vyzařování do okolního prostoru. Ve Slunci probíhají termonukleární reakce pomalu, nepřerušovaně a s konstantním výkonem. Když nastanou jakékoliv změny v rychlosti jaderných reakcí, samovolně vyvolá řetěz procesů, který vrátí rychlost uvolňování energie na původní rovnovážnou hodnotu. Takový proces se ani pomocí urychlovače nepodařilo na Zemi uskutečnit [2], [4].

3.2 Neizotermní plazma

Nízkoteplotní plazma nebo studené plazma, odpovídá řádově 10³ K, vyskytuje se například v zářivkách a výbojkách. Studené plazma pro medicínské účely, se dá například v laboratoři vyrobit tak, že se mezi dvě kruhové elektrody s malým otvorem uprostřed vstřikuje směs plynu např.: helia (90 %) a kyslíku (10%). Na elektrody je přivedeno napětí několika kilovoltů o frekvenci 50 Hz. V prostoru mezi elektrodami se plynná směs ionizuje a mikrosekundovými pulsy elektrického napětí promění na nízkoteplotní plazma. Velkou výhodou při výrobě NTP je koncepce, že se plyn nezahřívá a nedochází ke vzniku elektrického oblouku. Další výhodou je také relativně malá energetická náročnost, při které je možno získat velký objem plazmatu [4], [21].

4 CHEMICKÉ MODIFIKACE ZPŮSOBENÉ PLAZMATEM

Chemie povrchu se nutně překrývá s fyzikou povrchu, protože je nutné vycházet z vazebních sil mezi atomy. Fyzika preferuje energetický přístup operující s obsazením a rozložením stavů a chemický přístup znamená změnu elektronových stavů. Pod chemickými vlastnostmi rozumíme změny chemického složení nebo oxidačních stavů prvků na mezifázovém rozhraní. Když se jedná o pevné látky, jde především o rozhraní s kapalinami a plyny. Mnohé vlastnosti těles souvisí s povrchem hlavně např.: drsnost povrchu ovlivňuje další fyzikální vlastnosti jako je odraz světla, opotřebení apod. V mnohých případech skutečný povrch je prostředníkem působení vnějších podmínek a je tedy nutné se zabývat vlastnostmi nebo změnami materiálu pod povrchem [22].

4.1 Morfologická modifikace povrchu

Významnou oblastí využití plazmatu je sféra spojená s úpravami povrchových vlastností materiálů. V praxi se velmi často kombinují dva procesy – plazmové leptání a depozice tenkých vrstev. Dále samostatnou oblast tvoří plazmatická aktivace povrchů. Účinkem plazmatu dochází k excitaci povrchových molekul substrátu a případně i k narušení některých chemických vazeb. Díky tomu se stává povrch velice reaktivní a lze na něj aplikovat běžnou chemickou nebo plazmochemickou cestou nejrůznější látky, které se na povrch bezprostředně navážou. Tímto je například ovlivňována smáčivost a povrchová energie polymerních materiálů.

Plazmové leptání využívá zejména vysoce reaktivní částic (atomy halogenidů) k odstraňování povrchových vrstev z nejrůznějších materiálů (substrátů). Mohou se používat i méně reaktivní, zato ale těžších atomů (převážně argon) k mechanickému odstraňování mikroskopických nečistot z povrchů materiálů. V plazmatu existuje celá řada částic nesoucí náboj a díky tomu je lze elektrostatickým polem cíleně urychlovat směrem k substrátu nebo od něj. Hovoříme tedy o přikládání předpětí na substrát. Na principu plazmového leptání je především založena výroba mikroelektronických prvků. V mikroelektronice se používá depozice tenkých vrstev SiO₂ (řádově nm), které oddělují jednotlivé prvky integrovaných obvodů [23].

4.2 Chemická modifikace povrchu

Povrch je chemicky aktivován jen po určitý omezený čas po modifikaci. Plazmatická modifikace inertním nebo reaktivním plynem, je jednou z povrchových úprav a má široké průmyslové uplatnění. Chemicky reagující plazma, které spadá do více vědních a technic-kých oborů, tak představuje prostředí nejen podstatně usnadňující průběh řady reakcí, ale i vhodné pro hledání reakcí nových a probíhajících za neobvyklých reakčních podmínek.

Základní reakce v plazmatu se zabývají reakcemi částic, které se v plazmatu vyskytují tj. atomů, radikálů, iontů a elektronů. Reakce mezi částicemi jsou mezi sebou, tak i s ostatními molekulami v plynné, kapalné a pevné fázi. Plazmochemické reakce se liší od reakcí v klasické chemii především tím, že potřebná aktivační energie může jít na účet vysoké vnitřní energie plazmatu. Chemická rovnováha v plazmatu může být značně posunuta a mohou v něm probíhat reakce, které jsou za běžných podmínek neuskutečnitelné [23], [24].

Tabulka 1 – Základní přehled reakcí probíhající v plazmatu [23].

V tabulce 1 * značí excitovaný stav, *m* značí metastabilní částici a *M* je libovolné těleso včetně stěny plazmového reaktoru [23].
5 EXPERIMENTÁLNÍ METODY VYHODNOCENÍ ÚPRAVOU NTP NA MATERIÁL

5.1 Kontaktní úhel smáčení

Kontaktní úhel se řídí rovnováhou sil na rozhraní fází a je definován Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{lg} \cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \tag{9}$$

Kde γ_{lg} je povrchové napětí kapaliny v rovnovážném stavu spolu s nasycenými výpary, jedná se tedy o rozhraní kapalné a plynné fáze. Dále γ_{sg} je povrchové napětí pevné látky v rovnovážném stavu spolu s nasycenými výpary, zde se jedná tedy o rozhraní pevné a plynné fáze. A poslední mezifázové napětí γ_{sl} je mezi pevnou látkou a kapalinou. Na obrázku 18 jsou popsány jednotlivé fázové rozhraní [25].

Na povrchové vrstvě se tedy setkávají různé druhy fázové rozhraní, které můžeme rozdělit podle jejich skupenství na:

- Rozhraní kapalina-kapalina (l/l).
- Rozhraní kapalina-plyn (l/g).
- Rozhraní tuhá látka-tuhá látka (s/s).
- Rozhraní tuhá látka-plyn (s/g).
- Rozhraní tuhá látka-kapalina (s/l) [26].



Obrázek 18 – Schematické znázornění kapky na povrchu pevné fáze [26].

Podmínky pro dosažení stabilního a rovnovážného stavu kontaktních úhlu smáčení jsou: Pevnost, neměnnost a hladkost povrchu, nebo také kompoziční homogenita a v neposlední řadě se musí zabránit interakci kapaliny s povrchem pevné látky. V praxi je velice obtížné tyto podmínky dodržet, tak je nevyhnutelná hystereze kontaktního úhlu smáčení [25].

Kontaktní úhly smáčení se na hladkých površích dají stanovit dvěma způsoby:

1. Goniometrickým měřením – přímý způsob,

do přímých metod měření patří měření kontaktních úhlů smáčení na naklánějící se destičce a měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilínající bublině. Metoda na naklánějící se destičce patří k nejjednodušším metodám, ale nevýhodou je, že naměřený KÚS leží mezi postupujícím a ustupujícím úhlem smáčení. KÚS metodou sedící kapky se určuje z fotografie kapky na povrchu pevné fáze.

2. Tenziometrickým měřením - nepřímý způsob,

mezi nepřímé metody patří metoda vyvažování Wilhelmyho destičky, vzestup kapaliny na svislé destičce (kapilární elevace) a analýza profilu kapky. Wilhelmyho metoda je jednoduchá, ale musí být vysoká citlivost vah a také konstantní obvod destičky. Metoda kapilární elevace je založena na měření výšky, do níž vystoupí meniskus na svislém povrchu destičky, která je ponořena do kapaliny. Analýza profilu kapky porovnává skutečný profil kapky s teoretickým tvarem [27].

5.1.1 Hydrofobní a hydrofilní chování kapaliny

Hydrofilní chování se většinou nazývá smáčivost a hydrofobní chování je naopak nesmáčivost. Smáčivost se dá jednoduše vysvětlit, že na povrch pevné látky se umístní kapka kapaliny, která zachová určitý tvar kapky. Tato kapka je závislá na vlastnostech vzniklého mezifázového rozhraní tj. na vlastnostech povrchů obou fází. Především závisí na povrchovém napětí a na tvaru mikronerovností povrchu. Mírou smáčení kapaliny na povrchu pevné látky je tzv. kontaktní úhel smáčení. Úhel smáčení svírá mezifázové rozhraní mezi kapalinou a pevnou látkou, a také mezifázové rozhraní mezi kapalinou a plynem. Takže je jasné, že se jedná o 3 fázové rozhraní. Velkou roli hraje hraniční hodnota θ =90°, při kontaktních úhlech smáčení nad 90° kapalina povrch pevné látky nesmáčí a při nižších úhlech do 90° smáčí povrch pevné látky [28], [29].



Obrázek 19 – Hydrofobní a hydrofilní chování kapaliny na povrchu pevné látky [30].

V extrémním případě, kdy je kapka s velkým povrchovým napětím na povrchu je kontaktní úhel smáčení opravdu malý a kapka má snahu tvořit na povrchu kapky. To znamená, že čím menší je kontaktní úhel smáčení, tím je méně kapalina v kontaktu s pevnou látkou (pevným povrchem materiálu). Naopak je tomu u kapky kapaliny s malým povrchovým napětím na povrchu, kde je kontaktní úhel smáčení velký a kapka má snahu vytvářet spíše na povrchu pevné látky film. Povrchové napětí s teplotou vždy klesá a při kritické teplotě je rovno nule. Tlaková závislost povrchového napětí je většinou nevýznamná, protože povrchové napětí s tlakem většinou slabě klesá [28], [29].



Obrázek 20 – Znázornění kapky s velkým povrchovým napětím (A) a s malým povrchovým napětím (B) [28].

5.1.2 Statický kontaktní úhel smáčení metodou sedící kapky

Měření statického úhlu smáčení pomocí sedící kapky je přímá metoda měření kontaktního úhlu smáčení. Z metody sedící kapky lze hned odečíst úhel svírající mezi kapkou a materiálem. Princip této metody je zcela jednoduchý. Na vzorek se nanese kapka zkoumané kapaliny, která je snímána mikroskopem vybaveným goniometrickým okulárem a pro digitalizaci se dá použít videokamera propojená s počítačem. Při použití videokamery se snímá obraz kapky do počítače, kde program určený pro tuto metodu vyhodnotí sám kontaktní úhly smáčení. Při nanášení kapky na vzorek se musí dbát na stejnou velikost kapky, pro přesné určení kontaktních úhlů smáčení. Také hraje velkou roli zkušenost, kvalita obsluhy, ale také správné nasvícení zkoumané kapky kapaliny. Pro vyhodnocování výsledků se používá software See Systém [27].



Obrázek 21 – Princip měření kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky [27].

