

Povrchová úprava medicínských materiálů

Lenka Hýlová

Bakalářská práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lenka HÝLOVÁ**
Osobní číslo: **T10850**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Povrchová úprava medicínských materiálů**

Zásady pro vypracování:

- 1. Zpracujte rešerši na zadané téma.**
- 2. Porovnejte možnosti povrchových úprav medicínských materiálů.**
- 3. Připravte a ocharakterizujte povrchově upravený medicínský materiál na bázi polymerů.**
- 4. Citujte použitou literaturu.**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Bílek F., Křížová T. and Lehocký M.: Preparation of Active Antibacterial LDPE Surface Through Multistep Physicochemical Approach: I. Allylamine Grafting, Attachment of Antibacterial Agent and Antibacterial Activity Assessment, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 88 (2011) 440–447.

2. Junkar I., Cvelbar U. and Lehocký M.: Plasma Treatment of Biomedical Materials, Materiali in Tehnologije/Materials and technology 45 (2011) 221–226.

3. Asadinezhad A., Novák I., Lehocký M., Sedlařík V., Vesel A., Junkar I., Sába P. and Chodák I.: A Physicochemical Approach to Render Antibacterial Surfaces on Plasma-Treated Medical-Grade PVC: Irganon Coating, Plasma Processes and Polymers, 7 (2010) 504–514.

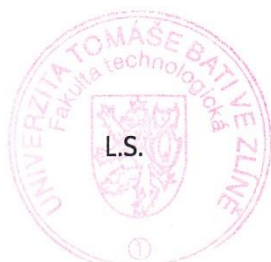
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.**
Institut zdravotnických studií

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2013**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 22.5.2013

Hýlová Lenka

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci aktivních povrchových materiálů na bázi polyethylenu, který byl podroben úpravě v prostředí plazmatu a následnému vícestupňovému fyzikálně-chemickému postupu. Tento zahrnoval povrchové roubování dostupnými monomery za účelem přípravy tzv. „polymerního hřebene“ s polárními funkčními skupinami, který je již způsobilý interagovat s polysacharidovým řetězcem. Takto připravené vzorky byly charakterizovány pomocí ATR-FTIR, XPS, SEM a měřením kontaktních úhlů smáčení s výpočtem povrchové energie.

Klíčová slova: plazma, vícestupňový proces, povrchová charakterizace, roubování

ABSTRACT

This Bachelor thesis is focused on preparation and characterization of active surface materials based on polyethylene substrate which is subjected to plasma treatment and subsequent multistep physicochemical approach. It means surface grafting of the available monomers in order to create so called “polymer brush” with polar functionalities which is capable to interact with polysaccharide chain of hyaluronic acid. So prepared samples are characterized via ATR-FTIR, XPS, SEM and contact angle measurement with surface energy evaluation.

Keywords: plasma, multistep process, surface characterization, grafting

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce panu doc. Ing. Mariánovi Lehockému PhD. za vynikající podporu při tvorbě této práce a za jeho velkou ochotu a trpělivost.

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

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 8 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 9 |
| 1 CHARAKTERISTIKA POLYMERU | 10 |
| 1.1 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ | 10 |
| 1.2 POLYOLEFINY..... | 11 |
| 2 POLYETHYLEN | 12 |
| 2.1 ROZDĚLENÍ POLYETHYLENU PODLE HUSTOTY | 13 |
| 2.2 LDPE (NÍZKOHUSTOTNÍ POLYETHYLEN) | 14 |
| 3 PLAZMA | 15 |
| 3.1 NÍZKOTEPLTNÍ PLAZMA | 15 |
| 3.2 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI NÍZKOTLAKÉHO PLAZMATU | 16 |
| 3.3 REAKCE PLAZMATU S ORGANICKÝMI POVRCHY | 18 |
| 3.3.1 Povrchové čištění | 18 |
| 3.3.2 Ablace | 19 |
| 3.3.3 Síťování..... | 19 |
| 3.3.4 Modifikace povrchu | 20 |
| 3.3.5 Roubování povrchu | 20 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 22 |
| 4 POUŽITÉ METODY | 23 |
| 4.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE | 23 |
| 4.1.1 Postup měření infračervených spekter vzorků | 24 |
| 4.2 SEM MIKROSKOPIE | 24 |
| 4.2.1 Příprava vzorků pro SEM: | 25 |
| 4.3 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (XPS) | 25 |
| 4.3.1 Příprava vzorků pro XPS | 26 |
| 4.4 MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE..... | 27 |
| 4.4.1 Surface energy evaluation system (See systém) | 27 |
| 4.4.2 Princip měření povrchové energie | 27 |
| 4.4.3 Postup měření povrchové energie | 28 |
| 5 DISKUZE A VÝSLEDKY | 29 |
| 5.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE | 29 |
| 5.2 SEM MIKROSKOPIE | 33 |
| 5.3 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE (XPS) | 46 |
| 5.4 MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE..... | 48 |
| ZÁVĚR | 50 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 51 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 53 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 56 |
| SEZNAM TABULEK | 57 |

ÚVOD

Látky, které jsou biologicky aktivní a to již v malých koncentracích, významně ovlivňují procesy v živých organismech a jsou obvykle klíčovým faktorem pro chování materiálu v biologických podmínkách. Obecně vzrůstá tendence připravit materiály, které budou mít požadované mechanické vlastnosti a nízkou cenu. Jejich povrchy však nevykazují uspokojivé vlastnosti a proto se jeví přirozená trvalá snaha o zušlechtění těchto vlastností a o poznání podstaty jejich účinné aplikace v medicíně.

Vezmeme-li v úvahu, že většina proteinů v biologických systémech jsou ve skutečnosti glykoproteiny, tedy proteiny kovalentně vázané na sacharidy, vzrůstá studium polysacharidu na své důležitosti. Jedním z polysacharidů, v biologických organismech včetně zastoupených je kyselina hyaluronová. Tato látka má významné terapeutické účinky a působí jako přirozený ochranný film buněk. Perspektivní se jeví využití jejich derivátů, jakožto systému pro řízené dávkování léčiv. Nejčastější aplikací těchto léčiv je aplikace přes pokožku. To je dáno tím, že v této membráně kyselina hyaluronová je sama obsažena, a proto skrze ní může taktéž s micelárně vázanou účinnou léčivou složkou prostupovat.

K navázání polysacharidů na povrch syntetických polymerních materiálů je nezbytná jejich předúprava. V našem případě bylo této podmínky dosaženo pomocí nízkoteplotního plazmatu. Tímto způsobem lze povrch připravit jako volný substrát pro další reakce. V našem případě to bylo roubování pomocí monomerů, které obsahovaly polární funkční skupinu, které následně byly způsobilé s polysacharidem interagovat pomocí slabých vazeb.

Tato bakalářská práce zahrnuje přípravu aktivních povrchových systémů na bázi kyseliny hyaluronové, kdy jednotlivé kroky tohoto víceúrovňového procesu byly charakterizovány pomocí FT – IR spektroskopie, XPS spektroskopie, rastrovací elektronové mikroskopie a měření mezních úhlů smáčení s výpočtem povrchové energie a jejich složek.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHARAKTERISTIKA POLYMERU

Jestliže se zamyslíme nad historií, zjistíme, že jsme si zvykli značit velké epochy rozvoje lidstva dle nejvíce rozšířeného materiálu, který člověku sloužil. Proto mluvíme o době kamenné, bronzové a železné. Nynější dobu tedy můžeme označit dobou polymerů [1].

Pojem polymer neboli makromolekulární látku charakterizoval poprvé H. Staudinger v roce 1922. Tento pojem charakterizoval jako látku, která obsahuje více než 1000 atomů. Tuto hranici stanovil poněkud nízko a díky dnešním poznatkům se za makromolekulární látku považuje i ta látka, která má relativní molekulovou hmotnost vyšší než 10 000. Atom uhlíku je schopen vytvářet společně s atomem vodíku neomezeně dlouhé řetězce. Díky této jeho specifické vlastnosti vznikají polymery. Základním stavebním kamenem těchto dlouhých řetězců je nejjednodušší uhlovodík, methan CH_4 . Při spojení velkého počtu těchto uhlovodíků vzniká dlouhý uhlíkový řetězec, který představuje např. lineární polyethylen [2].

Polymery se také dají charakterizovat jako chemické látky s velkou škálou vlastností, obsahující ve svých enormně velkých molekulách atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chloru a často i jiných prvků. Výrobek z polymeru je prakticky v tuhém stavu, avšak v určitém stádiu při zpracování je ve stavu taveniny, která dovoluje většinou za zvýšené teploty a tlaku, dosáhnout budoucímu výrobku různých tvarů [1].

1.1 Rozdělení polymerů

Polymery dělíme na:

- **elastomery** – jsou to vysoce elastické polymery, které můžeme za běžných podmínek značně deformovat bez porušení. Tato deformace je vratná. Největší podílnou elastomerů jsou **kaučuky**, z kterých se vyrábí pryž.
- **plasty** – tyto polymery jsou za běžných podmínek většinou tvrdé a často i křehké. Při zvýšení teploty se stávají plastickými a tvarovatelnými. Když je přeměna z plastického stavu do tuhého vratná, tak nazýváme tyto polymery **termoplasty**. Když je tato přeměna nevratná a to z důvodu chemické reakce, nazýváme tyto polymery **reaktoplasty** [1].

1.2 Polyolefiny

Pojem polyolefiny můžeme definovat jako kopolymery a homopolymery alkenů neboli olefinů, které mají ve své struktuře jednu dvojnou vazbu. K nejvíce významným patří kopolymery a homopolymery ethylenu (ethenu) a propylenu (propenu) a homopolymer 1-butenu. Nejvýznamnějším derivátem polyolefinů jsou fluoroplasty (polymery olefinů). V jejich molekulách jsou vodíkové atomy nahrazeny fluorovými buď zcela anebo jen z části. Zbývající vodíkové atomy jsou někdy nahrazeny atomy chloru [1].

Polyolefiny se řadí mezi největší skupinu syntetických polymerů díky kapacitě výroby polyethylenu a polypropylenu. V roce 1999 byla celosvětová spotřeba polyethylenu

38,8 mil. tun a polypropylenu 28 mil. tun. Taková spotřeba byla způsobena kvůli levným petrochemickým surovinám, ropy a zemnímu plynu, ze kterých jsou získány monomery pomocí krakování a rektifikace. Dále pak obrovskou spotřebu ovlivnily specifické užité vlastnosti těchto polyolefinů a jejich jednoduchá zpracovatelnost různými technologickými postupy [3].

Tyto plasty mají nejrůznější využití. Homopolymery se technologicky zpracovávají hlavně vytlačováním a vstřikováním. Kopolymery s ostatními olefiny mají různorodé vlastnosti. Může se jednat o houževnaté materiály i elastomery se skvělými vlastnostmi proti oxidaci. Pro objemnou oblast aplikací jsou důležité materiály upravované chlorací, oxidací anebo sulfochlorací. Široká škála vlastností je také dána vnitřní strukturou polyolefinů: možnostmi základních jednotek v řetězci, jejich distribucí a relativní molekulovou hmotností [2].

2 POLYETHYLEN

Polyethylen je homopolymer ethylenu a jeho kopolymery s nízkým obsahem monomeru (do 10 %). Jeho vlastnosti jsou závislé na molekulové hmotnosti, stupni krystalinity a prostorovém uspořádání merů v řetězci makromolekuly. Tyto vlastnosti zase závisejí na způsobu výroby polyethylenu [1].

Základní struktura polyethylenu je uhlíkový řetězec, který nemá žádné substituenty. Dříve byl vyráběn jako homopolymer, avšak dnešní komerční polyethyleny jsou většinou kopolymery ethenu s α -olefiny (1-butenem, 1-hexenem, 1-oktenem anebo 4-methyl-1-pentenem). Polyethylen se vyrábí různými postupy a tvoří tak široký výběr výrobků s rozmanitými zpracovatelskými a užitnými vlastnostmi [3].

Polyethylen je látka z části krystalická. Svou molekulovou strukturou je podobná parafínům. Od parafínů se ale odlišuje delšími řetězci, tudíž i větší molekulovou hmotností a jistým obsahem amorfních podílů v amorfní i krystalické části. Z pohledu historie se žádná plastická hmota tak rychle nezdokonalila jako polyethylen. Jeho vlastnosti mu zajistily nejrůznější způsoby využití. Vyrábí se ve všech státech s vyvinutým průmyslem. V ČSSR byl monopolním výrobcem Slovnaft. V Bratislavě byl polyethylen prodáván pod obchodním názvem Bralen [4].

Čím vyšší je krystalinita polyethylenu, tím je vyšší jeho chemická odolnost. Za běžných podmínek odolává polyethylen neoxidujícím chemikáliím, včetně kyselin, zásad, solí a jejich roztoků a polárním rozpouštědlům. Vložíme-li však polyethylen do nepolárního rozpouštědla, které bude mít vysokou teplotu, je odolnost polyethylenu značně omezena. Při vyšších teplotách polyethylen napadají i některá polární rozpouštědla. Polyethylen se rozpouští třeba ve vroucím benzenu, toluenu a tetrachlormethanu. Při nižších teplotách má polyethylen výbornou odolnost. Křehne až při -120°C . Předměty z rozvětveného polyethylenu jsou za zvýšených teplot stále asi do 90°C . Předměty z lineárního polyethylenu jsou stále do teploty přesahující 100°C . Polyethylen je za normálních podmínek bílý. Pokud je ve formě tenčí fólie, tak je průhledný. Polyethylen se využívá pro technické výrobky (pláště kabelů, kanystry, trubky, fólie). Využívá se také pro spotřební výrobky (hračky, výrobky pro domácnost) a jako nejrozšířenější obalový materiál [1].

Polyethylen je tuhá, ohebná, elastická látka, téměř průhledná, popřípadě s mléčným zákallem. Má voskovitý charakter. Polyethylen nepropouští vodní páru a je odolný vůči mrazu. Absorbují uhlovodíky, aminy, ethery, ketony, tuky a některé další organické sloučeniny,

keré v něm difundují. Polyethylen má sklon k praskání pod napětím. Polyethylen, který není stabilizovaný, má nízkou odolnost proti povětrnosti, hlavně proti slunečnímu záření. Rychlost fotooxidačního odbourávání roste s koncentrací terciárních uhlíků v řetězcích a snižuje se s rostoucí krystalinitou. A to z důvodu, že k fotooxidaci dochází zejména v amorfních oblastech polymeru. Proto oxidační stabilita klesá zpravidla od HDPE přes LDPE k PP. Pevnost v tahu klesá u HDPE v našich klimatických podmínkách jen na 50 % při jeho vystavení na 10 měsíců do povětrnosti. Kdybychom polyethylen ponechali ve tmě, tak své mechanické vlastnosti nezmění ani za 10 let. Nejúčinnějším stabilizátorem PE jsou saze. Přídavkem 2 % ZnO se zvyšuje odolnost polyethylenu proti povětrnosti [3].