5.1.3 Dynamický kontaktní úhel smáčení Wilhelmyho metodou

Měření dynamického úhlu smáčení Wilhelmyho metodou, je nepřímá metoda pro získání kontaktních úhlů smáčení. Princip Wilhelmyho metody spočívá v tom, že se vzorek (tenká destička) ponoří do smáčecí kapaliny, která je předem definovaná na měřicím přístroji. Destička je připevněna čelistmi, které jsou umístěné na váze. Měří se síla *F*, která působí na váhy a závisí na vztlaku, kterým kapalina působí na ponořenou destičku. Důležité jsou také veličiny hloubka ponoření destičky *h*, šířka *l* a tloušťka *d*. Naproti destičce se začne přibližovat nádoba s měřící kapalinou, až se dotkne povrchu, a zde začne samotný měřící proces. Kapalina stoupá po povrchu destičky a během pohybu směrem do kapaliny dochází k ustanovení hodnot pro kontaktní úhly smáčení, které se blíží k maximální hodnotě a jsou označovány jako postupující kontaktní úhel θ_A (advancing contact angle). Při opačném pohybu destičky směrem nahoru hodnota kontaktního úhlu klesá až k minimální hodnotě, kterou nazýváme ustupující kontaktní úhel θ_R (receding contact angle). Na destičce se vytvoří z obou stran menisky, jejichž tvar a maximální výška vzestupu je dána Laplaceovou-Youngovou rovnicí. Jak už bylo řečeno, když se pohybuje fázové rozhraní (A-B) směrem dolů, tak dosahuje v určitém okamžiku svého maxima. Následující rovnice, jsou pro výpočet síly potřebné k vyvážení destičky vnořené do kapaliny a také maximální síly [31], [32], [33].

$$F = L * \gamma * \cos\theta - V * \rho * g \tag{10}$$

$$F_{max} = 2(l+t) * \gamma * \cos\theta + t * l * h_{max} * g * (\rho_A - \rho_B)$$

$$\tag{11}$$

Kde *L* je obvod ponořené části destičky, γ je mezifázové napětí, θ je kontaktní úhel, *V* objem kapaliny, ρ hustota kapaliny, *g* je tíhová konstanta, *l* je délka destičky, *t* tloušťka destičky, *h_{max}* je vzdálenost spodního okraje destičky nad klidovou polohou rozhraní v okamžiku odtržení, ρ_A a ρ_B jsou hustoty fází A a B ($\rho_A > \rho_B$).



Obrázek 22 – Princip Wilhelmyho metody při průchodu mezifázovým rozhraním (A), těsně před odtržením mezifázového rozhraní (B) [31].

Důležitý výsledek dynamického měření je hystereze kontaktního úhlu. Hystereze kontaktního úhlu, je rozdíl mezi hodnotami $\theta_A \ a \ \theta_R$ tedy $\Delta \theta = \theta_A - \theta_R$. Tato hystereze obvykle bývá způsobena projevem fyzikální a chemické nehomogenity. Hystereze klesá, se zlepšujícím se smáčením tuhé látky kapalinou. Wilhelmyho metoda se používá více než metoda sedící kapky, protože poskytuje spolehlivější výsledky měření s nižším rozptylem hodnot [32], [33].



Obrázek 23 – Hystereze kontaktního úhlu smáčení při Wilhelmyho metodě [33].

5.2 Spektrální metody

5.2.1 UV-Vis

Molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti se zabývá měřením a interpretací elektronových spekter molekul látek, které absorbují elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 200 až 800 nm. Spektrofotometrii v nejjednodušším klasickém uspořádání pro viditelnou oblast nazýváme kalorimetrie nebo fotometrie. Látky, které absorbují záření s vlnovou délkou menší než 380 nm (UV záření) se projevují jako bezbarvé, ale naproti tomu látky, které absorbují z bílého slunečního záření vlnové délky v rozsahu 380-770 nm se projevují jako barevné. Oblast, nazývána jako vakuová ultrafialová oblast, se pohybuje v oblasti záření s vlnovou délkou menší než 200 nm. Na sledování absorpce se vyžadují speciální aparatury, protože záření je absorbováno vzduchem. UV-Vis spektroskopie se často využívá na studium barevných sloučenin. Barva látky je určená vlnovou délkou VIS světla, které není absorbované. Když bílé světlo dopadá na látku, která absorbuje energii z červené oblasti spektra (asi 720 nm), potom je komplex zelený, protože zelená je komplementární barva černé. Podobně je tomu když vzorek absorbuje záření odpovídající veškerým barvám pro VIS oblasti, potom je vzorek černý. Naopak je tomu, když vzorek odrazí záření odpovídající veškerým barvám pro VIS oblasti, tak potom je vzorek bílý [34].

Vlnová délk	a Barva	Vlnová délka	Barva	Vlnová délka	Barva
400-435	fialová	490-500	modrozelená	i 580-595	žlutá
435-480	modrá	500-560	zelená	595-610	oranžová
480-490	zelenomodr	á 560-580	žlutozelená	610-700	červená
Absorbované	Barva	Barva	Absorbované	Barva	Barva
záření (nm)	záření	doplňková	záření (nm)	záření	doplňková
400-435	fialová	žlutozelená	500-560	zelená	purpurová
435-480	modrá	žlutá	560-580	zelenožlutá	fialová
480-490	zelenomodrá	oranžová	580-595	žlutooranžová	modrá
490-500	modrozelená	červenooranžová	595-610	červenooranžová	zelenomodrá
500-560	zelená	purpurová	610-760	červená	modrozelená

Tabulka 2 – Přehled barev záření o dané vlnové délce z oblasti viditelného světla [35].

UV-Vis spektrometr se skládá se zdroje záření (wolframová nebo halogenová žárovka), monochromátoru (vstupní a výstupní štěrbina), kyvety se vzorkem (měrná kyveta), referenční kyvety (srovnávací kyveta), detektoru (fotonásobič), zesilovače a displeje.

Princip UV-Vis spektrometru je následovný: Svazek polychromatického záření vychází ze zdroje a dopadá na vstupní štěrbinu monochromátoru. Po rozkladu na reflexní mřížce nebo hranolu vychází z výstupní štěrbiny svazek přibližný monochromatickému záření, které je charakterizováno intervalem vlnových délek, které projdou výstupní štěrbinou. Velikost intervalu je dána konstrukcí přístroje. Po přechodu absorpčním prostředím (prostor tvořený kyvetou měrnou a srovnávací) dopadá monochromatické záření na fotoelektrický detektor. Detektor převádí zářivý tok na elektrický signál, proto se při detekci záření ve viditelné oblasti používají fotonky nebo fotonásobiče. Vzniklý fotoproud je veden na analogový nebo digitální výstup [36].



Obrázek 24 – Schéma jednopaprskového UV-Vis spektrometru [36].

5.2.2 FTIR s ATR

FTIR spektrometrometr s technikou ATR (Attenuated Total Reflectance)-technika zeslabené totální reflektance se používá pro měření vzorků, které silně absorbují IČ záření. Tato metoda je vhodná pro různou řadu skupenských stavů: Kapalné a práškové vzorky, polymerní vrstvy a také gely. Metoda se volí většinou tehdy, kdy se zajímáme o povrch studovaného materiálu. Technika zeslabeného úplného odrazu je založena na principu jednoduchého či vícenásobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu, který musí mít velký index lomu. Tento krystal je většinou planární ve tvaru lichoběžníkového hranolu a na něj se nanáší zkoušený vzorek. Měřený vzorek musí být vždy v těsném kontaktu s krystalem kvůli dostatečnému průniku záření ve formě evanescentní vlny do vzorku. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém záření zeslabena. Svazek paprsků je přiveden do krystalu řadou zrcadel, tato soustava zrcadel musí být taková, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce totálního odrazu. Penetrační hloubka do povrchu vzorku je řádově v jednotkách μm, tzn., že jsou charakterizovány pouze velmi tenké povrchové vrstvy [37], [38].



Obrázek 25 – Schéma totální odrazu na rozhraní ATR hranol-vzorek [39].



Obrázek 26 – Schéma metody pro víceodrazový ATR krystal [39].

Získané spektrum je velice kvalitní, nejpoužívanější jsou krystaly vyrobené ze selenidu zinečnatého (ZnSe) ve tvaru lichoběžníku v horizontálním uspořádání. Dále se mohou používat také krystaly vyrobené z chloridu stříbrného (AgCl), křemíku (Si), germania (Ge), safíru. Tato metoda je využívána hlavně proto, že je rychlá a účinná a také vyžaduje minimální přípravu vzorku pro vlastní analýzu. FTIR spektrometrie pomocí ATR metodou může být automatizována, což je v dnešní době podstatná výhoda. ATR spektrum vzorku je ovlivněno: Vlnovou délkou IČ záření, poměrem indexů lomů (krystalu a vzorku), hloubkou průniku, tvarem a materiálem krystalu, úhlem dopadu a kontaktem vzorku s krystalem [37], [38].

5.2.3 NMR

Nukleární magnetická rezonance dnes patří mezi nejdůležitější spektrální metody používané při řešení strukturních a kinetických problémů v organické i anorganické chemii. Tato metoda je založená na interakci spinových jader s radiofrekvenčním zářením v přítomnosti silného homogenního magnetického pole B_0 . Jádra atomů si můžeme představit jako deformované útvary tvaru koule nebo elipsy, rotující kolem své osy, které mají na povrchu rozložený elektrický náboj. Tento náboj vytváří magnetické pole charakterizované magnetickým momentem μ , který lze vyjádřit jednoduchým vztahem:

$$\mu = \gamma . P \tag{12}$$

Kde γ je gyromagnetický poměr, je konstanta charakterizující jádro atomu a P je mechanický rotační moment hybnosti jádra.

Základním předpokladem NMR spektrometrie je existence nenulového jaderného magnetického momentu. NMR spektrum lze naměřit pouze pro látky s atomy obsahujícími lichý počet protonů nebo neutronů. Jádra se spinovým kvantovým číslem I = 1/2 mají jaderný magnetický moment a jsou snadno měřitelná např.: H^{l} , C^{l3} . NMR spektrometr se skládá z následujících částí: Magnet (vytváří silné magnetické pole), cívka (mění frekvenci RF záření), generátor, vysílač a přijímač, zesilovač a výstup (zapisovač) [34], [40].



Obrázek 27 – Schéma NMR spektroskopu [40].

5.2.4 EPR

Elektronová paramagnetická rezonance je založena na stejném principu jako NMR. Při absorpci dochází k přechodu mezi energetickými hladinami různých orientací spinu nepárových elektronů (atomů či molekul) ve vnějším magnetickém poli. Všechny elektrony mají vnitřní moment hybnosti (vznik spinového magnetického momentu μ_s) a navíc mají na rozdíl od protonu a neutronu orbitální magnetický moment μ_L . Spinový a orbitální moment hybnosti se vektorově sčítají za vzniku celkového momentu hybnosti. Metoda EPR je použitelná pouze pro systémy s nenulovým spinem, tedy pro systémy obsahující alespoň jeden nepárový elektron. Nenulový spin vykazují paramagnetické ionty některých přechodných kovů nebo kovů vzácných zemin a organické volné radikály. Působíme-li na systém s nenulovým spinem magnetickým polem, dojde k rozštěpení původního energetického stavu na hladiny odpovídající jednotlivým orientacím celkového momentu hybnosti.

Při měření EPR spekter se měří při konstantní frekvenci mikrovlnného záření a plynule proměnné indukci magnetického pole. Homogenní magnetické pole je poskytováno pomocí elektromagnetu. Jako zdroj mikrovlnného záření se používá klystronový oscilátor a energie záření prošlého vzorkem se měří pomocí krystalového polovodičového detektoru. Metoda EPR slouží k důkazu radikálů ve vzorcích. Tuto metodu lze použít i pro sledování procesů spojených s přenosem náboje (oxidace, redukce). Měření lze provádět v kapalném, plynném i pevném skupenství [40].



Obrázek 28 – Schéma EPR spektroskopu [41].

5.2.5 XPS

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy-XPS) nebo také elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis-ESCA) slouží pro studium povrchů velmi tenkých vrstev. Princip XPS je založen, že pod dopadem monochromatického záření fotonů o vysoké energii 1000-1500 eV, jsou emitovány fotoelektrony z vnitřních hladin atomů. Analýza fotoelektronů podle energií určí vazebné energie příslušejícím hladinám, z nichž elektrony pocházejí. Energie pro vnitřní hladiny jednotlivých chemických prvků se značně liší, proto je možné přiřadit výskyt fotoelektronů o určité energii. Z přítomnosti energie určitého prvku v látce získáme tak informaci o jejím chemickém složení. Chemické okolí příslušných atomů se dá určit posuvem jednotlivých malých píků v energetickém spektru fotoelektronů proti jejich polohám v čisté látce.

Aplikace XPS jsou kvantitativní složení povrchu (modifikace povrchu), informace o chemickém stavu povrchu (struktura a orientace) a analýza tenkých filmů (profilování hloubky filmu). Touto metodou se dají určovat různé druhy vzorků jako např.: anorganické i organické, vodivé a izolační vzorky [42], [43].



Obrázek 29 – Princip metody XPS [43].

5.3 Mikroskopické metody

5.3.1 OM

Optická mikroskopie (OM) je využívána především při zkoumání polymerů na studium nadmolekulární struktury polymerů a na změnách, které jsou závislé na teplotě, typu a množství přidaných látek. OM umožňuje sledovat mikroskopické objekty a struktury do 1000 násobného zvětšení. Pozorování neleštěných povrchů v odraženém světle je u běžných mikroskopů možné jen u malých zvětšení, pokud je nerovnost povrchu menší než hloubka ostrosti použitého objektivu. Pozorování neleštěných povrchů při větším zvětšení umožňuje konfokální mikroskop, dosahující zvýšenou hloubku ostrosti speciální konstrukcí optické soustavy nebo speciální softwarem. Výhodou optické mikroskopie je, že se můžou pozorovat vzorky v přirozeném stavu včetně vlhkosti a také se nemusí dělat velké úpravy vzorku. Optická mikroskopie je v dnešní době už ne moc používaný způsob na určování struktury polymerů [44].

5.3.2 SEM

Rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop (SEM-Scanning electron microscope), je přístroj k analýze povrchů nejrůznějších materiálů. Jedná se o složité pracovní zařízení, ale je nutné předem připravit vzorky. Před měřením se musí vzorek potáhnout tenkou vrstvičkou kovu nebo uhlíku, aby měl dobrou elektrickou a tepelnou vodivost. Kdyby se vzorek nepotáhl touto vrstvou, tak by se mohlo stát, že by se nabil povrch preparátu. Takto připravený preparát může být veliký několik centimetrů.

Princip SEM je založený na získání obrazu interakce primárního svazku s povrchem prohlíženého vzorku. Primární paprsek elektronů produkovaných žhavenou katodou se pohybuje po řádcích po preparátu a vyráží sekundární elektrony. Sekundární elektrony jsou snímány sondou a převáděny na videosignál, který je zobrazený na monitoru. Žhavená katoda je obvykle elektroda se záporným napětím a děj, při kterém se pohybuje po preparátu, se nazývá rastrování. Výhoda SEM je velká hloubka ostrosti, plastické zobrazení a také velké rozlišovací schopnosti (zvětšení až 100 000×) [45], [46].



Obrázek 30 – Princip rastrovacího elektronového mikroskopu [45].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PODMÍNKY EXPERIMENTU

Experimenty byly prováděny při pokojové teplotě v rozmezí 25±1°C. Teplota při měření dynamických úhlů smáčení se musela především hlídat, protože s rostoucí teplotou klesá povrchové napětí kapalin. Vlhkost vzduchu při měření byla cca 31±1% relativní vlhkosti.

6.1 Použité chemikálie

- Voda (H₂0), (redestilovaná voda po iontové výměně, vodivost 0,07*10⁻⁴ S/m).
- Glycerol (C₃H₈O₃), (Aldrich), ACS čistota.
- Etylenglykol (C₂H₆O₂), (Aldrich), ACS čistota.
- Etanol (C₂H₆O), (Aldrich), ACS čistota.

6.2 Příprava substrátů

Vlastní příprava vzorků byla následovná. Prvně byly připraveny desky, které se následně musely rozřezat na menší vzorky pro různé druhy měření. PE a PP se dal vyseknout nožem, ale PS se musel řezat vodním paprskem, protože by popraskal.

Připravené a očištěné vzorky polymerů se plazmovaly v radiofrekvenčním reaktoru v určitých časových intervalech. Po plazmování byly vzorky připraveny k vlastnímu měření. Jako první byly měřeny statické kontaktní úhly metodou sedící kapky pomocí See Systému. Dále pak Wilhelmyho metodou byly určovány dynamické úhly smáčení a na závěr se měřily FTIR spektra pomocí ATR krystalu. Krystal měl obdélníkový tvar a byl vyrobený z ZnSe.

6.2.1 Lisování polymerů

Z připravených granulí polymerů se lisovaly desky o rozměrech 12×12×0,2 cm. Samozřejmě se musely najít vhodné podmínky, aby splňovaly optimum lisování daného materiálu. Navážka pro LDPE byla 28±2 g a byl lisován 5 minut při 180°C. Pro PP byla navážka 26±2 g a byl lisován 6 minut při 227°C. U PS byla navážka 32±1 g a byl lisován 5 minut při 200°C. Polyetylen byl lisován z granulí s označením (LDPE) BRALEN RA 2-63 (Slovnaft Polyolefines, s.r.o., Bratislava), polypropylen (PP) CHEMOPETROL N 159 93 a polystyren (PS) KRASTEN 154 (Synthos Kralupy, s.r.o., Kralupy nad Vltavou). Po vylisování se desky nechaly ochladnout a vyndaly se z formy. Takto připravené desky se uložily do uzavíratelného sáčku, aby se nepoškodily a neumastily.

6.2.2 Plazmování polymerů

Ještě před vlastním plazmováním byly očištěny vzorky etanolem (aby se zbavily nečistot a mastnoty), a také označeny fixem na jednu stranu vzorku, aby nedošlo k záměně opracovaného povrchu plazmou s neopracovaným. To je velice pravděpodobné při zavzdušňování reaktoru po oplazmování, kde přítomný kyslík může vzorky převrátit. Vzorky se pokládaly do plazmochemického reaktoru VAKUUM Praha v intervalech plazmování 30 sekund, 2 minuty a 6 minut při tlaku 0,5*10⁻³ Ba. Proces byl prováděn ve vzduchu o průtoku 2,5 cm průtokoměru (Cole Palmer).

6.3 Použité přístroje a měřící technika

- Ruční lis.
- Mikropipeta a sterilní špičky.

Pomocí mikropipety se nanášely kapky zkoumaných kapalin pro měření kontaktních úhlů smáčení metodou sedící kapky. Velikost kapky závisí na typu a nastavení mikropipety, a také na typu sterilní špičky.



Obrázek 31 – Mikropipeta [47].

• Plazmochemický reaktor VAKUUM Praha.

Radiofrekvenční plazmochemický reaktor (13,56 MHz) umožňuje opracování materiálů v atmosférách Ar, N₂, 0₂, vzduchu a jejích směsí. Součástí reaktoru je průtokoměr (Cole Palmer) a Phyraniho vakuometr (Pfeifer) [48].



Obrázek 32 – Plazmochemický reaktor [48].

• See Systém.

See Systém (Surface Energy Evalution System), je přístroj pro měření kontaktních úhlů smáčení metodou sedící kapky. See Systém je vybaven CCD kamerou, která snímá kapku kapaliny na povrchu pevné látky.



Obrázek 33 – See Systém [49].

• Tensiometr K12 Krüss.

Tento přístroj umožňuje především měření povrchových napětí kapalin, ale také měří dynamické úhly smáčení různých materiálů Wilhelmyho metodou. Dají se nastavit různé smáčecí kapaliny, které jsou předdefinovány v tensiometru [48].



Obrázek 34 – Tensiometr [48].

• FTIR spektrometr s ATR technikou.

FTIR spektrometr s optickým a infračerveným mikroskopem slouží pro přesné určení a složení neznámé chemické látky. Zkoumaná látka se dá porovnat s knihovnou předem definovaných látek. FTIR spektrometrem se dají zkoumat různé funkční skupiny vzorku, které jsou charakteristické vždy pro daný materiál [48].



Obrázek 35 – FTIR spektrometr [48].

6.4 Fyzikálně – chemické vlastnosti připravených polymerů

6.4.1 Polyetylen (PE)



Polyetylen se připravuje polymerací etylenu v přítomnosti katalyzátorů. PE je nejvýznamnější plast díky svým vlastnostem a příznivé ceně. Rozdíly v struktuře se nejvíce projevují v hustotě, tak se dělí polyetylen o nízké hustotě (LDPE-low density polyetylene) a polyetylen o vysoké hustotě (HDPE-high density polyethylene). LDPE se často označuje jako rozvětvený polyetylen, protože řetězce makromolekul jsou silně rozvětveny. HDPE má naopak lineární strukturu, a bývá označován jako lineární polyetylen. PE je pevná, houževnatá, rohovitá, termoplastická hmota parafínového vzhledu a omaku, bez zápachu a chuti. Chemickou odolnost má PE na většinu kyselin a zásad až do teploty 70-80°C, nerozpouští se za normální teploty v žádném rozpouštědle. Použití je velmi široké a to především jako materiál na vytlačování trubek, fólií, dále jako stříkací hmota na výlisky a impregnace. Nejvýznamnější použití je v elektrotechnickém a chemickém průmyslu a také v obalové technice [50], [51], [52].

6.4.2 Polypropylen (PP)



Polypropylen vzniká polymerací propylenu, srážecí nebo blokovou polymerací v plynné fázi. Monomer (propylen) vzniká při tepelném zpracování ropy. PP je neprůhledná, houževnatá, termoplastická hmota bez zápachu a je také klasifíkován jako lineární polymer, který se vyznačuje dobrými elektrickými vlastnostmi. Mechanické vlastnosti jsou lepší než u polyetylenu a mění se podstatněji až téměř k teplotě tání. Chemická odolnost je dána charakterem molekuly PP, za normální teploty je nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech. Při teplotách nad 80°C se rozpouští v aromatických a v chlorovaných uhlovodících. V praxi je prodyšnost fólií u PP menší než PE. Použití propylenu je jako obalové fólie, trubky, desky, láhve, krabice, vlákna, struny a žíně [50], [52].