2.1 Rozdělení polyethylenu podle hustoty

Tabulka 1: Rozdělení PE podle hustoty [3]

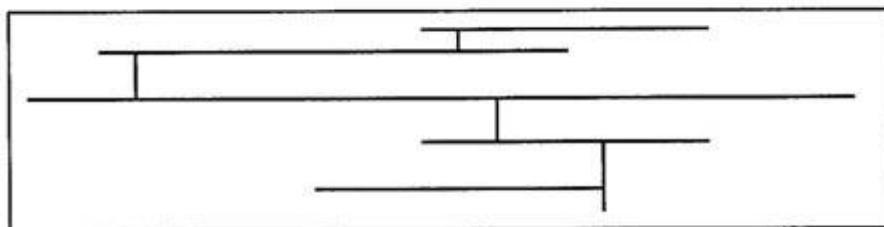
| Typ | Zkratka | Hustota (g/cm ³) |
|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| PE s velmi nízkou hustotou | ULDPE (Ultra-Low Density) | 0,888-0,915 |
| PE s nízkou hustotou | LDPE (Low Density) | 0,910-0,955 |
| Lineární PE s nízkou hustotou | LLDPE (Linear Low Density) | 0,918-0,955 |
| PE se střední hustotou | MDPE (Medium Density) | 0,925-0,940 |
| PE s vysokou hustotou | HDPE (High Density) | 0,941-0,954 |
| PE s vysokou molekulovou hmotností | HMW-HDPE (High Molecular Weight HDPE) | 0,944-0,954 MH = 200 000-500 000 |

| | | |
|---|--|---|
| PE s ultravysokou molekulovou hmotností | UHMW-HDPE (Ultra-High Molecular Weight HDPE) | 0,955-0,957 MH = 3 000 000-6 000 000 |
|---|--|---|

V další části mé práce se budu zabývat pouze nízkohustotním polyethylenem, protože právě tento polyethylen používám v mé experimentální části.

2.2 LDPE (NÍZKOHUSTOTNÍ POLYETHYLEN)

LDPE je nejstarší typ polyethylenu. Je vyráběn vysokotlakou metodou. Vzhledem k tomu, že má LDPE vysoce rozvětvenou strukturu, je pevný, ohebný a měkký. Hustota LDPE je od 915 do 935 kg/m³. Používá se pro poddajné a pevné předměty, např. víka a podobné výrobky. Dlouho se používal jako izolační materiál. V dnešní době se nejvíce používá pro výrobu fólií, dopravních pytlů, balícího materiálu a tenkých zemědělských příkrývek [5].



Obrázek 1: Schéma molekulární struktury LDPE [5]

3 PLAZMA

Plazma se definuje jako kvazineutrální soubor částic s volnými nosiči nábojů mající kolektivní chování. Plazma také někdy označujeme jako čtvrté skupenství hmoty. Obsahuje volné elektricky nabitě částic jako jsou ionty a elektrony. Dále jsou součástí plazmatu také nestabilní částice nejrůznějších energetických stavů, dále radikály a dávky fotonů různých vlnových délek. Podle stupně ionizace se v plazmatu vyskytují také neionizované částice, nejčastěji molekuly, případně rekombinací vznikají jiné molekuly. Nabitě částice způsobují v konečném důsledku vodivost plazmatu. Plazma se dá také charakterizovat jako ionizovaný plyn, který zvenku vypadá jako elektricky neutrální. V plazmatu se elektrony a ionty pohybují na sobě nezávislým pohybem. Takovýto útvar jako celek reaguje na vnější magnetické anebo elektrické pole.

Na Zemi můžeme plazma vidět například v podobě blesku, což je atmosférický výboj o vysoké teplotě, dalším projevem je elektrická jiskra či oblouk. Plazma je také tzv. aurora, která je často nazývána jako polární záře. Umělými zdroji jsou například neonové trubice, či jiné trubice se vzácnými plyny. Sluneční vítr je také plazmatem. Většina objektů ve Vesmíru je také v plazmatickém skupenství, literatura uvádí, že je to až 99 % hmoty vesmíru.

Na Zemi se většinou můžeme potkat s plazmatem za atmosférického tlaku a to má teplotu i několik tisíc stupňů Celsia. Z tohoto důvodu toto plazma nemáme v silách využít pro každodenní aplikaci. Řešení našla až devadesátá léta minulého století. V těchto letech byla totiž vyvinuta technologie, která dokáže produkovat plazma za pokojové teploty a běžného tlaku.

3.1 Nízkoteplotní plazma

U nízkoteplotního plazmatu je podíl ionizovaných částic pouhé jedno procento. Ionty mají teplotu skoro totožnou s okolní teplotou, avšak rychlostí pohybu elektronů vznikají teploty až k několika desítkám tisíců stupňů. Jako největší výhodu nízkoteplotního plazmatu můžeme považovat to, že díky němu máme široké možnosti pro úpravu chemického složení daného polymeru nebo jeho povrchové struktury [6].

3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti nízkotlakého plazmatu

Při vysoké frekvenci (přibližně 1MHz) a nízkém tlaku (asi 1 Torr = 133 Pa) jsou emitované při okolní teplotě těžké částice (molekuly plynů a ionty). Elektron mezitím získá dostatečné množství kinetické energie v řádu několika eV a to z důvodu, aby se dostal z kovalentní vazby a zapříčinil více ionizace. Takovýmto způsobem vygenerované chemicky reaktivní částice jsou schopny participace do homogenních (v plynné fázi) a heterogenních reakcí s povrchem, který musí být tuhý a je v kontaktu s plazmatem. Od tohoto okamžiku je tento druh chemického plazmatu udržitelný při pokojové teplotě a užívá se pro zpracování tepelně méně odolných materiálů, například syntetické nebo přírodní polymery a polovodiče.

Je také nutné se zmínit o vytváření reaktivních částic (ionty, excitované molekulární systémy, radikály atd.) jako důsledek neelastických srážek mezi horkými elektrony s energií $u = \frac{mv^2}{2e}$, kde (v, m a e jsou elektronové veličiny rychlost, hmotnost a elektrický náboj) a molekulami anebo atomy v základním stavu. Pro excitaci daných částic nebo stavů „ j “ je dán rychlostní koeficient C_j , který je dán jako

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

$\sigma_j(u)$ – konkrétní procesní průřez

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

$$P_a = \xi n V \quad (2)$$

P_a – energie absorbovaná

V – množství plazmatu

ξ – průměrná síla absorbovaná elektronem

Snadno měřitelný parametr ξ můžeme také chápat jako energii, kterou potřebujeme k udržení elektron-ionového páru v plazmatu. Loureiro a Ferreira počítali hodnotu ξ pro snadné případy nízkotlakého argonového plazmatu. Tento model naznačuje, že konstanta tlaku ξ se zmenšuje tak, jak se zvyšuje f z nízkých frekvencí (nižších než 100 MHz) do frekvencí mikrovlnných (MW vyšších jak 100 MHz). Je srozumitelné, že výtěžnost dalších druhů reaktivních částic jako jsou třeba radikály, je řízena tím, že efektivita se zvyšuje při MW plazmatu. Moisan tento jev přisuzuje vyššímu zlomku energie elektronů na konci EEDF a vyšším hodnotám n pro nízkofrekvenční plazmy. Proto ke starším typům komerčně vyráběných plazmových reaktorů je zvyšující se hodnota systémových operací při MW frekvenci 2,45 GHz [7]. Zároveň jde o tzv. dohodnutou frekvenci, neboť není reálně možné používat jakýkoliv kmitočet v důsledku případného rušení jiných frekvencí, což by mělo za následek výrazné rušení signálu.

Pro vybuzení plazmatu v praxi často používáme MW nebo RF (radiofrekvenční) energie. Tyto dva zdroje se často kombinují, aby vytvořily tzv. mixované (neboli duální) plazmatické frekvence. Na rozdíl od excitace pomocí MW (vytváří vysoké koncentrace aktivních částic v plynné fázi), v případě RF jde o vznik negativního stejnosměrného vlastního předpětí V_B na elektricky izolované vrstvě. Z těchto důvodů se ionty zrychlí v potenciální jámě ($V_P - V_B$) a to směrem od RF vyvolaného plazmatického pole k jejich maximu kinetické energie.

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

V_P – potenciál plazmatu (nabývá hodnot několik desítek kladných voltů)

Při vyšším tlaku plynu přibližně 100 mTorr ztrácí ionty určitou část ze své kinetické energie a to kvůli neelastickým srážkám. Průměrná energie se poté vyjadřuje:

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

Když to řekneme zjednodušeně, tak při práci plazmatu pomocí duální frekvence (MW – RF) nám nezávislé řízení energie umožňuje změnit energii iontů, které narážejí na povrch

množstvím sérií o velikostech od několika eV až do několika stovek eV a se zvyšujícím se tokem až k 10^{16} iontů/cm² a to s podmínkami podobnými s provozními parametry nízko-energetických iontových zářičů [8].

3.3 Reakce plazmatu s organickými povrchy

Když aplikace plazmatu nevyvolává tenký povlak ve formě filmu, tak se u ní pozorují čtyři hlavní účinky. Každý z těchto účinků se projevuje jen do určité míry, ale může se stát, že jeden může být upřednostňován před ostatními. To záleží na tom, jaký máme substrát, na chemickém složení plynu nebo na struktuře reaktoru a v provozních parametrech. Čtyři základní efekty jsou:

- a) **Povrchové čištění** – odstranění organických nečistot z povrchu
- b) **Ablace neboli leptání materiálu z povrchu** – zvětšení plochy povrchu odstraněním malé vrstvičky
- c) **Sít'ování neboli větvení molekul blízko povrchu** – kohezivní posílení povrchové vrstvy
- d) **Modifikace povrchu**

Všechny tyto procesy silně ovlivňují výslednou adhezi povrchu a to buď jednotlivě anebo jejich synergií [9].

3.3.1 Povrchové čištění

Provádí se pro zlepšení vzájemného adhezního spojení polymerů a plazmaticky upraveného povrchu. Při vystavení okolnímu prostředí se některé čisté povrchy rychle pokrývají vrstvičkou nečistot. Zajímavé je, že v některých případech znečištění povrchu neovlivňuje pevnost adhezního spoje.

Z anorganických a polymerních povrchů dokáže odstranit organické nečistoty plazma, které obsahuje kyslík. Pro tento proces je ale potřeba dostatečně dlouhého času. Skoro všechny využívané polymerní filmy a lisovací hmoty obsahují aditiva anebo nečistoty (oligomery, antioxidanty, rozpouštědla, antiblokační činidla, prostředky pro uvolňování z forem). Poněvadž tyto materiály mají velmi podobnou chemickou strukturu se základním polyme-

rem, tak je obtížné jejich rozlišení rentgenovou spektrální analýzou nebo jinými možnými analytickými metodami. Tato aditiva mohou být ve vrstvách o šířce 1 – 10 nm a po očištění rozpouštědly difundují na povrch polymeru.

Nečistoty z povrchu budou reagovat s plazmatem totožným způsobem jako polymer. A to jen v případě, že plazmatické čištění nebude dostatečně dlouhé, aby toto znečištění odstranilo úplně. Látky, které povrch znečišťují se stanou zdrojem vyšší smáčivosti a tím změní XPS strukturu na strukturu velmi podobou polymeru. Při běžných energetických úrovních (několik mW/cm^2) je zapotřebí očistit většinu polymeru během několika desítek sekund [10].

3.3.2 Ablace

Ablace je významná pro čištění pouze toho množství materiálů, které je odstraněno. Také je důležitá pro čištění velmi znečištěných povrchů. Dále pro odstranění slabých hraničních vrstev vytvářených během konstrukce částí a pro očištění plněných nebo semi-krytalických materiálů. Topografie povrchu může být vytvářena pomocí amorfních zón vypadajících jako údolí a to od té doby co je možné amorfni polymer odstranit mnohem rychleji než jeho krytalickou součást anebo anorganické plnivo. Pro lepší vysvětlení si ukážeme například ošetřování povrchu fluoroplastu pomocí plazmatu po krátkou dobu. Výsledkem je zlepšení jeho smáčivosti bez modifikace jeho povrchové struktury. Ale když povrch tzv. „přešetříme“, tak způsobíme přílišnou pórovitost povrchu. To samé platí pro PET. Tento jev může v morfologii zlepšit mechanické spojování a to může zvětšit plochu účinného povrchu pro chemické interakce. Ablace vyztužujících vláken zlepšuje vlastnosti kompozitu [11].

3.3.3 Síťování

Síťování pomocí aktivních reaktivních částic inertního plynu byl jedním z prvních prozkoumaných jevů, které vznikly při plazmovém ošetřování povrchů polymerů. Síťování se projevuje u polymerních povrchů, které jsou exponované v plazmatech vzácných plynů jako je například He nebo Ar. Tyto plyny jsou efektivní při vytváření volných radikálů. Tyto plyny také nepřidávají nové funkční chemické skupiny z plynné fáze. Narážení ionty nebo vakuovými ultrafialovými fotony může rozdělit vazby C-C anebo C-H. Při těchto podmínkách mohou vytvářené volné radikály reagovat pouze s jinými povrchovými radikály anebo s dalšími řetězci při reakcích přenosu řetězce. To má za následek to, že jsou

velmi stabilní. Když je polymerní řetězec pohyblivý anebo v případě pohyblivosti radikálů v okolí, tak může dojít ke zvyšování jejich rekombinace, síťování anebo větvení. Zlepšení pevnosti vazby a zvýšení tepelné odolnosti povrchu pomocí formování velmi kohezivního povlaku způsobuje síťování. V minulosti se předpokládalo, že je nutné k dosažení síťování použít inertní plyn. Také se zjistilo, že síťování u PP probíhá jen v kyslíkovém plazmatu. U tohoto případu je zesíťovaný povlak mnohem tenčí než u PE. A to nejen protože je VUV záření absorbováno mnohem tenčí vrstvou u PP než u PE. Příčinou je také kyslíkové plazma, které leptá polymerní povrch souběžně jako je síťovaná vrstva formována v podpovrchové oblasti [12].

3.3.4 Modifikace povrchu

Modifikací povrchu zejména rozumíme cílené nahrazení povrchových struktur novými funkčními chemickými skupinami, které jsou schopné lepší interakce s adhezivou nebo dalšími materiály na polymeru. Tohoto dosáhneme pomocí plazmatu. Podle typu výboje, plazmového plynu, průtoku, tlaku a teploty plazmatu můžeme cíleně připravit povrch s vhodnými funkčními skupinami. Například -karbonyl, -karboxyl, -éter, -amin, -imin, -nitro, -nitroso atd. Kvůli vysoké energii plazmatu vzniká velké kvantum reaktivních částic plazmového plynu. Tyto částice interagují s funkčními skupinami povrchu a proto najednou vzniká několik druhů funkčních skupin. Téměř nikdy zde není možnost připravit povrch pouze s jedním druhem funkční skupiny. [13].

3.3.5 Roubování povrchu

Roubováním na povrch polymerních materiálů v prostředí plazmatu rozumíme především dva jevy. První z nich je založen na reakci monomeru v plazmatu a takto připravené reaktivní částice jsou již způsobilé interagovat s povrchem polymerního materiálu. Druhou možností, která v praxi zaznamenala srovnatelnou důležitost, je možnost vystavit syntetický nebo přírodní polymerní materiál účinkům nejčastěji oxidativního plazmatu, které má za následek tvorbu funkčních skupin na povrchu polymeru, tyto pak mají vysokou reaktivitu a jsou nestabilní. To v praxi znamená, že tyto funkční skupiny vytvářejí při svém rozpadu radikály, které jsou reakčním centrem pro následné reakce, které se však již neuskutečňují v prostředí plazmatu. Tyto radikály však musí dodržet základní podmínku. Totiž, jejich doba života musí být natolik dlouhá, aby k reakci mimo plazma mohlo vůbec dojít. Nejčastěji se lze setkat s radikály, jejichž doba života je v řádu hodin či dnů. Tyto radikály

jsou právě způsobilé být reakčními centry pro reakce, které se odehrávají po samotné úpravě v plazmatu. Interagují s monomery, jejichž účinku jsou vystaveny. Tyto monomery v konečném důsledku na povrchu vytvoří polymerní rouh. Mezi nejčastější monomery tohoto druhu patří zejména kyselina akrylová, allylamin a jeho modifikanty, allylalkohol a další. Výsledkem je pak povrch, který vykazuje zcela odlišné chemické parametry, ovšem celkové, zejména mechanické, vlastnosti opracovávaného polymerního materiálu zůstávají zachovány beze změn.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ METODY

Pro počáteční úpravu vzorků jsem použila mikrovlnný reaktor, který má tyto parametry:

- frekvence 2,45 GHz
- výkon 20 W
- průtok 20 sccm

Pro experimentální část mé bakalářské práce jsem si připravila 6 vzorků o rozměrech 5×5 cm. Základem pro tyto vzorky byla fólie vyrobena z nízkohustotního polyethylenu. 5 vzorků jsem upravila z každé strany po dobu jedné minuty v plazmatu v mikrovlnném reaktoru a jeden jsem neupravovala, abych měla vzorek čistého PE. Poté jsem na 4 takto upravené fólie nanesla v digestoři monomery. A to tím způsobem, že jsem fólii vložila do par monomeru po dobu 10 sekund z každé strany. Použila jsem tyto monomery: allylalkohol, allylamin, N-methylallylamin, N-N-dimethylallylamin. Jednu fólii jsem si nechala jako vzorek PE upraveného v plazmatu a žádný monomer jsem na něj nenanášela. Po nanesení monomerů jsem všechny 4 takto upravené fólie, fólii čistého PE a fólii PE upraveného v plazmatu ponořila do 0,02 % roztoku kyseliny hyaluronové po dobu 24 hodin za stálého mírného míchání (aby se fólie nepřilepily na stěnu láhve).

4.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je jednou z analytických technik určených zejména pro strukturní charakterizaci a identifikaci organických sloučenin. Používá se také pro identifikaci anorganických látek. Infračervená spektroskopie měří pohlcování infračerveného záření o různých vlnových délkách materiálem, který chceme analyzovat. Infračervené záření zde zastupuje elektromagnetické záření v rozsahu vlnočtů $4\,000 - 600\text{ cm}^{-1}$. Celou oblast infračerveného záření rozdělujeme na blízkou, střední a vzdálenou oblast. Blízká oblast má vlnočty $13\,000 - 4\,000\text{ cm}^{-1}$, střední odpovídá vlnočty $4\,000 - 200\text{ cm}^{-1}$ a vzdálená oblast má vlnočty $200 - 10\text{ cm}^{-1}$. Nejpoužívanější oblastí je oblast střední.

Princip této metody je založen na absorpci infračerveného záření při interakci (průchodu, odrazu, ...) vzorkem. U této absorpce dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Grafickým zobrazením této analytické metody je infračervené spektrum, které je grafickým zobraze-

ním funkční závislosti energie. Tato energie je vyjádřena v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorpance (A) a v grafu je znázorněna v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitanci neboli propustnost můžeme definovat jako poměr intenzity záření, které již prošlo vzorkem (I) k intenzitě záření, které vychází ze zdroje (I_0). Absorbanci můžeme definovat jako dekadický logaritmus $1/T$. Vlnočet se používá, protože závislost energie na vlnové délce je logaritmická. Vlnočet definujeme jako převrácenou hodnotu vlnové délky [14].

4.1.1 Postup měření infračervených spekter vzorků

Pro měření infračerveného spektra vzorků jsem použila přístroj Nicolet iS5, který má rozsah vlnočtu $680 - 4\,000\text{ cm}^{-1}$. Pro měření jsem použila germaniový krystal. Každý vzorek jsem vložila na místo určené pro vkládání pevného vzorku a připevnila jsem jej a poté jsem začala měřit spektra vzorku. Tímto způsobem jsem změřila spektra všech šesti vzorků.

4.2 SEM mikroskopie

Pro pozorování různých povrchů je nejlepší rastrovací elektronový mikroskop (SEM). Do jisté míry jej můžeme považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle. Rozdílem je zde fakt, že výsledný obraz u SEM je vytvořen pomocí sekundárního signálu (sekundárních nebo odražených elektronů). Kvůli tomuto zobrazení považujeme SEM za nepřímou metodu. Velkou výhodou SEM je jeho velká hloubka ostrosti na rozdíl do světelného mikroskopu. Díky hloubce ostrosti můžeme z dvojrozměrných fotografií nalézt trojrozměrný aspekt. Další přednost těchto mikroskopů je taková, že v komoře preparátů vzniká s hmotou vzorku při interakci urychlených elektronů řada dalších signálů a to například rentgenové záření, Augerovy elektrony (elektrony, kterým je v excitovaném elektronovém obalu atomu předána excitační energie a poté jsou z atomu emitovány) anebo katodoluminiscence (luminiscence, která nastane po dopadu elektronů na stínítko, které je pokryté luminiscenční látkou), které vypovídají o dalších informacích o vzorcích. Při rozpoznávání informací o vzorcích je možné určit například prvkové složení preparátu v předem dané oblasti a po srovnání s vhodným standardem je možné určit i množstevní zastoupení jednotlivých prvků [15].

4.2.1 Příprava vzorků pro SEM:

- povrch preparátu by neměl obsahovat cizorodé částice
- ve vakuu by měl být stabilní
- při ozáření elektronovým paprskem by měl také vykazovat stabilitu
- měl by produkovat dostačující kvantum požadovaného signálu (například sekundárních elektronů)
- při vystavení primárním elektronům by se preparát neměl nabíjet

Ve většině případů obsahují biologické vzorky vodu, která z nich musí být před začátkem prohlížení odstraněna. U přípravy preparátů pro SEM musíme být velmi opatrní, poněvadž často bývá zdrojem artefaktů [16].

4.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

XPS se využívá hlavně v metalurgii, avšak své uplatnění také nachází při studiu povrchů polymerů. XPS má malou střední vlnou dráhu elektronů v pevných látkách. Z tohoto důvodu je XPS citlivější pro sledování tenkých povrchových vrstev. Umožňuje kvalitativní (výjimka je He a H) i kvantitativní stanovení složení povrchové vrstvy na polymerech, které bývá poměrně často při tvorbě povrchu (snaha systému mít co možná nejnižší dosažitelnou vlnou energii) značně odlišné od objemu vzorku. Polymery mají většinou malý počet prvků, z tohoto důvodu jsou jejich XPS spektra poměrně jednoduchá. Avšak při přidání různých aditiv, které obsahují spoustu dalších prvků je možné jejich přítomnost rozpoznat i ve stopových koncentracích. Tuto schopnost velmi oceňujeme při vysvětlování kvanta problémů, které jsou spojeny s povrchovými vlastnostmi anebo při identifikaci čistoty povrchu polymerů. Tato metoda je vhodná pro studium změn, které probíhají na povrchu polymerů a to vlivem termických a fotochemických procesů, chemických modifikačních reakcí, přenosu hmoty, adsorpce látek, plazmatického výboje aj. Když změním úhel výstupu fotoelektronů, tak můžeme změnit tloušťku analyzované povrchové vrstvy. Poté můžeme sledovat koncentrační gradient prvků anebo funkčních skupin v povrchové vrstvě.

4.3.1 Příprava vzorků pro XPS

U metody XPS je příprava vzorků celkem jednoduchá. Když máme polymer v podobě fólie anebo destičky s dostatečně hladkým povrchem, můžeme jej použít ihned po připevnění na speciální držák vzorků. Pokud máme polymer v podobě jemného prášku, tak nanese vrstvičku polymeru oboustranně na lepicí pásku, kterou přichytíme opět na speciální držák. Zde předpokládáme, že vše pokryjeme homogenně a že zde můžeme vyloučit reakci s lepicí páskou. Úplně nejlepší je získat tenkou vrstvu polymeru odpařením z roztoku. Citlivost této metody závisí i na čistotě rozpouštědla, které nesmí obsahovat netěkavé příměsi (například antioxidanty), které by znečišťovaly povrch polymeru po odpaření rozpouštědla [17].

4.4 Měření povrchové energie

4.4.1 Surface energy evaluation system (See systém)

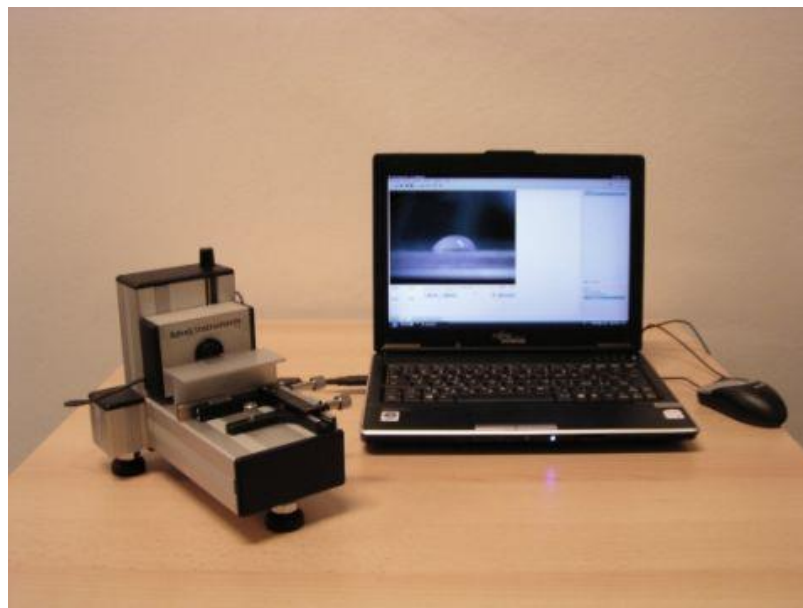
Pomocí tohoto zařízení můžeme měřit kontaktní úhly smáčení a poté vyhodnocovat volnou povrchovou energii a její složky. Tento přístroj můžeme také využít pro nafocení časového vývoje nanesené kapky. Jinými slovy řečeno, lze popsat i kinetiku různých procesů, např. nasákavosti.

4.4.2 Princip měření povrchové energie

Mikropipetou umístíme kapku testované kapaliny na povrch vzorku. Vše se nám zobrazí pomocí CCD kamery. V See softwaru přiřadíme povrchu kapky body tak, aby co nejlépe obkreslovaly její tvar. Také vyznačíme rozhraní kapaliny a pevné látky. Metoda nejmenších čtverců nám přiřadí opsanou kružnici, která se co nejméně blíží tvaru kapky. Kontaktní úhel smáčení nám See software vyhodnotí jako tangens oblouku, který vytvořil povrch kapky. Kapka musí být řádově v jednotkách μl a to z důvodu aby bylo působení gravitační síly co nejmenší a nezpůsobovalo přílišnou deformaci kapky. Testovací kapaliny musí splňovat určité podmínky. Nesmí testovaný povrch rozpouštět ani způsobit jeho botnání a nesmí s testovaným povrchem reagovat. Testovaný povrch musí mít pokud možno nižší povrchovou energii oproti hodnotě povrchového napětí kapaliny [19].

4.4.3 Postup měření povrchové energie

Z každého vzorku jsem si ustříhla 3 pruhy o délce 5 cm o šířce asi 1 cm. Poté jsem vzorek umístila na místo určené pro vzorky. Na každý vzorek jsem nanášela 3 kapaliny (vodu, ethylenglykol a diiodomethan) a to ve formě 5 ti kapek, které jsem nanášela mikropipetou rovnoměrně po celé ploše vzorku. Poté jsem pomocí kamery a See softwaru vyhodnocovala naměřená data. Tento způsob jsem používala u všech 6 ti vzorků.