6.4.3 Polystyren (PS)



Polystyren se připravuje polymerací styrenu, obvykle působením peroxidových iniciátorů a to polymerací blokovou nebo suspenzní. Při výrobě těchto plastů se uplatňuje radikálový mechanismus. Polystyren je tvrdá, pevná, bezbarvá, transparentní hmota bez zápachu. Má také vynikající elektrické vlastnosti a je chemicky inertní. Mechanické vlastnosti PS závisí většinou na stupni polymerace. Nízkomolekulární polymery jsou křehké a málo pevné, ba naopak vysokomolekulární mají větší pevnost a jsou houževnatější. Polystyren se vyznačuje dokonalou odolností proti působení vody a také dobrou odolností proti účinku různých kyselin i zásad, ale neodolává oxidačním kyselinám. Použití PS je hlavně jako lisovací nebo stříkací hmota, fólie, nátěrové hmoty, vlákna a profilový materiál [50], [52].

7 POSTUP MĚŘENÍ

7.1 Měření statických úhlů smáčení - metodou sedící kapky

Po oplazmování vzorků v reaktoru byly měřeny kontaktní úhly smáčení metodou sedící kapky. Pro toto měření se plazmovala pouze jedna strana vzorku. Vzorek o rozměrech 5×1 cm byl umístěn do měřícího přístroje, na měřící stolek opracovanou stranou nahoru, a následně se nanášely kapky pomocí mikropipety. Na jeden vzorek se vešlo 5-6 kapek, zkoušené kapaliny. Nanesený počet kapek na vzorku záležel především na zkoušené kapalině, na době opracování plazmou a především na nastavení objemu kapky na mikropipetě. Při měření byla použita mikropipeta značky (Eppendorf) s nastavením objemu kapky na 4 µl. Pro určování sedící kapky byl použit See Systém, který je vybavený CCD kamerou. Měřící stolek se posouval podle potřeby, aby kapka kapaliny nanesená na vzorku byla co nejčitelnější. Zkoumaný vzorek s kapkou kapaliny byl dobře nasvícen, aby byla dobrá viditelnost. Takto připravený vzorek s kapkami kapaliny byl snímán CCD kamerou, která měřila obraz kapky kapaliny na povrchu pevné látky. Jako smáčecí kapaliny byly použity voda, glycerol a etylenglykol.



Obrázek 36 – Příklad vyhodnocování KÚS pomocí softwaru See Systém [53].

7.2 Měření dynamických úhlů smáčení - Wilhelmyho metodou

Pro toto měření se musely opracovat plazmou obě strany zkoumaného vzorku o rozměrech 2×2 cm. Při této metodě se měří postupující kontaktní úhel θ_A a ustupující kontaktní úhel θ_R , proto to oboustranné opracování. Do kádinky byla nalita zkoumaná kapalina, která musela být předem definovaná v programu KRŰSS Laboratory Desktop. Vzorky, byly vkládány do čelistí tensiometru, a dále byla nastavena vhodná výška kádinky s kapalinou umístěná pod vzorkem. Vzorek se nesměl dotýkat zkoumané kapaliny, jinak by bylo měření zkreslené. V programu KRŰSS Laboratory Desktop byly nastaveny parametry zkoumaného vzorku (šířka a tloušťka), hloubka ponoru, cyklus opakování a vlastnosti zkoušených kapalin. Pro vlastní měření byl spuštěn takto nastavený program, výsledkem měření je graf znázorňující závislost hloubky ponoru na síle. Graf znázorňuje dvě křivky, které bylo potřeba proložit lineární regresí pro přesnější výsledky postupujících a ustupujících úhlů smáčení. Jako smáčecí kapaliny byly použity redestilovaná voda s vodivostí 0,07*10⁻⁴ S/m, glycerol a etylenglykol. Nastavení vlastností kapalin pro měření je důležitým krokem pro další diskuze a zhodnocení výsledků. V tabulce 3 jsou uvedeny přesné hodnoty při měření.



Obrázek 37 – Příklad vyhodnocování KÚS Wilhelmyho metodou.

	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL
Hustota [g/cm ³]	0,998	1,263	1,109
Viskozita [mPa.s]	1,002	924,7	21,81
Povrchové napětí [mN/m]	72,8	65,2	47,7
Disperzní část [mN/m]	26,0	28,3	26,4
Polární část [mN/m]	46,8	36,9	21,3

Tabulka 3 – Vlastnosti kapalin při měření dynamických úhlů smáčení.

7.3 Měření FTIR spekter pomocí ATR krystalu

K měření na FTIR spektrometru, byla opracována plazmou pouze jedna strana vzorku. Na ATR krystal se pokládal vzorek o rozměrech 5×1 cm opracovanou stranou dolů. Vzorek byl přitažen šroubem, protože musí být v těsném kontaktu s ATR krystalem. Při malém dotažení by spektrometr nenaměřil vůbec FTIR spektra. Nebo by se také mohlo stát, že by spektrum bylo zkreslené šumem, který by byl vyvolaný přítomností vzduchu a nečistot mezi vzorkem a ATR krystalem. FTIR spektra se zobrazují v programu HYPER IR a výsledný graf je závislost absorbance na vlnočtu. Výsledné spektra bylo možné porovnávat s databází (knihovnou), která obsahuje různé druhy spekter polymerů.



Obrázek 38 – Ukázka FTIR-ATR spektra pro PE [54].

Na obrázku 38 jsou vidět dvě FTIR spektra. Spektrum s označením 1 znázorňuje neopracovaný vzorek PE a druhé spektrum s označením 2 znázorňuje plazmovaný vzorek argonem po dobu 2 minut [54].

8 VYHODNOCENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

V této kapitole se bude hodnotit vliv plazmatu na smáčení povrchu syntetických polymerů. Diskutovat se bude o době opracování plazmou v závislosti na smáčivosti zkoušených polymerů. Hodnocení bude probíhat pomocí kontaktních úhlů smáčení metodou sedící kapky, Wilhelmyho metodou a také FTIR spektroskopie s ATR technikou. Pro lepší diskuzi jsou zde zahrnuty grafy, které tvoří součást vyhodnocování výsledků.

8.1 Výsledky měření ze See Systému pro měření statických kontaktních úhlů smáčení - metodou sedící kapky

V následující tabulce 4 jsou průměrné hodnoty kontaktního úhlu smáčení θ pro tři polymery v závislosti na čase plazmování a pro tři různé smáčecí (testovací) kapaliny. Pro každou smáčecí kapalinu bylo měřeno 5 KÚS metodou sedící kapky a byl spočítán aritmetický průměr, směrodatná odchylka a chyba měření. Tyto údaje jsou uvedeny v příloze PI. Z tabulky 4 je zřejmé, že na čistých vzorcích neupravovaných plazmatem jsou hodnoty kontaktních úhlů s porovnáním s plazmovanými vzorky vyšší tzn., že se projevila plazmatická úprava. Z naměřených výsledků je tedy vidět, že s rostoucím časem plazmování klesá kontaktní úhel. Odůvodnění pro tento průběh je takový, že na povrchu původního nepolárního polymeru dojde vlivem plazmatické modifikace k inkorporaci polárních funkčních skupin (-COOH, -C=O, -OH), a tím se zvýší povrchová energie polymeru, která se pak projeví nižší hodnotou kontaktního úhlu smáčení testovací kapaliny. Vzrůst hodnoty kontaktního úhlu smáčení při delším působení plazmatu lze přisoudit odleptání aktivované vrstvy a obnažení původního nepolárního povrchu. Naměřené výsledky byly dále použity ke grafickému vyhodnocení, kde je viditelný klesající charakter kontaktních úhlů smáčení. V grafech nejsou znázorněné chybové úsečky z důvodu malého měřítka grafů k poměru chybových úseček. Chyba měření se pohybovala 0,3-4° to značí, že při měření bylo dbáno na přesnost.

	VODA					
t (sec)	PE	PP	PS			
0	87,2 ± 1,0	72,6 ± 2,9	93,4 ± 1,9			
30	52,6 ± 0,7	51,4 ± 2,1	29,0 ± 2,0			
120	41,7 ± 2,2	47,5 ± 0,7	9,7 ± 0,5			
360	58,6 ± 1,0	51,2 ± 1,3	11,8 ± 0,9			
	GLYCEROL					
t (sec)	PE	PP	PS			
0	77,1 ± 4,0	70,6 ± 1,0	83,8 ± 1,5			
30	46,1 ± 0,5	50,5 ± 2,1	$14,5 \pm 0,8$			
120	39,3 ± 2,6	48,4 ± 1,4	19,1 ± 1,8			
360	55,2 ± 1,1	51,0 ± 1,8	10,3 ± 1,0			
	ETYLENGLYKOL					
t (sec)	PE	PP	PS			
0	61,9 ± 0,9	61,5 ± 1,0	42,1 ± 0,7			
30	26,9 ± 1,1	32,0 ± 0,3	13,7 ± 0,8			
120	27,6 ± 0,6	$25,2 \pm 0,6$	10,2 ± 0,8			
360	$24,4 \pm 0,5$	31,8 ± 0,7	5,1 ± 0,4			

Tabulka 4 - Průměrné hodnoty statických kontaktních úhlů smáčení s chybou měření pro polymery se 3 smáčecími kapalinami.



Graf 1 – Závislost průměrných hodnot statických kontaktních úhlů smáčení na době plazmování pro vodu.



Graf 2 – Závislost průměrných hodnot statických kontaktních úhlů smáčení na době plazmování pro glycerol.



Graf 3 – Závislost průměrných hodnot statických kontaktních úhlů smáčení na době plazmování pro etylenglykol.

8.2 Výsledky měření z Wilhelmyho metody pro měření dynamických kontaktních úhlů smáčení – (KRŰSS)

V následující tabulce 5 jsou průměrné hodnoty postupujícího kontaktního úhlu θ_A a ustupujícího kontaktního úhlu θ_R pro tři polymery v závislosti na čase plazmování a pro tři různé smáčecí kapaliny. Byla také spočítána hystereze kontaktních úhlů smáčení. Pro každou smáčecí kapalinu byly měřeny 3 KÚS Wilhelmyho metodou a byl spočítán aritmetický průměr, směrodatná odchylka a chyba měření. Tyto údaje jsou uvedeny v příloze PII. Dynamické kontaktní úhly smáčení vypovídají o podobném charakteru jako statické úhly smáčení. Opět je evidentní vliv plazmatické modifikace na hodnotu kontaktního úhlu smáčení, odůvodnění je uvedeno v sekci 8.1. Ustupující kontaktní úhel smáčení je citlivější na oblasti povrchu s vysokou povrchovou energií, tím lze vysvětlit výrazně nižší hodnotu ustupujícího úhlu v porovnání s postupujícím a také horší konzistentnost výsledků. Hystereze kontaktních úhlů smáčení u neupravovaných vzorků s porovnání s plazmovanými je mnohem nižší, hlavně u redestilované vody a etylenglykolu. Dalo by se říci, že s rostoucí dobou plazmatické úpravy klesá hystereze kontaktního úhlu smáčení. Naopak u glycerolu se hystereze mírně zvyšuje, což má nejspíš za následek intenzivnější interakce polárních skupin generovaných plazmatem s -OH skupinami. Naměřené výsledky byly také použity ke grafickému vyhodnocení jako u statických kontaktních úhlů smáčení. Jak už bylo řečeno dynamické KÚS mají opět klesající charakter. Chyba měření se pohybovala 0,3-4°.