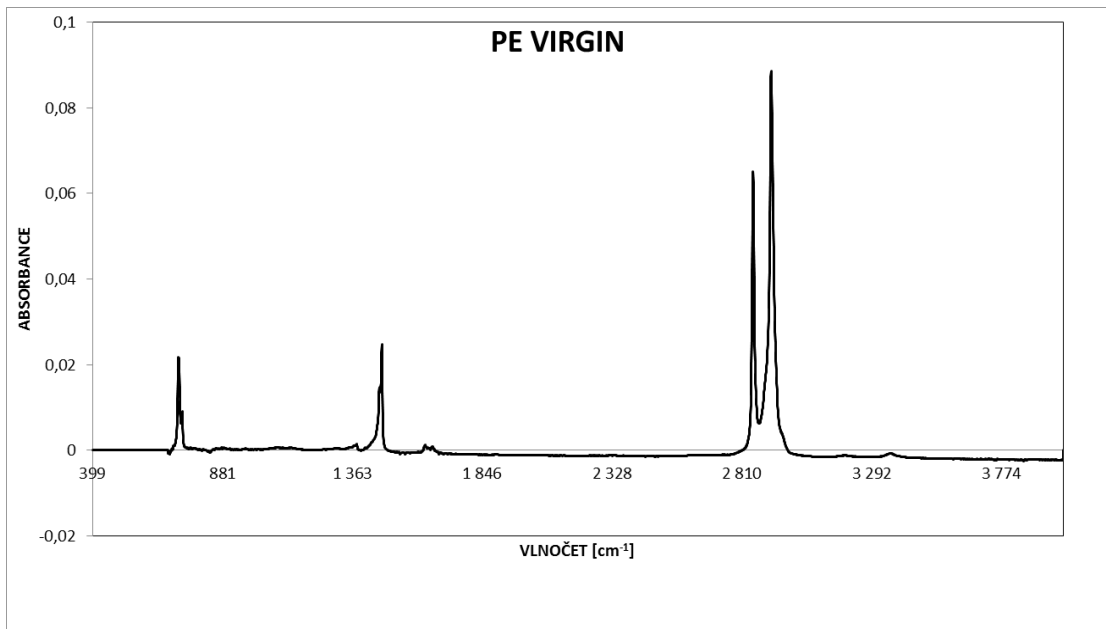


Obrázek 2: Surface energy evaluation systém

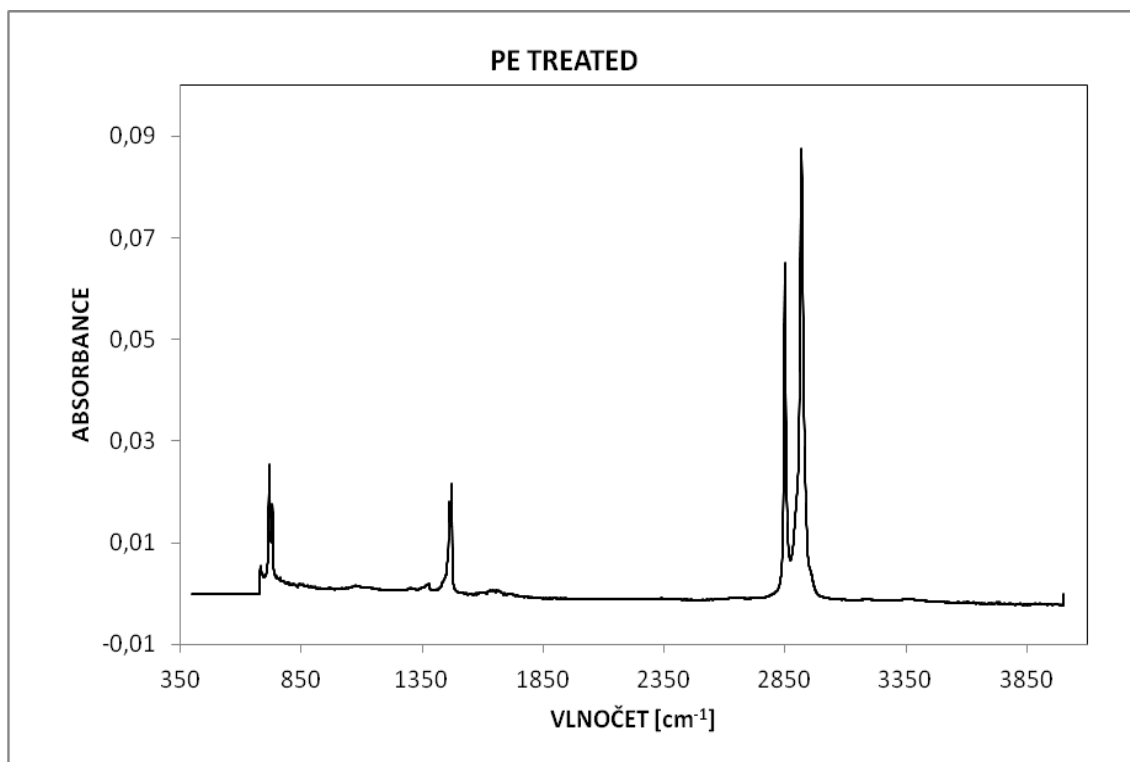
5 DISKUZE A VÝSLEDKY

5.1 Infračervená spektroskopie

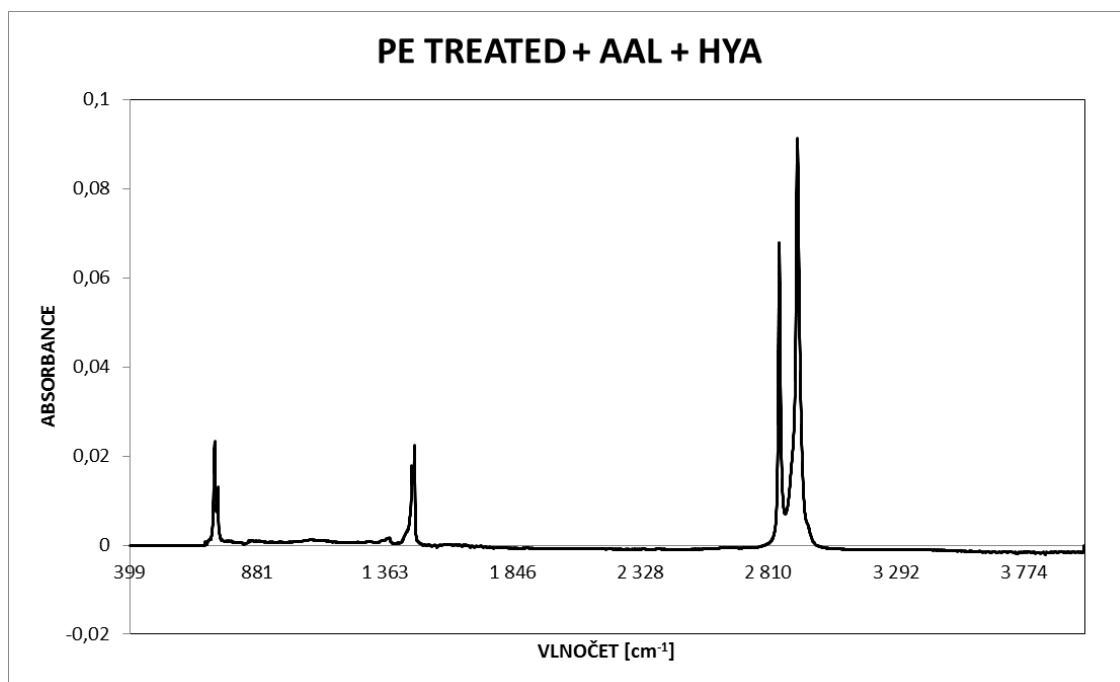
Předmětem měření FT - IR spektroskopie bylo ověřit zda-li je na povrchu LDPE přítomna vrstva polysacharidu, v tomto případě kyseliny hyaluronové. Vzorky byly měřeny pomocí metody ATR – FT - IR. Výsledky této metody jsou pouze ukazatelem, naznačujícím případnou přítomnost polysacharidového filmu. Je to dáno tím, že množství kyseliny hyaluronové na povrchu je obsaženo ve vrstvě srovnatelné s molekulární úrovní a metoda ATR – FT - IR zjišťuje parametry povrchu do hloubky až několika μm . Naměřená spektra jsou uvedena na obrázcích 4 – 9 a není z nich vzhledem k poměrně malé tloušťce naneseného filmu viditelný markantní rozdíl. Spektra tedy odpovídají FT – IR signálů PE. Ze spekter lze odečíst při vlnočtech přibližně $3\,900 - 3\,400\text{ cm}^{-1}$ oblast, která popisuje – OH vibraci. Dále nalezneme dvě poměrně silné vibrace při vlnočtech $2\,950 - 2\,800\text{ cm}^{-1}$, které odpovídají C-H vibraci. Tentýž systém vykazuje signál v rozmezí vlnočtů $1\,385 - 1\,310\text{ cm}^{-1}$. Poslední významné dva signály ve spektru odpovídají C-H vibraci při vlnočtu okolo 720 cm^{-1} a CH_2 vibraci, kterou nalezneme při vlnočtu 722 cm^{-1} . Jediný rozpoznatelný signál, který by mohl případně napomoci k identifikaci kyseliny hyaluronové se nachází v oblasti přibližně $1\,060 - 1\,150\text{ cm}^{-1}$ a tento je v literatuře popsán jako asymetrická vibrace C-O.



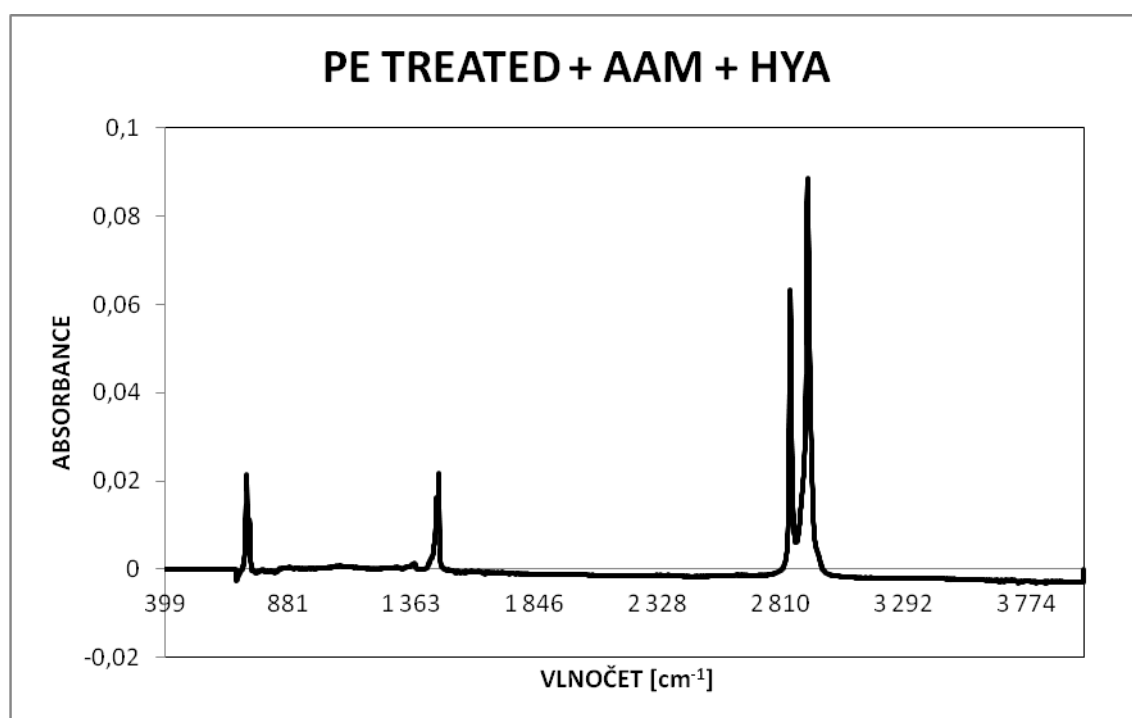
Obrázek 3: Spektrum vzorku PE



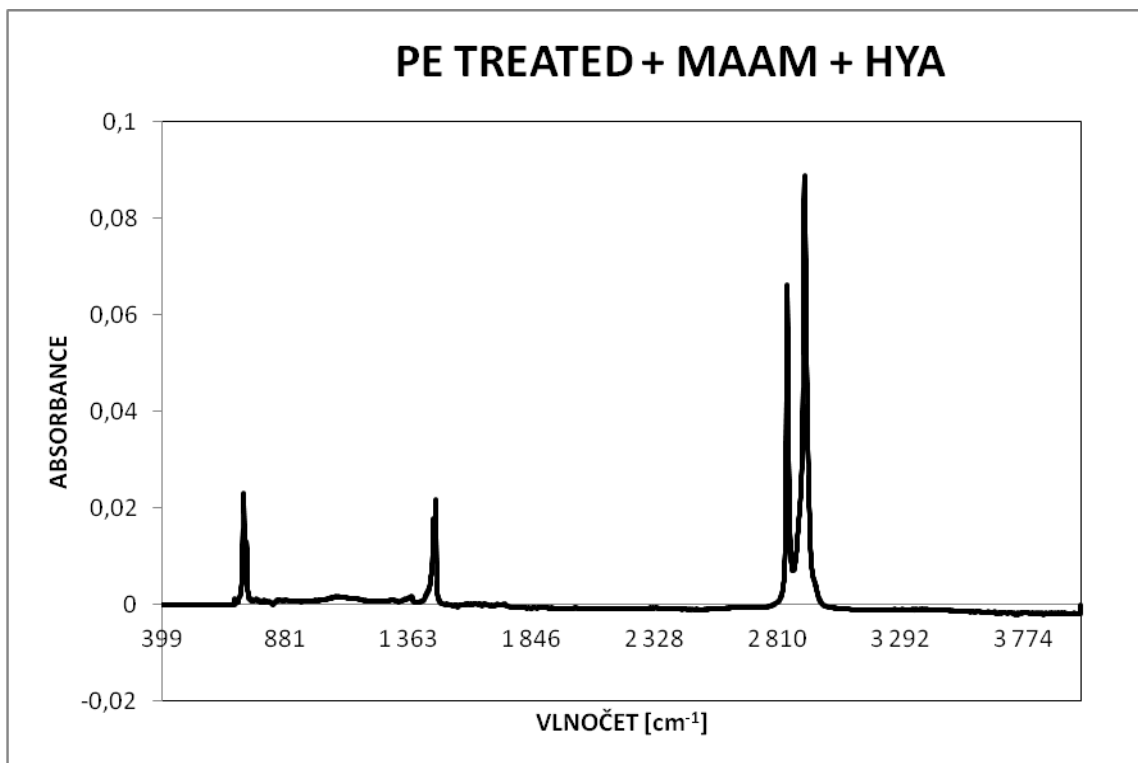
Obrázek 4: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě



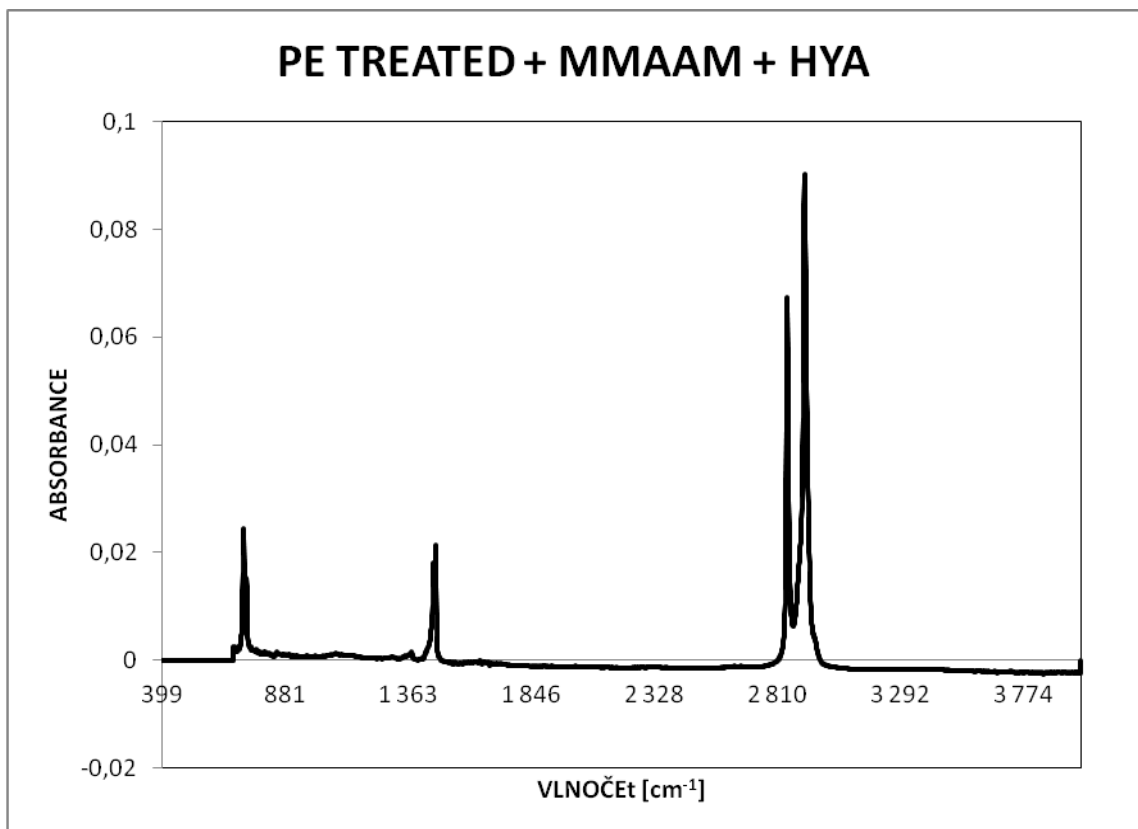
Obrázek 5: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě + AAL + HYA