VODA							
	P	PE	P	P	PS		
t (sec)	θ _A [°]	θ _R [°]	θ _A [°]	θ _R [°]	θ _A [°]	θ _R [°]	
0	87,8 ± 1,8	51,1 ± 2,6	84,6 ± 2,6	29,6 ± 2,1	88,7 ± 2,7	39,0 ± 2,6	
30	59,9 ± 0,6	40,8 ± 0,5	64,1 ± 1,3	19,0 ± 4,0	43,8 ± 3,1	27,6 ± 3,6	
120	57,0 ± 0,8	34,9 ± 2,0	61,4 ± 0,7	34,0 ± 1,5	43,2 ± 2,3	29,9 ± 1,9	
360	58,6 ± 0,5	30,7 ± 1,9	59,0 ± 2,1	38,0 ± 1,4	43,8 ± 2,2	30,0 ± 2,0	
			GLYCERO	L			
PE			PP		PS		
t (sec)	θ _A [°]	θ _R [°]	θ _A [°]	θ _R [°]	θ _A [°]	θ _R [°]	
0	87,7 ± 1,5	47,5 ± 3,7	83,7 ± 1,0	39,1 ± 4,2	84,6 ± 0,5	42,7 ± 1,7	
30	73,0 ± 1,4	22,8 ± 2,7	72,7 ± 0,8	33,5 ± 0,4	55,3 ± 0,8	23,8 ± 0,7	
120	75,4 ± 0,4	19,1 ± 0,6	79,2 ± 1,4	33,6 ± 1,5	52,4 ± 2,2	22,5 ± 2,7	
360	73,0 ± 1,6	19,3 ± 1,8	79,9 ± 0,3	29,3 ± 1,6	55,4 ± 3,7	23,1 ± 1,3	
	ETYLENGLYKOL						
PE		PP		PS			
t (sec)	θ _A [°]	θ _R [°]	θ _Α [°]	θ _R [°]	θ _A [°]	θ _R [°]	
0	66,8 ± 2,1	26,9 ± 2,2	60,9 ± 1,4	31,1 ± 3,1	64,5 ± 0,7	26,7 ± 1,6	
30	36,1 ± 1,5	17,3 ± 1,9	36,4 ± 2,3	13,7 ± 2,8	21,5 ± 1,2	12,0 ± 1,1	
120	30,7 ± 1,4	16,0 ± 1,3	32,7 ± 3,0	17,5 ± 1,5	19,3 ± 0,5	13,4 ± 1,2	
360	21,7 ± 3,4	12,1 ± 1,0	29,9 ± 2,5	17,0 ± 0,8	17,0 ± 1,6	10,9 ± 1,1	

Tabulka 5 – Průměrné hodnoty dynamických kontaktních úhlů smáčení s chybou měření pro polymery se 3 smáčecími kapalinami.

	VODA			GLYCEROL			ETYLENGLYKOL		
	Δθ [°]			Δθ [°]			Δθ [°]		
t (sec)	ΡΕ	PP	PS	PE	PP	PS	ΡΕ	PP	PS
0	36,7	55,0	49,7	40,2	44,6	41,9	39,9	29,8	37,8
30	19,1	45,1	16,2	50,2	39,2	31,5	18,8	22,7	9,5
120	22,1	27,4	13,3	56,3	45,6	29,9	14,7	15,2	5,9
360	27,9	21,0	13,8	53,7	50,6	32,3	9,6	12,9	6,1

Tabulka 6 – Hystereze dynamických kontaktních úhlů smáčení.



Graf 4 – Závislost průměrných hodnot dynamických kontaktních úhlů smáčení na době plazmování pro vodu.



Graf 5 – Závislost průměrných hodnot dynamických kontaktních úhlů smáčení na době plazmování pro glycerol.



Graf 6 – Závislost průměrných hodnot dynamických kontaktních úhlů smáčení na době plazmování pro etylenglykol.

8.3 FTIR spektra

Výsledky z FTIR spektrometru jsou spektra v rozmezí 4000-750 cm⁻¹ při počtu opakování po 220 skenech. Všechny FTIR spektra jsou v příloze PIII. Spektra pro polyetylen vyšly z měřených polymerů nejlépe, protože se daly jednotlivé píky přirovnat k absorpčním pásům, které definují polyetylen. U dalších zkoušených polymerů (PP, PS) se nepodařilo dosáhnout použitelných spekter s předpokladem výskytu funkčních skupin, které by potvrdily vliv plazmatu na materiál. Důsledek toho výsledku nejspíš bylo malé dotáhnutí materiálu na ATR krystal, protože polystyren je velice tvrdý a houževnatý materiál, proto se nepodařilo dosáhnout ideálního kontaktu mezi ATR krystalem a polymerním materiálem. IR záření proniká do poměrně velké hloubky materiálu ve srovnání s tloušťkou modifikované vrstvy, je proto diskutabilní, jestli je metoda ATR vhodná pro sledování povrchových plazmatických modifikací v tuhých polymerech.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo zjistit, zda má plazmová modifikace povrchu vliv na smáčivost povrchů syntetických polymerů. V teoretické části bylo popsáno plazma z různých hledisek a především byly popsány druhy výbojů v plazmatu. Také byly popsány experimentální metody pro vyhodnocení úpravy plazmou, jako je kontaktní úhel smáčení, spektrální a mikroskopické metody.

V praktické části byly provedeny experimenty na různých typech polymerů (PE, PP, PS). Na různě upravených polymerech plazmatickou modifikací v časových intervalech (30, 120, 360 sekund) byly měřeny statické a dynamické kontaktní úhly smáčení při pokojové teplotě 25±1°C pro tři testovací (smáčecí) kapaliny – redestilovaná voda, glycerol, etylenglykol. Statické kontaktní úhly smáčení byly měřeny pomocí metody sedící kapky na See Systému a dynamické kontaktní úhly smáčení byly měřeny na tensiometru pomocí Wilhelmyho metody. Pro charakterizaci chemických změn v důsledku opracování plazmatem byly měřeny také FTIR spektra ATR metodou.

Z výsledku měření bylo zjištěno, že při měření statických i dynamických kontaktních úhlů smáčení má velký vliv plazmatická úprava na povrchu polymerů. Z výsledků statických kontaktních úhlů smáčení bylo zřejmé, že plazmované vzorky jsou více hydrofilní než neupravované vzorky, kde byl viditelný značný pokles kontaktních úhlů smáčení s rostoucí délkou úpravy polymerů plazmatem (tabulka 4-5). Změny kontaktních úhlů smáčení jsou největší a nejvýraznější v krátkých plazmovacích časech (30 a 120 sekund). Zajímavým zjištěním bylo, že při měření dynamických kontaktních úhlů smáčení se hystereze zvyšovala u glycerolu a naopak klesala u redestilované vody a etylenglykolu (tabulka 6). Naměřené FTIR spektra nebyly při experimentech považovány za vhodné pro vyhodnocení vlivu plazmatu na povrchu tuhé látky a k určení chemických změn, protože modifikovaná vrstva plazmatu nebyla prokazatelná na výsledných spektrech.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1]	AUBRECHT V.: Technické aplikace plazmatu – současný stav
	trendy a vývoje. Vutium, Brno 2003. ISBN 80-214-2517-2.
[2]	KREJČÍ V.: Plazma, čtvrté skupenství hmoty. I. Vydání, Orbis, Praha 1974.
[3]	CHEN F.F.: Úvod do fyziky plazmatu. Přel. K. Rohlena. 3. Vydání, ČSAV
	v Praze 1984. Přel. z: Introduction to Plasma Physics.
[4]	Wikipedia: Internetová encyklopedie: Fyzika plazmatu [on-line].
	[cit. 2009-11-22]. Dostupný z www:
	http://cs.wikipedia.org/wiki/Fyzika_plazmatu
[5]	LIŠKOVÁ M.: Plazmochemické reakce – studijní text. MU Brno [on-line].
	2008, [cit. 2009-11-22]. Dostupný z www:
	<http: 77987="" is.muni.cz="" plasmochemie.doc="" prif_m="" th=""></http:>
[6]	Techmania-Science centre-Edutorium: Plazma [on-line]. 2008,
	[cit. 2009-11-23]. Dostupný z www:
	http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika
	&xser=4d6f6c656b756c6f76e12066797a696b61h&key=616>
[7]	SCHMIEDT L. a kol.: Plazma. MFF UK Praha [on-line]. [cit. 2009-11-22].
	Dostupný z www: http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=0
[8]	PLŠKO E., KANICKÝ V., TOMAN J. a kol.: Optická emisní spektro-
	metrie s indukčně vázaným plazmatem. 2 THETA, Český Těšín, 1994.
[9]	LIBRA M., KLUIBER Z.: Plazma je všudem kolem nás. [on-line]. 2009,
	[cit. 2009-12-6]. Dostupný z www:
	<pre><http: index.php?id_document="22863" www.odbornecasopisy.cz=""></http:></pre>
[10]	KUBEŠ P.: Impulzní silnoproudé výboje a jejich diagnostika - studijní
	text pro doktorské stadium. FEL ČVUT Praha [on-line]. 2004,
	[cit. 2010-2-23]. Dostupný z www: <u><www.aldebaran.cz studium="" vyboje.pdf=""></www.aldebaran.cz></u>
[11]	Gymnázium F. X. Šaldy: Vedení elektrického proudy v plynech a ve vakuu.
	Honsoft, Liberec [on-line]. Verze 1, 2006, [cit. 2010-2-23]. Dostupný
	z www: <u><jan.gfxs.cz elektro="" files="" plyny.pdf="" studium=""></jan.gfxs.cz></u>

[12]	FUKÁTKO T.: Detekce a měření různých druhů záření, 5. díl
	Senzory neelektrických veličin. 1. Vydání, BEN - technická literatura,
	Praha 2007. ISBN 978-80-7300-193-3.
[13]	SHALOM E., YAFFA E.: The Fourth State of Matter, An Introduction
	to Plasma Science. Second edition, Institute of Physics Publishing,
	Bristol 2001. ISBN 0-7503-0740-4.
[14]	VIKOVÁ M.: Fyzikální úpravy povrchu textilních materiálů I - přednášky
	z textilní fyziky. FT TU Liberec [on-line]. 2008, [cit. 2010-2-25].
	Dostupný z www:
	<pre><http: 12.fyzik%c3%a1ln<="" depart="" ktc="" pre="" sylaby="" textilni_fyzika="" www.ft.tul.cz=""></http:></pre>
	%C3%AD%20%C3%BApravy%20povrchu%20I.pdf>
[15]	JELÍNEK Z.: Elektrotechnika 2 – učební texty [on-line]. 2009,
	[cit. 2010-2-28]. Dostupný z www:
	http://doplnky.yc.cz/Elektrotechnika_2/Rekapitulace/rekapitulace_33.pdf
[16]	KOLOUCH A.: Depozice tenkých vrstev TiO ₂ metodou PECVD -
	přednáška. TU Liberec [on-line]. [cit. 2010-3-6]. Dostupný z www:
	<vakspol.cz kolouch_lsvt06.pdf="" lsvt06=""></vakspol.cz>
[17]	Katedra fyziky: Vakuové zařízení s mikrovlnným systémem. Fakulta apliko-
	vaných věd, Západočeská Univerzita [on-line]. 2006, [cit. 2010-3-7].
	Dostupný z www: http://www.kfy.zcu.cz/vyzkum/pristroje/ECR.php
[18]	O Světle: Nový plazmový zdroj [on-line]. 2009, [cit. 2010-3-7]. Dostupný
	z www: http://www.osvetle.cz/index.php/profesional/6-technikaprofes/31-
	<u>novy-plazmovy-zdroj></u>
[19]	HNÁT M.: Vplyv nízkoenergetickej plazmy na povrchové vlastnosti dreva.
	Práca ŠVOČ, STU Bratislava, 2005.
[20]	SZALAY Z.: Plazmová úprava povrchov lignocelulózových materiálov.
	Diplomová práca, UK Bratislava, 2009.
[21]	KAMARYTOVÁ M.: Nízkoteplotní plazmová sterilizace. Nemocniční
	speciál [on-line]. 2007, roč.2, č.1, [cit. 2010-2-27]. Dostupný z www:

<a>http://www.jnjcz.cz/file/pdf/tisk/nemspec/07 01 29 Nizkoteplotni plazmova sterilizace - revolucni technologie.pdf> [22] KRAUS V.: Povrchy a jejich úpravy. 1. Vydání, Západočeská Univerzita v Plzni, 2000, ISBN 80-7082-668-1. [23] KRČMA F.: Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. Zpravodaj ČVS 2006/1-2, Praha 2006, ISSN 1213-2705. [24] LÁSKA L.: Elementární procesy a chemické reakce v plazmatu. Československý časopis pro fyziku. 1979, č. 4, Svazek 29, Sekce A, str. 321-432. Fyzikální ústav ČSAV, Praha. [25] CHAN CH. M.: Polymers Surface Modification and Characterization. Hanser/Gardner, Munich 1994. ISBN 3-446-15870-7. [26] NETRVALOVÁ A .: Fyzikální vlastnosti ofsetových barev inkredible. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, 2008. BARTOVLSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii [27] - výkladový slovník. VŠCHT Praha [on-line]. 2005, [cit. 2010-4-16]. Dostupný z www: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid es-001/ hesla/mereni uhlu smaceni.html> [28] Osel: Objective Source E-Learning: Samočistící sklo z lotosového listu nebo motýlých křídel [on-line]. 2005, [cit. 2010-5-2]. Dostupný z www: <http://www.osel.cz/index.php?clanek=1221> [29] Salum: Smluvní lakovna: Lakování plastů část I [on-line]. 2008, [cit. 2010-4-18]. Dostupný z www: <http://www.salum.cz/cz press lakovani plastu postup.htm> [30] Tesla Jihlava a.s.: Smáčivost – obrázek. [on-line]. [cit. 2010-5-1]. Dostupný z www: <http://www.teslaji.cz/obrazkyslovnik/80acz.jpg> [31] Kmlinux: *Měření povrchového napětí* – přednáška. ČVUT Praha [on-line]. [cit. 2010-4-14]. Dostupný z www: Mereni povrch napeti/Maxpull.doc. > KVÍTEK L., PIKAL P., KOVAŘÍKOVÁ L., HRBÁČ J.: Studium [32]

smáčivosti práškových anorganických pigmentů na základě měření hodnot dynamického kontaktního úhlu Wilhelmyho metodou. Palackého Univerzita Olomouc 2002.

- [33] KVÍTEK L.: *Heterogenní systémy* elektronické skripta. Palackého Univerzita Olomouc [on-line]. 2009, [cit. 2010-4-14]. Dostupný z www: http://chemikalie.upol.cz/skripta/hs/hs.pdf
- [34] MILATA V., SEGĽA P.: Spektrálne metódy v chémii. STU Bratislava, Bratislava 2004. ISBN 80-227-2049-6.
- [35] OTYEPKA M.: UV-VIS spektroskopie, kvantová chemie a počítačová chemie. Katedra fyzikální chemie, PřF, UP Olomouc [on-line].
 [cit. 2010-3-19]. Dostupný z www: <<u>fch.upol.cz/vyzkum/srozum/pocitacovach.pdf</u>>
- [36] ŘEZANKA P.: Spektrofotochemie ve viditelné oblasti spektra 1. díl. [on-line]. [cit. 2010-5-7]. Dostupný z www: http://ksicht.iglu.cz/serial.php?id serie=1>
- [37] KANIA P.: Infračervená spektroskopie studijní návody k laboratoři analytické chemie, VŠCHT Praha [on-line]. 2007, [cit. 2010-3-1]. Dostupný z www: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7 IC.pdf>
- [38] Katedra analytické chemie: Infračervená spektroskopie. PřF, UK Praha [on-line]. [cit. 2010-3-1]. Dostupný z www: www.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [39] MACHALÍKOVÁ J.: FTIR pro PH. Dopravní fakula Jana Pernera, Univerzita Pardubice [on-line]. 2007, [cit. 2010-2-13]. Dostupný z www: www: www:
- [40] ŠÍMA J.: Spektrometrické analytické metody přednášky III část. Ústav chemie a biochemie, Biologická fakulta Jihočeské Univerzity [on-line].
 [cit. 2010-2-27]. Dostupný z www:
 http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/vybranemet.htm
- [41] KUBÁČEK P., MICHALIČKOVÁ Z.: *EPR spektroskopie*. Ústav chemie,
| | PřF, MU Brno [on-line]. 2002, [cit. 2010-2-27]. Dostupný z www: |
|------|---|
| | <pre><http: cheminfo.chemi.muni.cz="" epr="" ianua="" mereni.htm="" teorie=""></http:></pre> |
| [42] | Edlin: Physical Electronics: Systém XPS-ESCA [on-line]. [cit. 2010-5-1]. |
| | Dostupný z www: http://www.edlin.cz/phi/xps1.htm |
| [43] | TOMKOVÁ E.: Struktura povrchu - učební texty., Katedra elektroniky |
| | a vakuové fyziky, MFF, UK Praha [on-line]. 2002, [cit. 2010-5-1]. |
| | Dostupný z www: |
| | ">http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/Fyzika_povrchu/> |
| [44] | ZMEŠKAL O.: Optické mikroskopy, prezentace. Fakulta chemická, VUT |
| | Brno [on-line]. 2003, [cit. 2010-5-5]. Dostupný z www: |
| | <pre><http: 04_opticke="" mikroskopy.pdf="" obring="" presentace_2003="" www.fch.vutbr.cz="" ~zmeskal=""></http:></pre> |
| [45] | KOŠŤÁKOVÁ E · Testování nanovlákenných materiálů a rizika materialů - |
| [] | 11. přednáška. Katedra netkaných textilií . Fakulta textilní. TU Liberec |
| | [on-line], [cit. 2010-4-16], Dostupný z www: |
| | <pre>(http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/11.predn%C3%A1ska%20 vizualiz</pre> |
| | <u>ace.pdf</u> |
| [46] | Laboratoř NMR Spektroskopie: <i>Elektronová mikroskopie</i> - přednáška. |
| | VŠCHT Praha [on-line]. [cit. 2010-4-16]. Dostupný z www: |
| | http://www.vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf |
| [47] | Koneko: Internetový obchod laboratorných přístrojů: Mikropipeta - obrázek. |
| | [on-line]. 2010, [cit. 2010-5-3]. Dostupný z www: |
| | <pre><http: pipety_eppendorf~c96.html="" www.obchod.laboratore.cz=""></http:></pre> |
| [48] | Ústav fyziky a meteriálového inženýrství: Přístrojové vybavení. Fakulta |
| | Technologická, UTB Zlín [on-line]. 2009, [cit. 2010-5-1]. Dostupný |
| | z www: http://www.ft.utb.cz/czech/ufmi/vybaveni.html |
| [49] | Cost: Photocatalytic Technologies and Novel Nanosurfaces Materials - |
| | Critical Issues: See System – obrázek [on-line]. [cit. 2010-5-1]. Dostupný z |
| | www: < <u>http://www.cost540.com/img/sees.jpg></u> |
| [50] | HAVLÍČEK V., OSTEN M., ŠŇUPÁREK J.: Přehled plastických hmot. |
| | 2 vydání, SNTL, Praha, 1960. |
| [51] | MLEZIVA J.: Polymery - Struktura, vlastnosti a použití. 1 vydání, |
| | SOBOTÁLES, Praha 1993. ISBN 80-901570-4-1. |

[52]	STOKLASA K.: Makromolekulární chemie II - Polymerní materiály -
	studijní materiály. Fakulta technologická, UTB Zlín.
[53]	Advex Instruments: Recording of the drop profile for See System – obrázek
	[on-line]. [cit. 2010-5-1]. Dostupný z www:
	<pre><http: index.php?option="com_content&task</pre" www.advex-instruments.cz=""></http:></pre>
	=view&id=1&Itemid=26>

 [54] SHI L. S., WANG L. Y., WANG Y. N.: The investigation of argon plasma surface modification to polyethylene: Quantitative ATR-FTIR spectroscopic analysis. European Polymer Journal. 2006, vol. 42, p. 1625–1633. ISSN 0014-3057.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AgCl	Chlorid stříbrný			
Al ₂ 0 ₃	Oxid hlinitý			
ATR	Attenuated Total Reflectance – zeslabená totální reflektance			
Ar	Argon			
B_0	Magnetická indukce [T]			
CCD	Charge Couple Device – obrazový plošný detektor			
CO ₂	Oxid uhličitý			
C ¹³	Izotop uhlíku			
DBD	Dielectric Barrier Discharge – dielektrický bariérový výboj			
e	Elementární náboj elektronu [C]			
ECP	Elektronová cyklotronová rezonance			
EPR	Elektronová paramagnetická rezonance			
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – elektronová spektroskopie			
	pro chemickou analýzu			
E _{st}	Střední kinetická energie [J]			
ε ₀	Permitivita vakua [F/m]			
θ	Kontaktní úhel smáčení [°]			
θ_A	Advancing contact angle - postupující kontaktní úhel [°]			
θ_R	Receding contact angle – ustupující kontaktní úhel [°]			
F	Síla [N]			
f	Frekvence [Hz]			
FTIR	Fourier Transform Infrared – Infračervená spektroskopie s Fourierovou			
	transformací			
φ	Elektrický potenciál [V]			
g	Tíhová konstanta [m.s ⁻²]			

Ge	Germanium			
γ_{lg}	Povrchové napětí mezifázového rozhraní kapalina-plyn [mN/m]			
γ_{sg}	Povrchové napětí mezifázového rozhraní pevná látka-plyn [mN/m]			
γ_{sl}	Povrchové napětí mezifázového rozhraní pevná látka-kapalina [mN/m			
HDPE	High Density Polyetylene – vysoko hustotní polyetylen			
H^{1}	Izotop vodíku			
IČ	Infračervené záření			
IR	Infrared – infračervené záření			
k	Boltmannova konstanta [J/K]			
KÚS	Kontaktní úhel smáčení			
LDPE	Low Density Polyetylene – nízko hustotní polyetylen			
λ_D	Debyeova délka [m]			
MW	Microwave - mikrovlnný (výboj)			
μ	Magnetický moment [A.m ²]			
$\mu_{ m L}$	Orbitální magnetický moment [A.m ²]			
$\mu_{\rm S}$	Spinový magnetický moment [A.m ²]			
NMR	Nukleární magnetická rezonance			
NTP	Nízko teplotní plazma			
N _D	Plazmatický parametr			
N_2	Dusík			
OM	Optická mikroskopie			
O ₂	Kyslík			
ω_p	Plazmová frekvence [Hz]			
PE	Polyetylen			
РР	Polypropylen			
PS	Polystyren			