Obrázek 6: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě + AAM + HYA



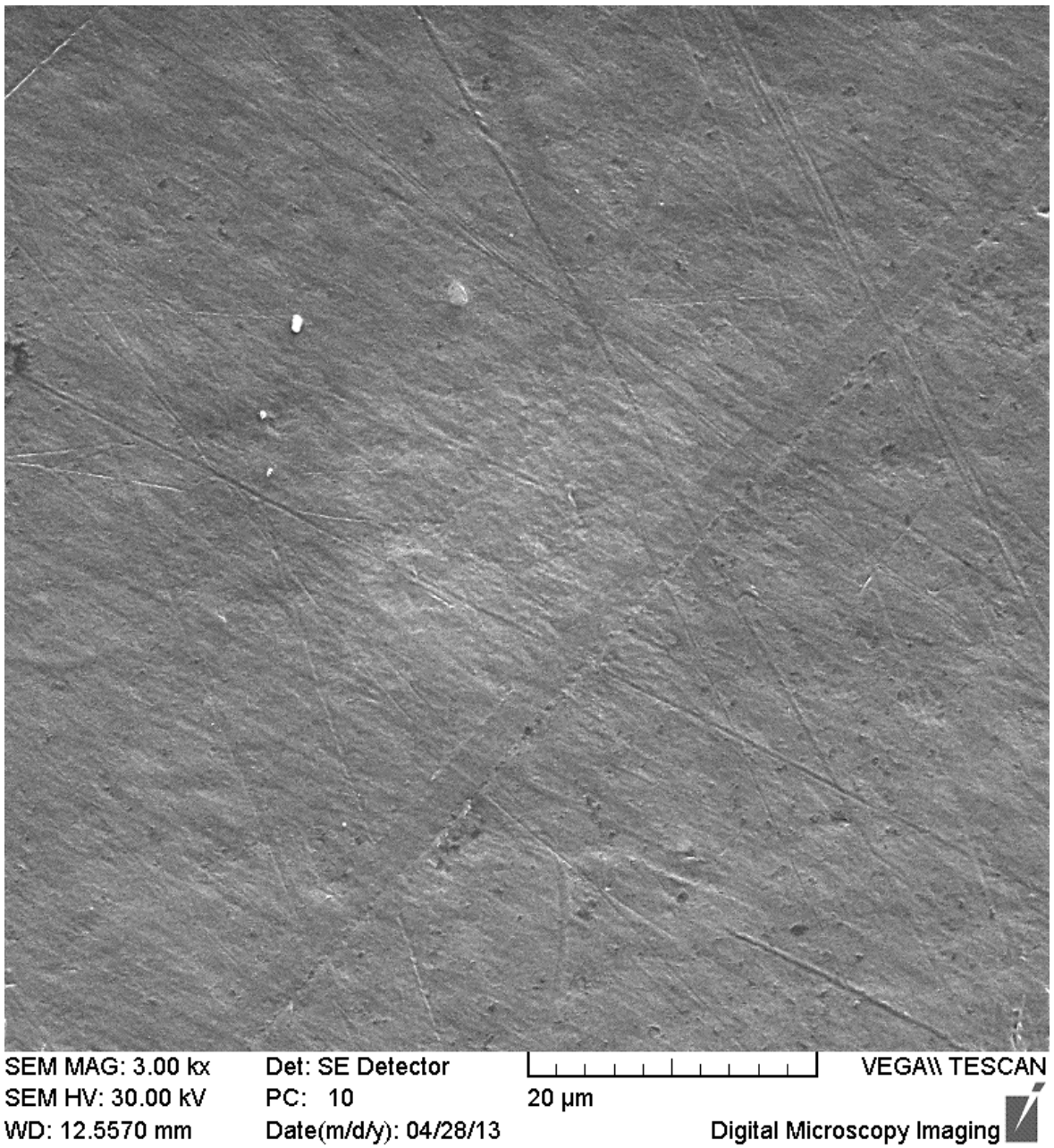
Obrázek 7: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě + MAAM + HYA



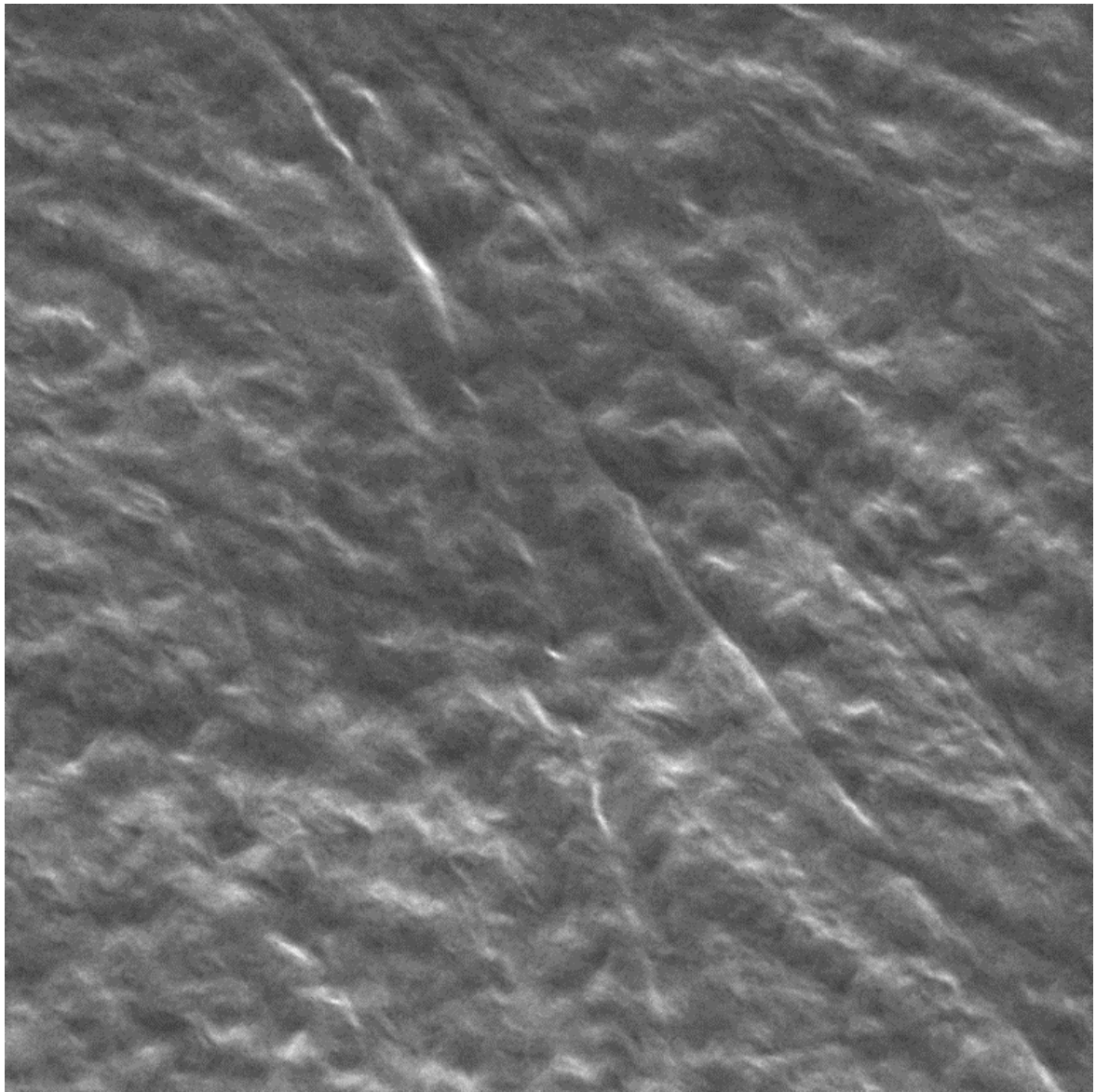
Obrázek 8: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě + MMAAM + HYA

5.2 SEM mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie byla v našem případě použita pro zjištění topografických změn na povrchu PE po všech jeho úpravách. Výsledky jsou vyobrazeny na obrázcích s dvojnásobným zvětšením pro každý substrát (obrázek 10 – 21). Z uvedených obrázků je zřejmé, že neopracovaný PE má oproti ostatním poměrně hladkou strukturu. Topografické anomálie, které se na povrchu vyskytují, jsou především dány obtiskem částí strojů, které byly použity na jeho zpracování. Povrchová morfologie se však výrazně mění po úpravě plazmatem, kdy povrch nabývá daleko větší, již pouhým okem dobře rozpoznatelnou, míru drsnosti. To je důsledkem známého jevu, který se vyskytuje na površích syntetických polymerních materiálů opracovaných v plazmatu, kdy jeho vlivem dochází k tání povrchové vrstvy syntetického polymeru o tloušťce několika nanometrů a následné tuhnutí. Tvar povrchu tedy odpovídá co možná nejnižší energii systému, přičemž je dodrženo i pravidlo maximální, co možná nejvýše dosažitelné míry entropie. Povrchová struktura se u dalších vzorků taktéž částečně mění, z čehož lze usuzovat, že došlo k navázání tenkého filmu další látky, v tomto případě kyseliny hyaluronové.



Obrázek 9: SEM – vzorek PE 3 000 × zvětšeno




SEM MAG: 30.02 kx
SEM HV: 30.00 kV
WD: 12.5430 mm

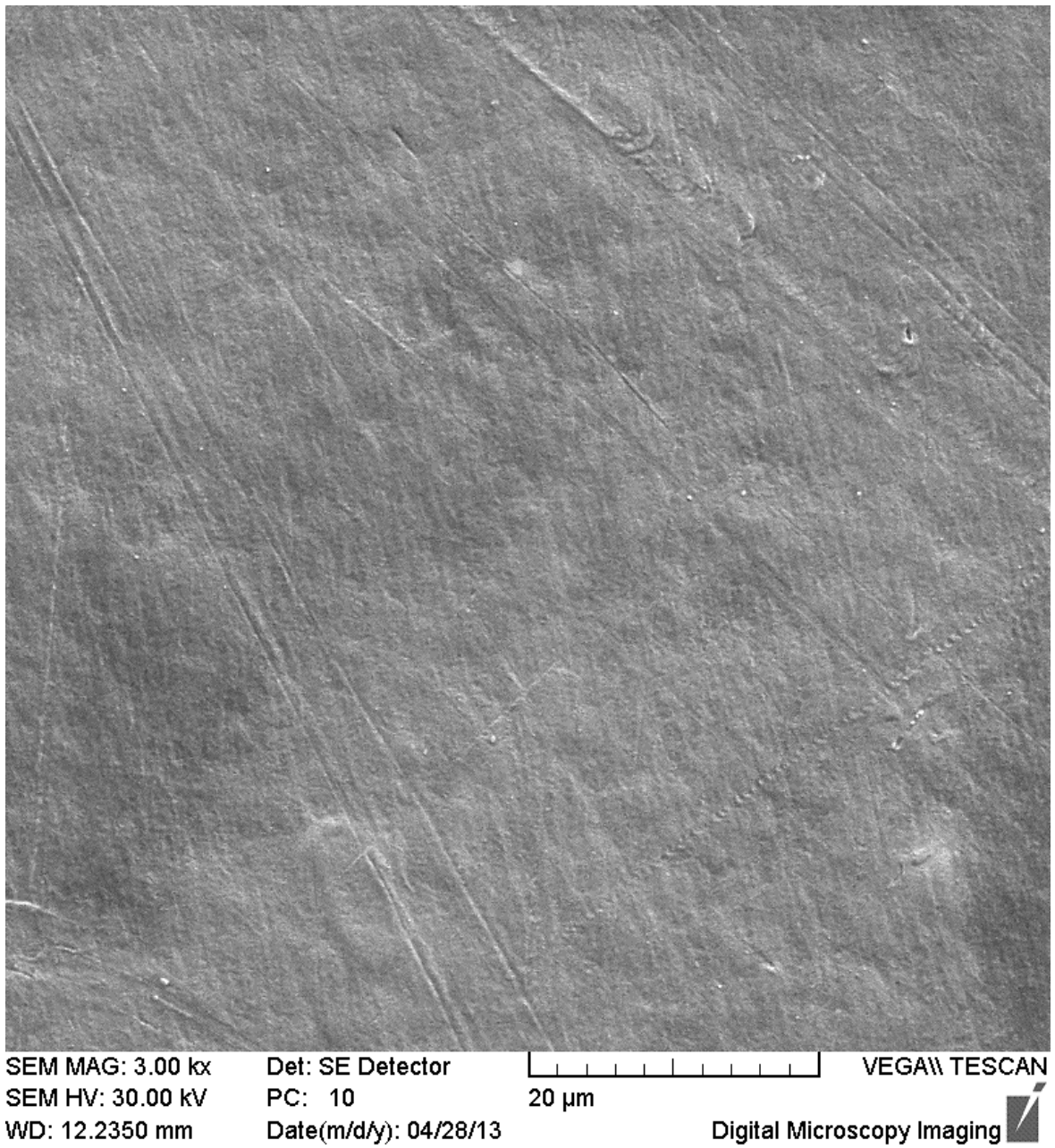
Det: SE Detector
PC: 15
Date(m/d/y): 04/28/13