RF	Radiofrekvenční (výboj)			
ρ	Hustota [g/cm ³]			
SDBD	Surface Dielectric Barrier Discharge – povrchový dielektrický bariérový			
	výboj			
See Systém	Surface Energy Evalution System – Systém pro výpočet povrchové energie			
SEM	Scanning Electron Microscope – skenovací elektronový mikroskop			
Si	Křemík			
SiO ₂	Oxid křemičitý			
SO_2	Oxid siřičitý			
SO ₃	Oxid sírový			
Т	Teplota [K]			
τ	Střední doba mezi srážkami [s]			
UV	Ultraviolet – ultrafialová oblast			
UV-Vis	Ultraviolet and Visible – ultrafialová a viditelná oblast			
VDBD	Volume Dielectric Barrier Discharge – objemový dielektrický bariérový			
	výboj			
VIS	Visible – viditelná oblast			
V-A	Volt-Ampérová charakteristika			
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy – rentgenová fotoelektrická			
	Spektroskopie			
ZnSe	Selenid zinečnatý			
Δθ	Hystereze kontaktního úhlu [°]			

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Čtyři skupenství hmoty [5]	. 15
Obrázek 2 - Závislost skupenství na množství dodané energie [6]	. 15
Obrázek 3 – Různé typy plazmatu podle koncentrace a teploty elektronů [1]	. 16
Obrázek 4 – Stínící vrstva kolem nábojů vložených do plazmatu [9]	. 19
Obrázek 5 – Průběh potenciálu ve stínící vrstvě plazmatu [9]	. 20
Obrázek 6 – Typické oblasti pro některé typy plazmatu [9]	
Obrázek 7 – Lavinová ionizace [11]	23
Obrázek 8 – Volt-Ampérová charakteristika stejnosměrných výbojů [13]	24
Obrázek 9 – Vznik ionizovaného vzduchu mezi elektrodami [11]	25
Obrázek 10 – V-A charakteristika obloukového výboje [10]	
Obrázek 11 – Hlavní části doutnavého výboje a průběh potenciálu [10]	. 27
Obrázek 12 – Schéma indukčního výboje [16]	. 29
Obrázek 13 – Schéma kapacitního výboje [16]	. 30
Obrázek 14 – Popis mikrovlnného zdroje plazmatu [17]	. 31
Obrázek 15 – Rovinné a kruhovité uspořádání elektrod VDBD [20]	. 32
Obrázek 16 – Uspořádání elektrod SDBD [20]	. 33
Obrázek 17 – Uspořádání koplanárního dielektrického bariérového výboje [20]	. 33
Obrázek 18 – Schematické znázornění kapky na povrchu pevné fáze [26]	. 37
Obrázek 19 – Hydrofobní a hydrofilní chování kapaliny na povrchu pevné látky [30]	. 39
Obrázek 20 – Znázornění kapky s velkým povrchovým napětím (A) a s malým	
povrchovým napětím (B) [28]	. 39
Obrázek 21 – Princip měření kontaktního úhlu smáčení metodou sedící kapky [27]	. 40
Obrázek 22 – Princip Wilhelmyho metody při průchodu mezifázovým rozhraním (A),	
těsně před odtržením mezifázového rozhraní (B) [31]	
Obrázek 23 – Hystereze kontaktního úhlu smáčení při Wilhelmyho metodě [33]	42
Obrázek 24 – Schéma jednopaprskového UV-Vis spektrometru [36]	44
Obrázek 25 – Schéma totální odrazu na rozhraní ATR hranol-vzorek [39]	. 45
Obrázek 26 – Schéma metody pro víceodrazový ATR krystal [39]	. 45
Obrázek 27 – Schéma NMR spektroskopu [40]	46
Obrázek 28 – Schéma EPR spektroskopu [41]	. 47
Obrázek 29 – Princip metody XPS [43]	. 48
Obrázek 30 – Princip rastrovacího elektronového mikroskopu [45]	. 50

Obrázek 31 – Mikropipeta [47].	53
Obrázek 32 – Plazmochemický reaktor [48]	54
Obrázek 33 – See Systém [49]	54
Obrázek 34 – Tensiometr [48]	55
Obrázek 35 – FTIR spektrometr [48].	55
Obrázek 36 – Příklad vyhodnocování KÚS pomocí softwaru See Systém [53]	58
Obrázek 37 – Příklad vyhodnocování KÚS Wilhelmyho metodou	59
Obrázek 38 – Ukázka FTIR-ATR spektra pro PE [54]	60

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Základní přehled reakcí probíhající v plazmatu [23]	. 36
Tabulka 2 – Přehled barev záření o dané vlnové délce z oblasti viditelného světla	
[35]	. 43
Tabulka 3 – Vlastnosti kapalin při měření dynamických úhlů smáčení	. 60
Tabulka 4 - Průměrné hodnoty statických kontaktních úhlů smáčení s chybou měření	
pro polymery se 3 smáčecími kapalinami	. 62
Tabulka 5 – Průměrné hodnoty dynamických kontaktních úhlů smáčení s chybou	
měření pro polymery se 3 smáčecími kapalinami	. 65
Tabulka 6 – Hystereze dynamických kontaktních úhlů smáčení	. 65

SEZNAM ROVNIC

$ninn \approx 2,4 * 1021 T3/2ni e - Ui/kT$ (1)	17
$fu = A \exp - \frac{12mu^2}{kT} \qquad (2).$	18
$Est = 12kT \tag{3}$	18
$Est = 32kT \tag{4}$	18
T = 1,6 * 10 - 191,38 * 10 - 23 = 11600 K (5)	19
$\lambda D = \varepsilon 0 kT ene 21/2 \qquad (6) \dots$	20
$\omega p = e^2 n - \varepsilon 0 m - \tag{7}$	21
$\tau = nn\sigma v - 1 = nn\sigma - 1 = mekTe \qquad (8)$	22
$\gamma lg cos \theta = \gamma s g - \gamma s l \qquad (9).$	37
$F = L * \gamma * \cos\theta - V * \rho * g \qquad (10).$	41
$Fmax = 2l + t * \gamma * \cos\theta + t * l * hmax * g * (\rho A - \rho B) $ (11)	41
$\mu = \gamma . P \tag{12}$	46

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 – Závislost průměrných hodnot statických kontaktních úhlů smáčení na	době
plazmování pro vodu	
Graf 2 – Závislost průměrných hodnot statických kontaktních úhlů smáčení na	době
plazmování pro glycerol	
Graf 3 – Závislost průměrných hodnot statických kontaktních úhlů smáčení na	době
plazmování pro etylenglykol	
Graf 4 - Závislost průměrných hodnot dynamických kontaktních úhlů smáčen	ıí na
době plazmování pro vodu	66
Graf 5 - Závislost průměrných hodnot dynamických kontaktních úhlů smáčen	ıí na
době plazmování pro glycerol	66
Graf 6 - Závislost průměrných hodnot dynamických kontaktních úhlů smáčen	ıí na
době plazmování pro etylenglykol	67

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA PI: NAMĚŘENÉ HODNOTY SEE SYSTÉMEM PŘÍLOHA PII: NAMĚŘENÉ HODNOTY WILHELMYHO METODOU PŘÍLOHA PIII: FTIR SPEKTRA POLYMERŮ

PŘÍLOHA P I: NAMĚŘENÉ HODNOTY SEE SYSTÉMEM

PE_neopracované vzorky				
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL	
1	88,6	86,5	63,4	
2	86,5	85,9	61,8	
3	83,9	69,8	59,6	
4	87,2	67,3	60,0	
5	89,9	75,8	64,5	
aritmetický průměr	87,2	77,1	61,9	
směrodatná odchylka	2,0	8,0	1,9	
chyba měření	1,0	4,0	0,9	
PP_neopracované vzorky				
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL	
1	75,8	71,7	62,5	
2	73,6	71,9	62,1	
3	63,9	71,9	61,9	
4	68,7	71,2	57,7	
5	80,9	66,5	63,5	
aritmetický průměr	72,6	70,6	61,5	
směrodatná odchylka	5,8	2,1	2,0	
chyba měření	2,9	1,0	1,0	
PS_neopracované vzorky				
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL	
1	98,2	78,5	42,6	
2	92,2	86,5	43,9	
3	87,1	83,2	40,7	
4	94,3	86,7	43,2	
5	95,3	84,0	40,2	
aritmetický průměr	93,4	83,8	42,1	
směrodatná odchylka	3,7	3,0	1,4	
chyba měření	1,9	1,5	0,7	

PE_30 sec. plazmované vzorky			
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL
1	51,9	44,7	25,2
2	50,4	46,2	28,9
3	52,5	47,7	24,1
4	54,1	45,5	29,6
5	54,1	46,3	26,6
aritmetický průměr	52,6	46,1	26,9
směrodatná odchylka	1,4	1,0	2,1
chyba měření	0,7	0,5	1,1
PP_30 sec. plazmované vzorky			
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL
1	54,5	54,6	32,6
2	56,8	47,0	31,2
3	46,3	46,3	31,4
4	46,5	48,0	32,9
5	52,7	56,6	32,0
aritmetický průměr	51,4	50,5	32,0
směrodatná odchylka	4,3	4,2	0,7
chyba měření	2,1	2,1	0,3
PS_30 sec. plazmované vzorky			
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL
1	34,9	15,5	16.4
2	31,5	13,3	15,9
3	23,3	13,0	13,3
4	26,4	13,5	13.3
5	29,1	17,3	11,9
aritmetický průměr	29,0	14,5	13,7
směrodatná odchylka	4,0	1,6	1,7
chyba měření	2,0	0,8	0,8

PE_2 min. plazmované vzorky									
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL						
1	40,8	44,9	27,7						
2	42,3	45,2	29,7						
3	49,8	33,9	27,9						
4	38,1	39,6	27,1						
5	37,4	33,1	25,8						
aritmetický průměr	41,7	39,3	27,6						
směrodatná odchylka	4,4	5,2	1,3						
chyba měření	2,2	2,6	0,6						
PP_2 min. plazmované vzorky									
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL						
1	45,5	46,2	23,3						
2	47,3	48,8	25,3						
3	46,6	53,7	24,9						
4	48,6	45,8	26,7						
5	49,6	47,6	25,6						
aritmetický průměr	47,5	48,4	25,2						
směrodatná odchylka	1,4	2,8	1,1						
chyba měření	0,7	1,4	0,6						
PS_2 m	iin. plaz	mované vzor	ky						
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL						
1	8,1	18,9	8,5						
2	10,2	19,2	8,8						
3	8,9	25,4	11,6						
4	11,2	16,9	11,7						
5	9,9	14,9							
aritmetický průměr	9,7	19,1	10,2						
směrodatná odchylka	1,1	3,5	1,5						
chyba měření	0,5	1,8	0,8						