2 μ m

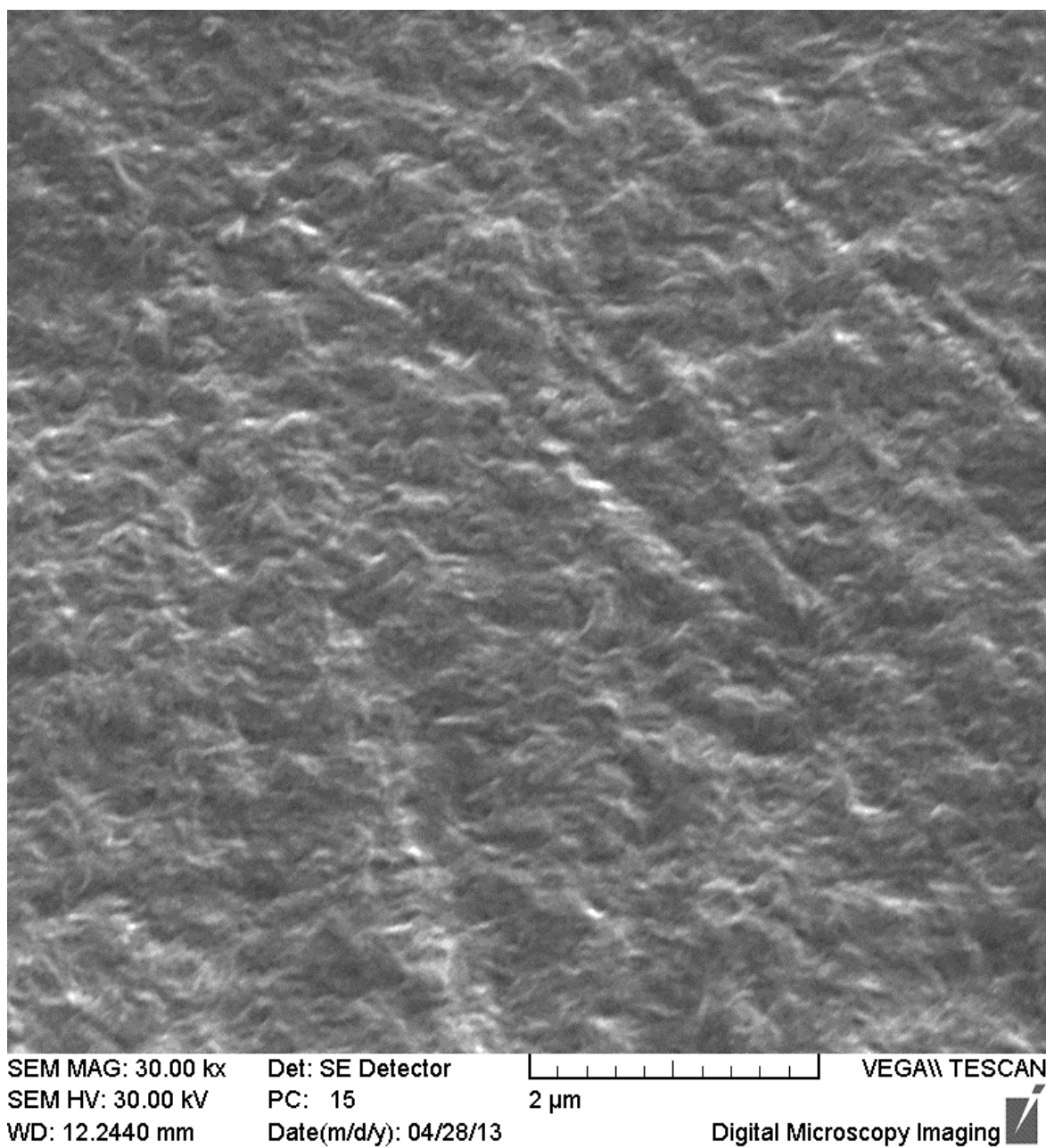
VEGA\\ TESCAN

Digital Microscopy Imaging 

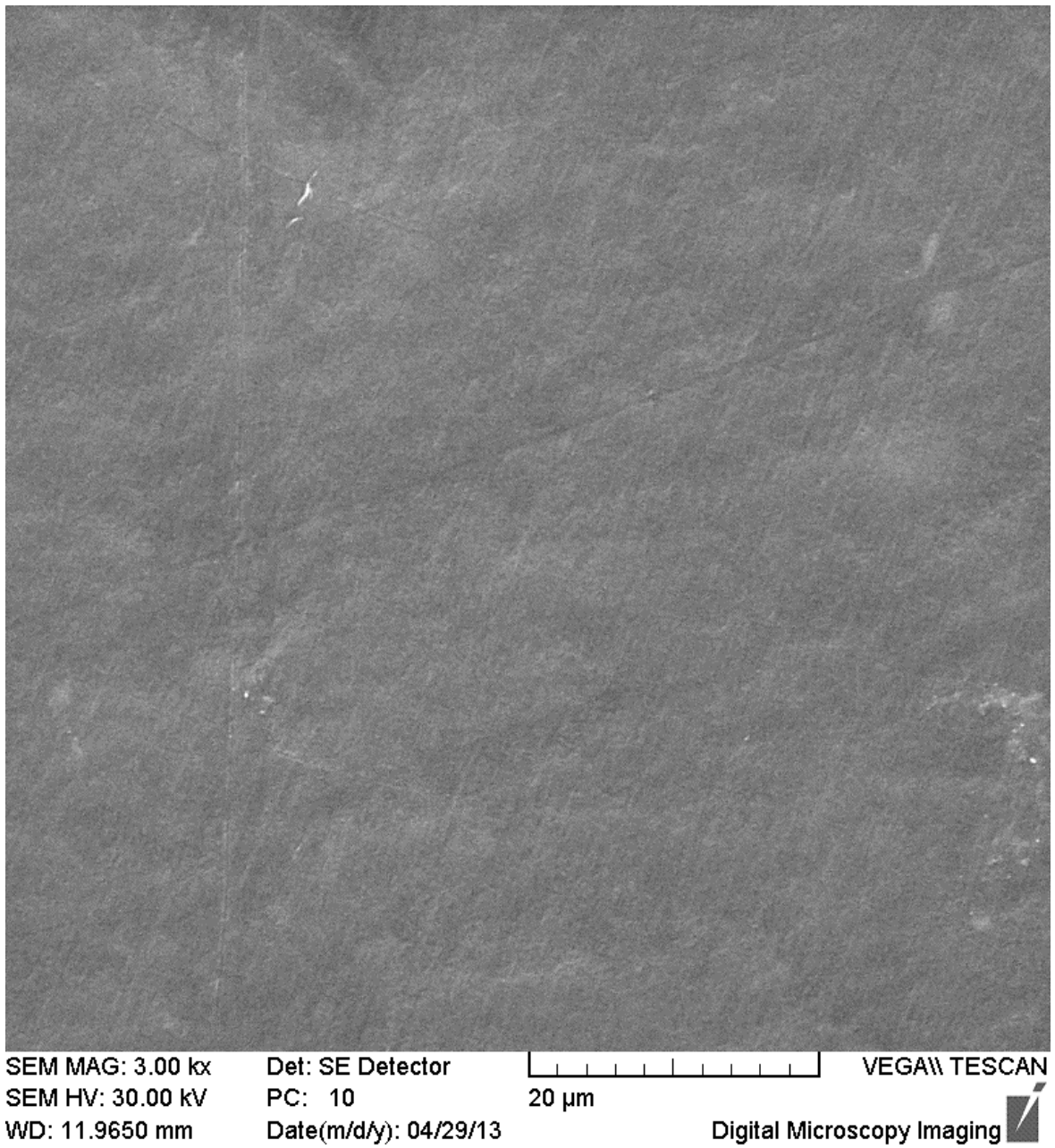
Obrázek 10: SEM - vzorek PE 30 000 \times zvětšeno



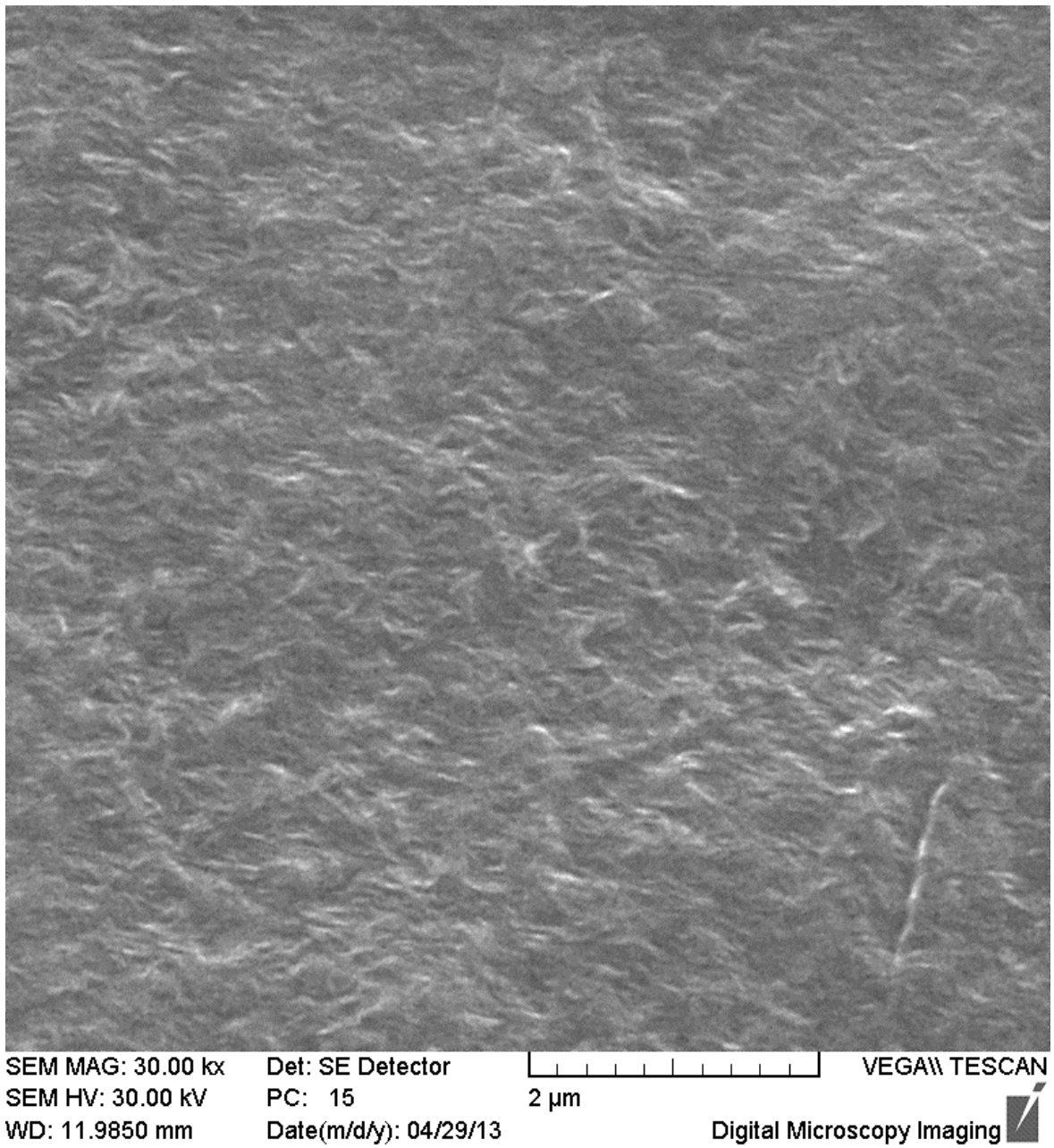
Obrázek 11: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě 3 000 × zvětšeno



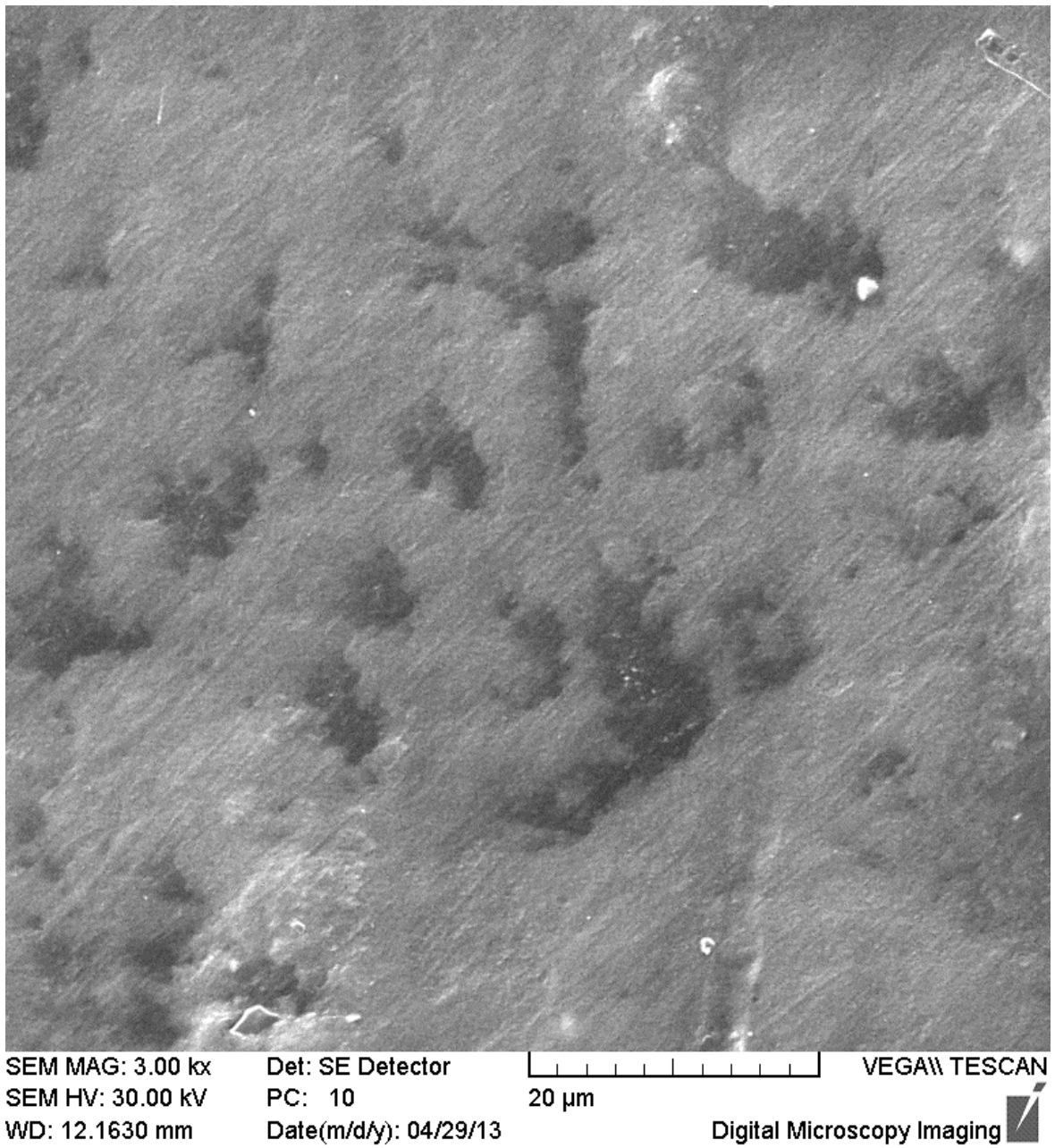
Obrázek 12: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě 30 000 × zvětšeno



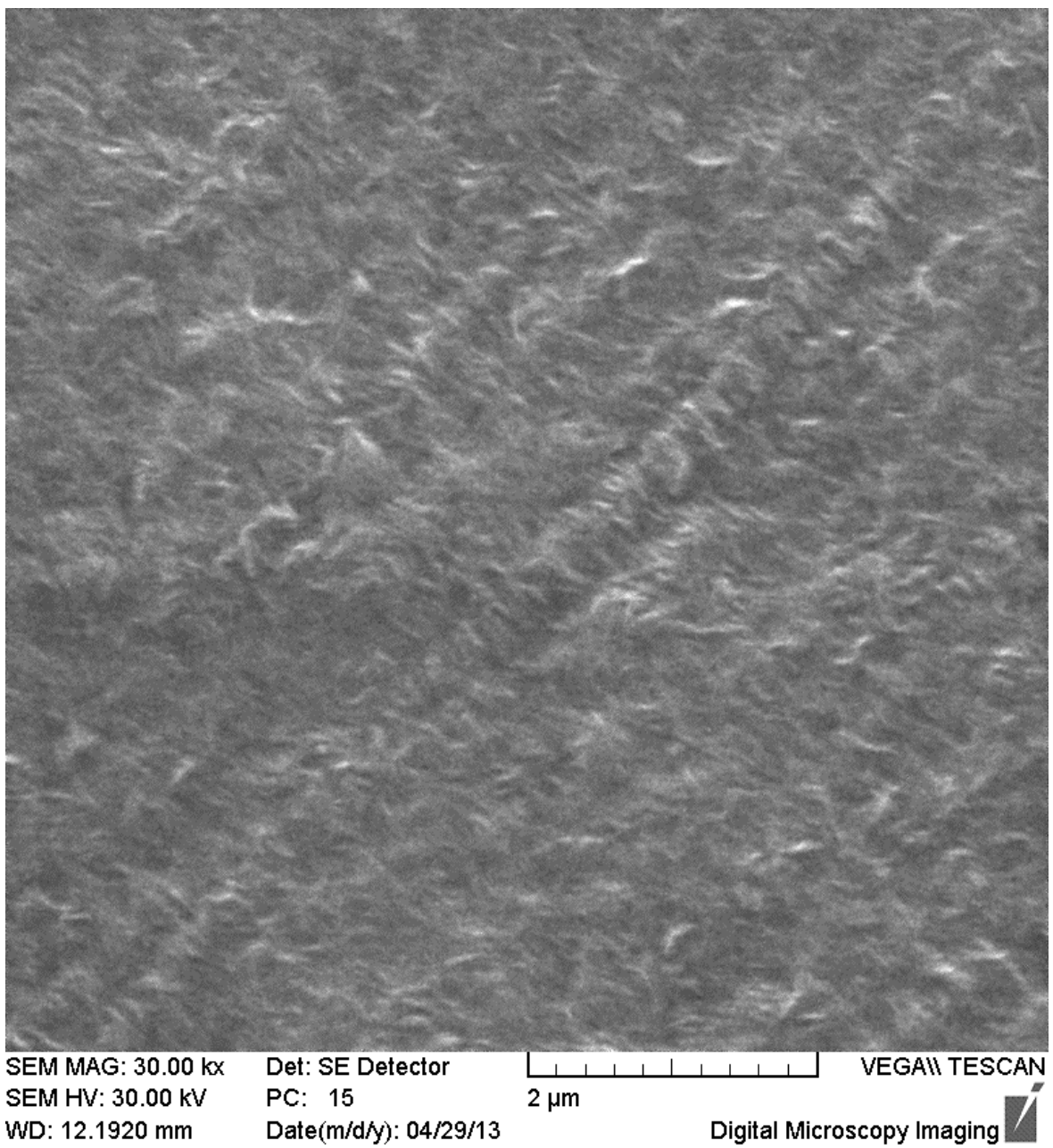
Obrázek 13: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě + AAL + HYA 3 000 \times zvětšeno



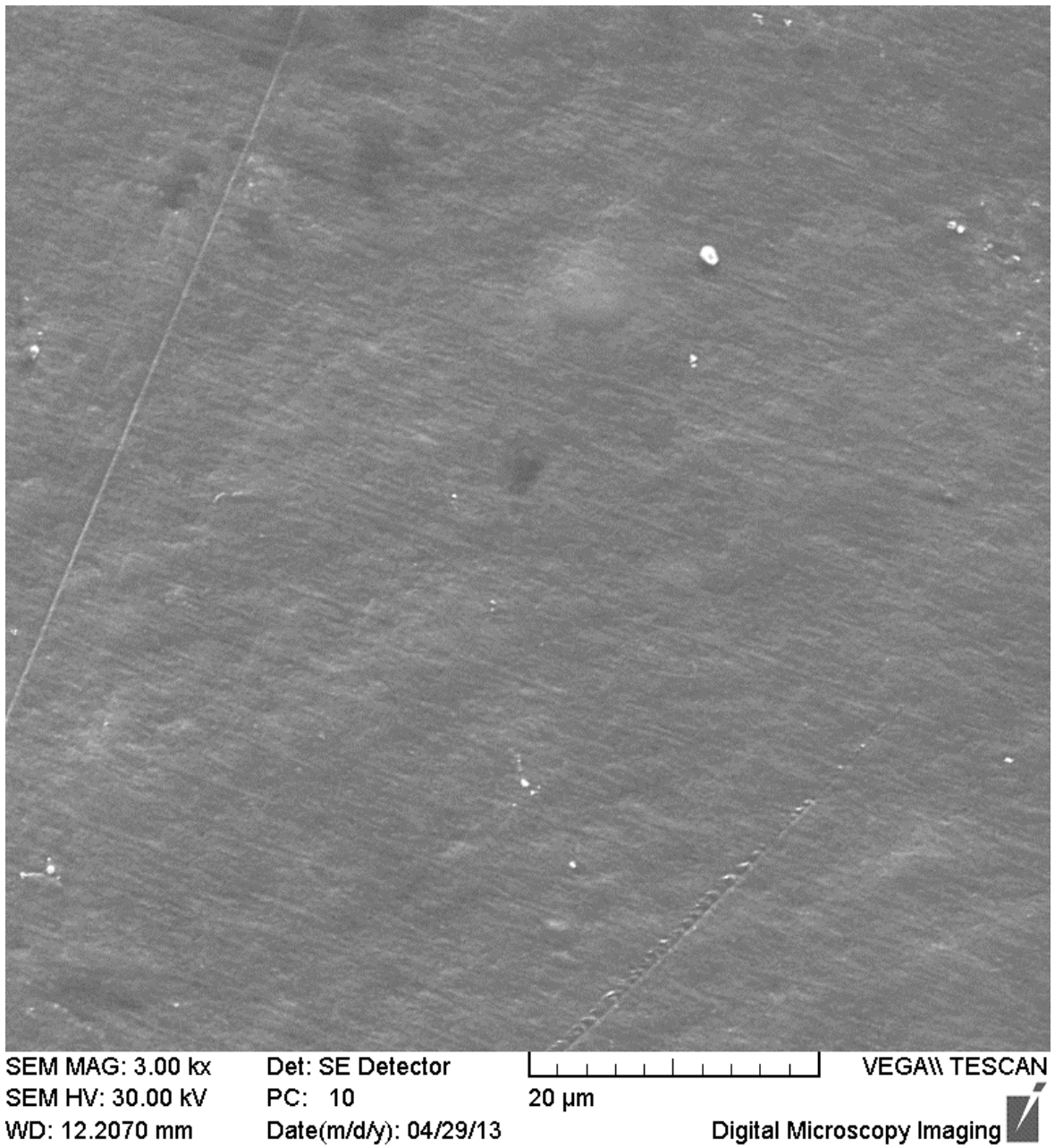
Obrázek 14: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě + AAL + HYA 30 000 × zvětšeno



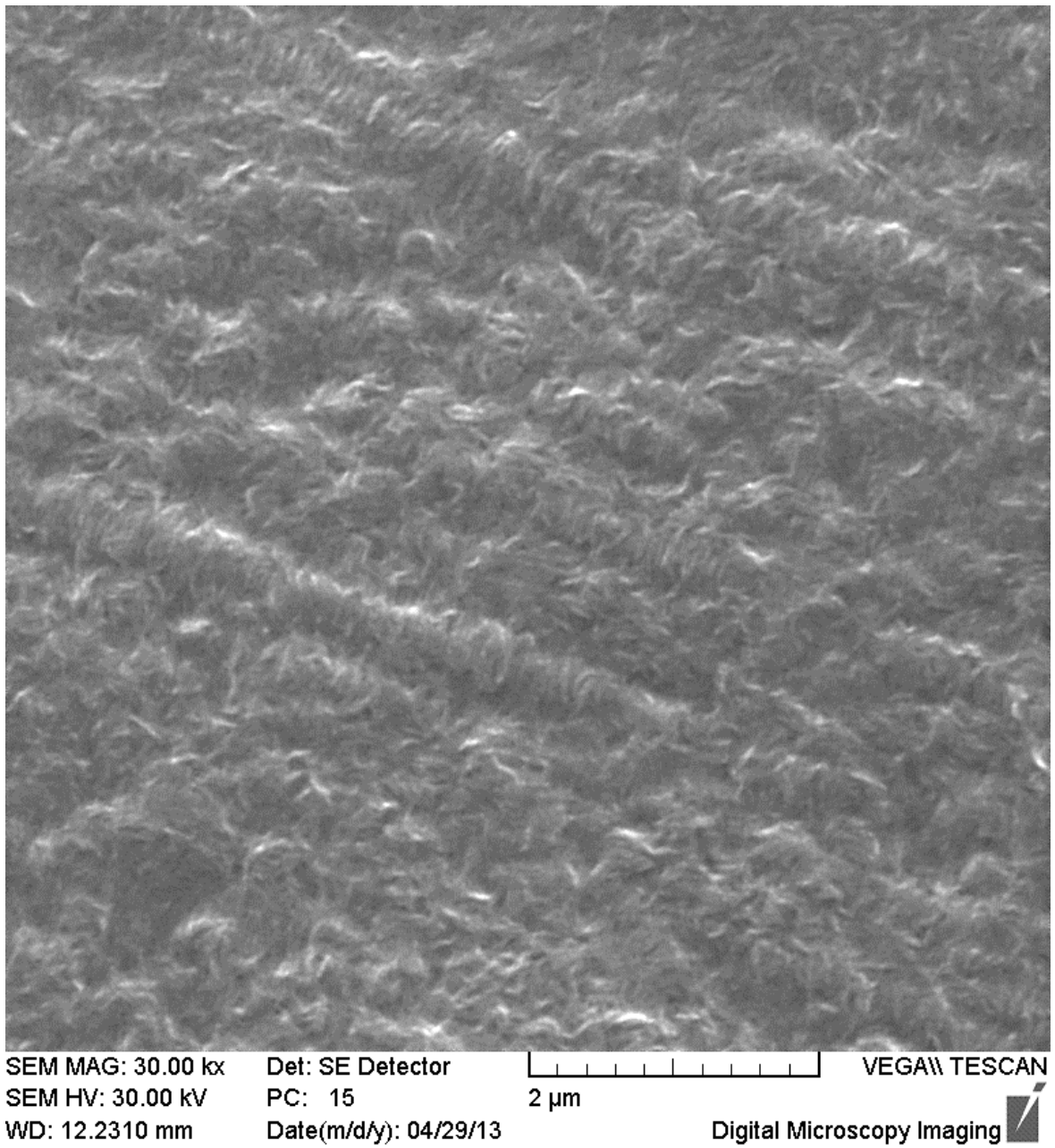
Obrázek 15: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě + AAM + HYA 3 000 × zvětšeno



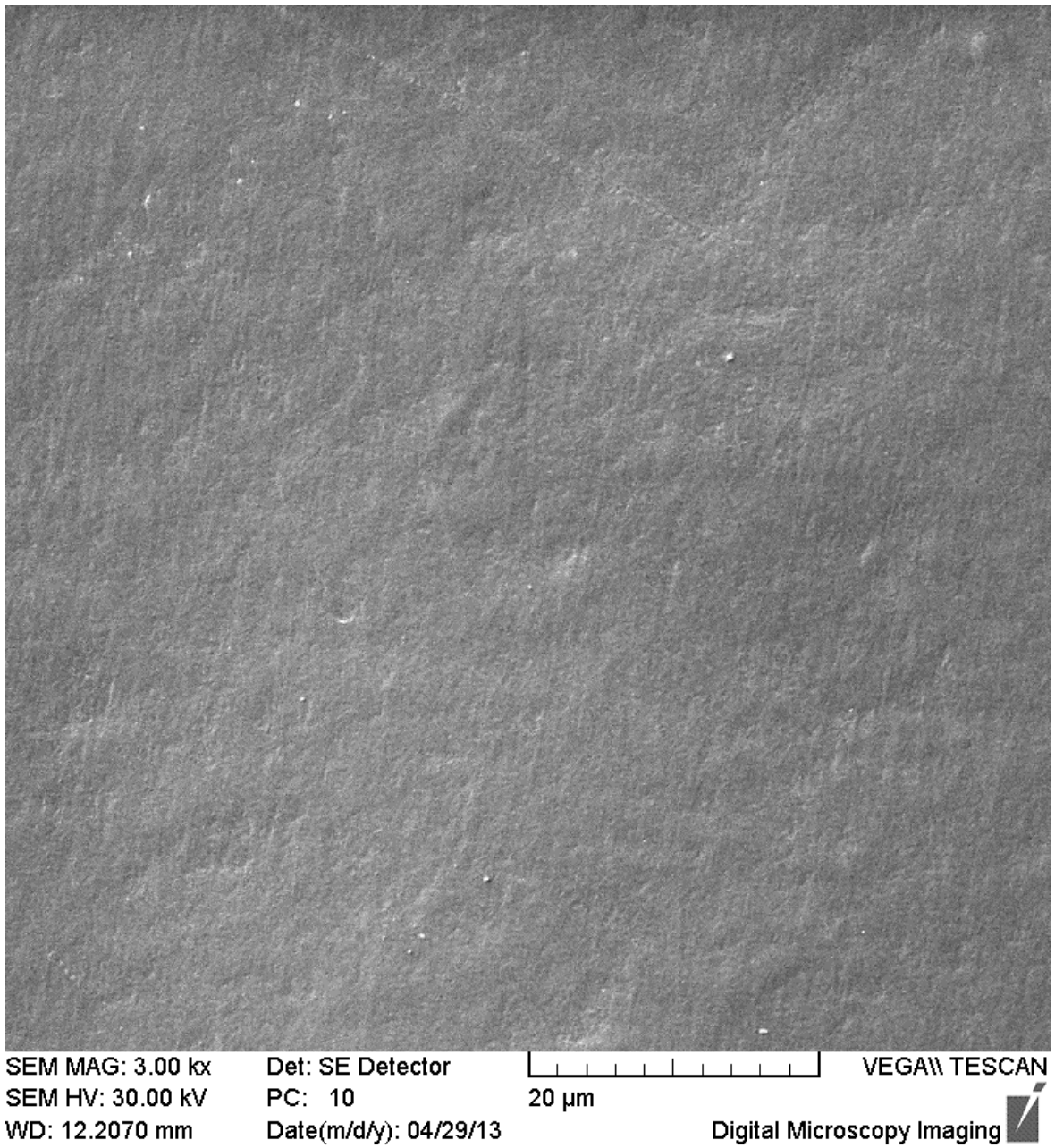
Obrázek 16: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + AAM + HYA 30 000 × zvětšeno



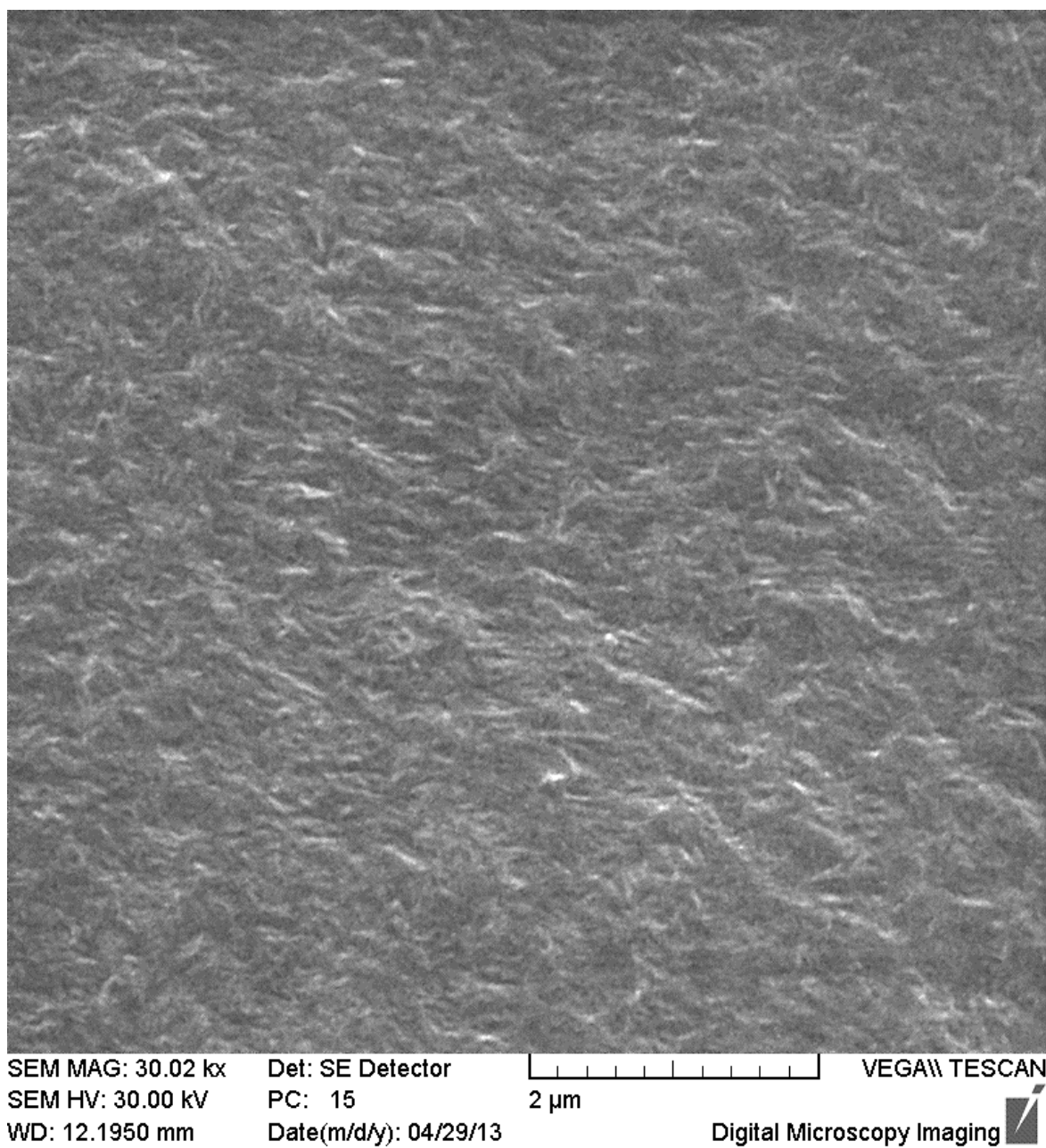
Obrázek 17: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + MAAM + HYA 3 000 \times zvětšeno