PE_6 min. plazmované vzorky									
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL						
1	60,8	55,2	25,7						
2	59,6	53,2	22,6						
3	55,2	52,7	24,5						
4	60,2	56,7	25,2						
5	57,4	58,4	23,8						
aritmetický průměr	58,6	55,2	24,4						
směrodatná odchylka	2,1	2,1	1,1						
chyba měření	1,0	1,1	0,5						
PP_6 min. plazmované vzorky									
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL						
1	53,2	54,3	30,9						
2	51,8	55,0	32,0						
3	51,3	51,1	33,9						
4	46,3	44,7	32,1						
5	53,2	50,1	30,0						
aritmetický průměr	51,2	51,0	31,8						
směrodatná odchylka	2,5	3,7	1,3						
chyba měření	1,3	1,8	0,7						
PS_6 m	in. plaz	mované vzor	ky						
číslo měření	VODA	GLYCEROL	ETYLENGLYKOL						
1	12,3	13,9	5,1						
2	9,3	9,2	3,8						
3	10,2	8,2	5,3						
4	14	9,3	6,2						
5	13,1	10,8	4,9						
aritmetický průměr	11,8	10,3	5,1						
směrodatná odchylka	1,8	2,0	0,8						
chyba měření	0,9	1,0	0,4						

PŘÍLOHA P II: NAMĚŘENÉ HODNOTY WILHELMYHO METODOU

		I	PE_neo	pracované vz	orky				
			_	-	-				
	VOI	DA	r	GLYCE	ROL	-	ETYLENG	IYKOI	-
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]
1	20,18 × 1,91	87,1	51,2	20,20 × 1,90	90,8	54,8	19,67 × 1,89	62,7	22,7
2	20,45 × 1,94	91,1	55,6	20,23 × 1,89	86,5	44,8	19,87 × 1,95	69,4	29,9
3	20,26 × 1,92	85,1	46,6	19,97 × 1,97	85,9	43,0	19, 91 × 2,01	68,3	28,2
arit. průměr		87,8	51,1		87,7	47,5		66,8	26,9
směr. odch.		2,5	3,7		2,2	5,2		2,9	3,1
chyba měř.		1,8	2,6		1,5	3,7		2,1	2,2
	PP_ neopracované vzorky								
	VOI	DA		GLYCEROL			ETYLENGLYKOL		
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]
1	19,87 × 2,01	87,1	25,6	20,02 × 2,03	84,8	42,3	19,09 × 2,00	62,5	37,3
2	19, 99 × 2,02	85,5	30,8	19,57 × 2,10	81,8	30,8	19,50 × 2,19	58,2	28,5
3	20,31 × 2,18	81,2	32,4	19,33 × 2,09	84,5	44,2	19,98 × 2,04	62,0	27,4
arit. průměr		84,6	29,6		83,7	39,1		60,9	31,1
směr. odch.		2,5	2,9		1,3	5,9		1,9	4,4
chyba měř.		2,6	2,1		1,0	4,2		1,4	3,1
		I	PS_ nec	opracované vz	orky				
	VOI	DA		GLYCE	ROL		ETYLENGLYKOL		
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]
1	19,53 × 2,04	92,6	43,4	19,36 × 2,07	83,9	45,8	19,29 × 2,28	64,2	26,7
2	20,13 × 2,12	89,8	34,4	19,27 × 2,02	84,4	42,1	19, 65 × 1,94	63,4	29,4
3	20,15 × 2,06	83,6	39,2	19,60 × 2,20	85,6	40,1	19,64 × 2,18	65 <i>,</i> 9	23,9
arit. průměr		88,7	39,00		84,6	42,7		64,5	26,7
směr. odch.		3,8	3,7		0,7	2,4		1,0	2,2
chyba měř.		2,7	2,6		0,5	1,7		0,7	1,6

PE_30 sec. plazmované vzorky										
	VOL	DA		GLYCEROL			ETYLENGLYKOL			
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	
1	20,32 × 1,88	60,1	40,8	19,99 × 1,93	71,9	28,2	19,76 × 1,86	38,4	16,4	
2	19,88 × 1,92	60,8	41,6	19,96 × 1,87	75,8	19,9	19,98 × 1,85	33,3	14,6	
3	20,2 × 1,93	58,8	39,9	19,84 × 1,88	71,4	20,4	20,06 × 1,96	36,5	20,9	
arit. průměr		59,9	40,8		73,0	22,8		36,1	17,3	
směr. odch.		0,8	0,7		2,0	3,8		2,1	2,6	
chyba měř.		0,6	0,5		1,4	2,7		1,5	1,9	
PP_30 sec. plazmované vzorky										
	VOL	DA		GLYCE	ROL		ETYLENGLYKOL			
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	
1	20,20 × 1,94	63,3	13,6	20,46 × 2,10	71,4	33,2	19,25 × 1,95	33,8	9 <i>,</i> 5	
2	20,18 × 2,05	66,7	16,6	20,07 × 2,02	72,6	33,0	21,12 × 2,00	34,4	12,6	
3	20,52 × 2,04	62,4	26,8	19,72 × 1,95	74,2	34,2	20,36 × 1,99	40,9	19,0	
arit. průměr		64,1	19,0		72,7	33,5		36,4	13,7	
směr. odch.		1,9	5,6		1,1	0,5		3,2	4,0	
chyba měř.		1,3	4,0		0,8	0,4		2,3	2,8	
	PS_30 sec. plazmované vzorky									
	VOE	DA		GLYCEROL			ETYLENGLYKOL			
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	
1	19,48 × 2,10	37,7	21,6	20,18 × 2,01	55,1	25,2	19,28 × 2,10	20,8	10,5	
2	19,12 × 2,18	48,2	34,0	19,27 × 2,00	54,1	23,3	19,46 × 2,13	19,9	11,4	
3	19,54 × 2,07	45,5	27,3	19,72 × 2,15	56,7	22,8	20,21 × 1,87	23,8	14,1	
arit. průměr		43,8	27,6		55,3	23,8		21,5	12	
směr. odch.		4,5	5,1		1,1	1,0		1,7	1,5	
chyba měř.		3,1	3,6		0,8	0,7		1,2	1,1	

PE_2 min. plazmované vzorky										
	VOL	DA		GLYCEROL			ETYLENG	GLYKO	L	
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	
1	19,93 × 1,94	57,2	37,9	20,02 × 1,90	75,4	18,0	20,38 × 1,90	28,0	13,9	
2	20,04 × 1,97	55,5	31,0	19,77 × 1,95	76,0	20,1	20,09 × 1,91	32,7	18,3	
3	20,02 × 1,98	58,2	35,9	19,76 × 1,91	74,7	19,2	19,94 × 2,21	31,3	15,9	
arit. průměr		57,0	34,9		75,4	19,1		30,7	16,0	
směr. odch.		1,1	2,9		0,5	0,9		2,0	1,8	
chyba měř.		0,8	2,0		0,4	0,6		1,4	1,3	
PP_2 min. plazmované vzorky										
	VOL	DA		GLYCE	ROL		ETYLENGLYKOL			
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	
1	20,36 × 2,08	60,1	31,0	19,86 × 2,06	76,6	31,8	21,53 × 1,99	38,2	20,2	
2	19,96 × 2,10	62,5	35,2	19,93 × 1,83	79,9	32,5	20,61 × 1,93	32,1	17,2	
3	20,73 x 2,06	61,7	35,9	20,41 × 1,95	81,2	36,5	20,50 × 2,23	27,7	15,0	
arit. průměr		61,4	34,0		79,2	33,6		32,7	17,5	
směr. odch.		1,0	2,2		1,9	2,1		4,3	2,1	
chyba měř.		0,7	1,5		1,4	1,5		3,0	1,5	
PS_2 min. plazmované vzorky										
	VOL	DA		GLYCEROL			ETYLENGLYKOL			
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	
1	18,58 × 2,12	39,2	26,4	18,76 × 2,01	51,1	17,6	19,48 × 2,13	20,3	15,3	
2	19,26 × 2,10	47,1	33,1	19,45 × 2,03	49,5	27,0	20,51 × 1,86	18,6	13,6	
3	20,53 × 2,19	43,3	30,3	19,72 × 2,15	56,7	22,8	19,98 × 2,10	19,0	11,2	
arit. průměr		43,2	29,9		52,4	22,5		19,3	13,4	
směr. odch.		3,2	2,7		3,1	3,8		0,7	1,7	
chyba měř.		2,3	1,9		2,2	2,7		0,5	1,2	

PE_6 min. plazmované vzorky										
	VOL	DA		GLYCEROL			ETYLENGLYKOL			
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	
1	19,94 × 1,85	58,9	30,7	20,25 × 1,87	72,9	16,8	20,36 × 1,91	26,9	12,5	
2	19,93 × 1,93	59,2	34,0	20,06 × 1,87	75,8	22,9	20,18 × 1,86	22,9	10,2	
3	19,98 × 1,89	57,6	27,3	20,21 × 1,93	70,2	18,3	20,12 × 1,94	15,2	13,6	
arit. průměr		58,6	30,7		73,0	19,3		21,7	12,1	
směr. odch.		0,7	2,7		2,3	2,6		4,9	1,4	
chyba měř.		0,5	1,9		1,6	1,8		3,4	1,0	
PP_6 min. plazmované vzorky										
	VOL	DA		GLYCE	ROL		ETYLENGLYKOL			
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	
1	20,42 × 2,13	54,9	35,5	19,87 × 2,05	79,2	29,0	20,31 × 2,04	28,6	15,4	
2	20,78 × 2,06	60,1	40,2	20,33 × 2,00	80,3	32,2	20,29 × 1,99	26,4	17,4	
3	19,50 × 1,96	61,9	38,2	20,54 × 2,07	80,1	26,6	20,42 × 2,13	34,7	18,1	
arit. průměr		59,0	38,0		79,9	29,3		29,9	17,0	
směr. odch.		3,0	1,9		0,5	2,3		3,5	1,1	
chyba měř.		2,1	1,4		0,3	1,6		2,5	0,8	
	PS_6 min. plazmované vzorky									
	VOE	DA		GLYCE	ROL		ETYLENGLYKOL			
č. m.	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	rozměry vzorku [mm]	θ _Α [°]	θ _R [°]	
1	19,38 × 2,11	40,3	27,4	19,41 × 2,07	62,7	20,7	19,54 × 2,08	14,1	10,2	
2	19,62 × 2,11	47,9	33,9	19,58 × 1,99	52,8	25,3	19,08 × 1,99	19,5	13,1	
3	19,98 × 2,21	43,1	28,8	20,51 × 2,05	50,8	23,4	20,28 × 1,98	17,4	9,3	
arit. průměr		43,8	30,0		55,4	23,1		17,0	10,9	
směr. odch.		3,1	2,8		5,2	1,9		2,2	1,6	
chyba měř.		2,2	2,0		3,7	1,3		1,6	1,1	

PŘÍLOHA P III: FTIR SPEKTRA POLYMERŮ



PE neopracovaný vzorek

PE 30 sec. plazmovaný vzorek



PE_2 min. plazmovaný vzorek



PE_6 min. plazmovaný vzorek



PP_neopracovaný vzorek



PP_30 sec. plazmovaný vzorek



PP_2 min. plazmovaný vzorek



PP_6 min. plazmovaný vzorek







PS_30 sec. plazmovaný vzorek



PS_2 min. plazmovaný vzorek



PS_6 min. plazmovaný vzorek