Obrázek 18: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + MAAM + HYA 30 000 × zvětšeno



Obrázek 19: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + MMAAM + HYA 3 000 × zvětšeno



Obrázek 20: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + MMAAM + HYA 30 000 × zvětšeno

5.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je metodou, která je způsobilá pro stanovení kvantitativních charakteristik prvků na povrchu zkoumaného materiálu a jejich vzájemného poměru. V případě našeho systému je však situace nikoli jednoduchá. Je to dáno tím, že jak povrchy s vrstvou polysacharidu, tak i povrchy po úpravě v plazmatu obsahují v podstatě pouze tři prvky (C, N, O). Z tohoto důvodu je nezbytná tím pečlivější analýza výsledků. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2. Z nich je zřejmé, že u vzorku PE je v podstatě přítomen jenom C, zbylé dva prvky N a O se vyskytují jen v nepatrných množstvích, což je způsobeno mnohdy nečistotami na povrchu zkoumaných vzorků. Množství H se při interpretaci výsledků XPS neuvádí a toto množství nelze ani prakticky stanovit, proto jsou uvedena množství jednotlivých prvků bez přítomnosti vodíku. K výrazným změnám v těchto poměrech však nastává po úpravě v plazmatu. Množství uhlíku se výrazně sníží až na přibližně 80 % a současně významně vzroste množství inkorporovaného kyslíku až na hodnotu 16 %. Tyto výsledky dokumentují vliv plazmatu vzduchu, který má především oxidativní účinky. Tyto poměry se dále mění roubováním jednotlivých monomerů na opracovaný povrch. V případě allylalkoholu nepatrně vzroste množství C a mírně se sníží hodnota N. Což indikuje skutečnou přítomnost těchto roubů. V případě monomerů obsahujících dusík vzrůstá hodnota C a mírně klesá hodnota O. Je možné uzavřít ji tím, že čím více methylových skupin v řetězci je, tím větší obsah C lze očekávat a současně se snižují hodnoty N a O. K dalším změnám dojde po navázání polysacharidu na povrch. V případě našich výsledků se u všech takovýchto vzorků projevuje výrazný nárůst hodnoty C, značný pokles N, tak jako hodnoty O. Tyto poměry se velmi významně blíží stavu odpovídajícímu kyseliny hyaluronové. Proto se lze domnívat, že polysacharid byl na povrch úspěšně navázán.

Tabulka 2: Výsledná data - XPS rentgenová fotoelektronová spektroskopie

| vzorek | %C | %N | %O | N/C | O/C |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| PE | 95,3 | 2,6 | 2,2 | 0,0273 | 0,0231 |
| PE opracovaný | 80,2 | 3,7 | 16,0 | 0,0461 | 0,1995 |
| PE opracovaný + AAL | 81,2 | 3,0 | 15,8 | 0,0369 | 0,1946 |
| PE opracovaný + AAM | 81,2 | 3,7 | 15,1 | 0,0456 | 0,1860 |
| PE opracovaný + MAAM | 81,8 | 3,5 | 14,7 | 0,0428 | 0,1797 |
| PE opracovaný + MMAAM | 82,1 | 3,3 | 14,6 | 0,0402 | 0,1778 |
| PE opracovaný + AAL + HYA | 89,8 | 1,2 | 9,0 | 0,0134 | 0,1002 |
| PE opracovaný + AAM + HYA | 91,5 | 1,6 | 6,9 | 0,0175 | 0,0754 |
| PE opracovaný + MAAM + HYA | 88,3 | 1,2 | 10,5 | 0,0136 | 0,1189 |
| PE opracovaný + MMAAM + HYA | 90,3 | 1,0 | 8,7 | 0,0111 | 0,0963 |

5.4 Měření povrchové energie

Pro měření kontaktních úhlů jednotlivých vzorků byly použity tři zvolené kapaliny. Jmenovitě deionizovaná voda – W, ethylenglykol – E, diiodomethan – D. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3 a z nich vypočtené hodnoty povrchové energie v tabulce 4. Pro výpočet povrchové energie byla zvolena metoda „Acid base“. Z naměřených výsledků kontaktních úhlů vody plyne, že u vzorku PE dosahuje úhel smáčení hodnoty přibližně 84°. Smáčivost výrazně vzroste po úpravě v plazmatu, což je dokumentováno výrazným snížením hodnoty kontaktního úhlu až na hodnotu přibližně 50°. Po nanesení polysacharidu hodnota kontaktního úhlu vody opět stoupne, což odpovídá teoretickým předpokladům. V případě výsledku povrchové energie lze za nejzajímavější považovat hodnotu γ^- , která výrazně roste jednak díky plazmové úpravě a taktéž v důsledku navázání polysacharidu.

Tabulka 3: Hodnoty kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky (deionizovaná voda – W, ethylenglykol – E, diiodomethan – D)

| Vzorek | Θ_W [°] | Θ_E [°] | Θ_D [°] |
|--|----------------|------------------|------------------|
| PE | 84,26 ± 5,10 | 64,65 ± 4,6 | 43,49 ± 4,79 |
| PE po plazmové úpravě | 51,53 ± 20,21 | 44,38 ± 14,81 | 42,87 ± 23,73 |
| PE po plazmové úpravě + AAL + HYA | 70,59 ± 17,10 | 49,80 ± 6,26 | 43,34 ± 7,66 |
| PE po plazmové úpravě + AAM + HYA | 72,11 ± 3,96 | 48,92 ± 12,07 | 44,09 ± 6,83 |
| PE po plazmové úpravě + MAAM + HYA | 76,87 ± 9,11 | 55,29 ± 4,74 | 44,84 ± 11,90 |
| PE po plazmové úpravě + MMAAM + HYA | 69,19 ± 20,67 | 55,30 ± 5,69 | 42,64 ± 7,17 |

Tabulka 4: Hodnoty povrchové energie

| Vzorek | γ^{total} [mJ/m ²] | γ^{LW} [mJ/m ²] | γ^{AB} [mJ/m ²] | γ^+ [mJ/m ²] | γ^- [mJ/m ²] |
|--|---|--|--|------------------------------------|------------------------------------|
| PE | 42,12 | 37,81 | 4,31 | 0,53 | 8,81 |
| PE po plazmové úpravě | 46,86 | 38,14 | 8,72 | 0,43 | 44,08 |
| PE po plazmové úpravě + AAL + HYA | 38,82 | 37,89 | 0,93 | 0,01 | 16,23 |
| PE po plazmové úpravě + AAM + HYA | 38,05 | 37,50 | 0,55 | 0,01 | 13,59 |
| PE po plazmové úpravě + MAAM + HYA | 38,37 | 37,10 | 1,27 | 0,03 | 11,56 |
| PE po plazmové úpravě + MMAAM + HYA | 45,00 | 38,26 | 6,75 | 0,50 | 22,65 |

ZÁVĚR

Cílem mé bakalářské práce byla příprava a charakterizace materiálu pro aplikace v medicíně. Byly zkoumány fólie o rozměrech 5×5 cm z LDPE, pět z nich jsem upravila z obou stran nízkoteplotním plazmatem v mikrovlnném reaktoru. Jednu fólii jsem nechala neošetřenou, abych měla vzorek čistého PE. Poté jsem na čtyři z pěti vzorků upravených plazmatem naroubovala monomery a to jmenovitě tyto: allylalkohol, allylamin, N-methylallylamin, N-N-dimethylallylamin. Jako další krok jsem zvolila ponoření takto upravených vzorků do roztoku kyseliny hyaluronové na dobu 24 hodin a to proto, abych na vzorky nanasla tenkou vrstvu polysacharidu.

Pro zjišťování vlastností a změn vlastností po různých úpravách jsem použila infračervenou spektroskopii, rastrovací elektronovou mikroskopii, rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii a jako poslední vlastnost jsem měřila kontaktní úhly jednotlivých vzorků a poté jsem porovnávala jejich vypočtenou povrchovou energii.

Při měření infračervené spektroskopie se nenaměřila nijak výrazně odlišná spektra. Všechna se podobají spektru čistého PE a to nejspíše z důvodu, že vrstva nanešeného polysacharidu (kyseliny hyaluronové) je natolik tenká, že se jí nepodařilo zachytit do spekter.

Z výsledků rastrovací elektronové mikroskopie můžeme vyčíst to, že neopracovaný PE má poměrně hladkou strukturu v porovnání se vzorky, které jsou v plazmatu opracovány. Takto opracované vzorky mají strukturu mnohem drsnější a to z důsledku jevu, který se vyskytuje na površích syntetických polymerních materiálů opracovaných v plazmatu. Tento jev vypovídá o tom, že vlivem plazmatu dochází k tání povrchové vrstvy polymeru a následnému tuhnutí.

Výsledky rentgenové fotoelektronové spektroskopie vypovídají o tom, že po úpravě vzorků v plazmatu se množství C výrazně sníží a zároveň vzroste množství inkorporovaného kyslíku, to ukazuje na oxidativní účinky plazmatu vzduchu. Po naroubování jednotlivých monomerů se tyto poměry mění. Čím více methylových skupin řetězec polymeru obsahuje, tím je větší obsah C a menší obsah N a O. Po navázání polysacharidu na povrch se zvyšuje hodnota C a snižuje hodnota O a N, tyto hodnoty vypovídají o tom, že se pravděpodobně podařilo na povrch úspěšně navázat polysacharid.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006, 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [2] PECH, J. *Výroba plastů*. Vyd. 1. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1977, 164 s.
- [3] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 8085920727.
- [4] KOVAČIČ, L. a J. BÍNA. *Plasty: vlastnosti, spracovanie, využitie*. 1. vydanie. Bratislava: Alfa, 1974, 340 s.
- [5] *Petroleum.cz* [online]. © 2013 [cit. 2013-05-25]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/vyroby/ldpe.aspx>
- [6] LAROUSSE, M. and F. LEIPOLD. *Evaluation of the roles of reactive species, heat, and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure* [online]. 2004, [cit. 2013-05-25]. Vol. 233, is. 1-3, s. 81-86. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2003.11.016>
- [7] McOMBER, J. I. et al. *Proc. 9th Plasma Symp.*, The Electrochemical Society. PV 12-18, 104-114 (1992)
- [8] KÜTTEL, O. M. et al. *Energy fluxes in mixed microwave – r. f. plasma* [online]. 1990, [cit. 2013-05-25]. Vol. 193-194. Part 1, s. 155-163. Dostupné z: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(05\)80023-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(05)80023-9)
- [9] D'AGOSTINO, R. *Plasma deposition, treatment, etching of polymers*. 1. edition. Academic Press, 1990, 528 s. ISBN 9780122004308. Dostupné také z: http://books.google.cz/books?id=-XR_NVdU5jkC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false
- [10] BREWIS, D. M. and D. BRIGGS. *Adhesion to polyethylene and polypropylene* [online]. 1981, [cit. 2013-05-25]. Vol. 22, is. 1, s. 7-16. Dostupné z: [http://dx.doi.org.proxy.k.utb.cz/10.1016/0032-3861\(81\)90068-9](http://dx.doi.org.proxy.k.utb.cz/10.1016/0032-3861(81)90068-9)

- [11] JONES, C. and E. SAMMANN. *The effect of low power plasmas on carbon fibre surfaces* [online]. 1990, [cit. 2013-05-25]. Vol. 28, is. 4, s. 509-514. Dostupné z: [http://dx.doi.org.proxy.k.utb.cz/10.1016/0008-6223\(90\)90046-2](http://dx.doi.org.proxy.k.utb.cz/10.1016/0008-6223(90)90046-2)
- [12] HANSEN, R. H. and H. SCHONHOR. *A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding* [online]. 1966, [cit. 2013-05-29]. Vol. 4, is. 3PB, s. 203-209. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1966.110040309/abstract>. DOI: 10.1002/pol.1966.110040309
- [13] HOLLAHAN, J. R. et al. *Attachment of amino groups to polymer surfaces by radiofrequency plasmas* [online]. 1969, [cit. 2013-05-26]. Vol. 13, is. 4, s. 807-816. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.07.v13:4/issuetoc>. DOI: 10.1002/app.1969.070130419
- [14] *Vscht.cz: Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2013-05-26]. Dostupné z: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>
- [15] NEBESÁŘOVÁ, J. *Paru.cas.cz: Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. © 2001 [cit. 2013-05-26]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>
- [16] NEBESÁŘOVÁ, J. *Paru.cas.cz: Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. © 2001 [cit. 2013-05-26]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/8.0.html>
- [17] ECKERTO VÁ, L. *Metody analýzy povrchu - elektronová spektroskopie*. Praha: Akademia, 1990. ISBN 80-200-0261-8.
- [18] *Advex instruments.cz* [online]. Copyright © 2008 [cit. 2013-05-26]. Obrázek je ve formátu jpeg. Dostupné z: <http://www.advex-instruments.cz/>
- [19] BURŠÍKOVÁ, V. et al. *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*. 1.vydání. Masarykova univerzita Brno. 2004. ISBN 80-210-3563-3

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|------------------|---|
| A | Absorbance |
| AAL | Allylalkohol |
| AAM | Allylamin |
| ATR – FT - IR | Absorpční spektrometrie |
| C | Uhlík |
| CCD | Moderní detektor obrazu |
| C_j | Rychlostní koeficient |
| cm^{-1} | Reciproký centimetr – jednotka vlnočtu |
| ČSSR | Československá socialistická republika |
| D | Diiodomethan |
| e | Elektrický náboj elektronů |
| E | Ethylenglykol |
| $E_{i, \max}$ | Maximum kinetické energie |
| EEDF | Distribuční křivka energie elektronů |
| \bar{E}_i | Průměrná energie |
| eV | Elektronvolt |
| $F_e(u)$ | Distribuční křivka energie elektronů |
| GHz | Gigahertz – jednotka frekvence |
| H | Vodík |
| HDPE | Polyethylen s vysokou hustotou |
| HMW - HDPE | Polyethylen s vysokou molekulovou hmotností |
| HYA | Kyselina hyaluronová |
| I | Vzorek |

| | |
|-------------|---|
| I_0 | Zdroj |
| j | Excitace částic nebo stavů |
| LDPE | Polyethylen s nízkou hustotou |
| LLDPE | Lineární polyethylen o nízké hustotě |
| m | Hmotnost elektronů |
| MAAM | N-methylallylamin |
| MDPE | Polyethylen se střední hustotou |
| MH | Mezní hodnoty |
| MMAAM | N-N-dimethylallylamin |
| mTorr | Militorr - jednotka tlaku |
| MW | Mikrovlnná frekvence |
| N | Dusík |
| O | Kyslík |
| P_a | Energie absorbovaná |
| PE | Polyethylen |
| PET | Polyethylentereftalát |
| PP | Polypropylen |
| RF | Radiofrekvenční energie |
| scm | Standartní kubický centimetr |
| SEM | Rastrovací elektronový mikroskop |
| T | Transmitance |
| u | Energie elektronů |
| UHMW – HDPE | Polyethylen s ultra vysokou molekulovou hmotností |
| ULDPE | Polyethylen s velmi nízkou hustotou |
| v | Rychlost elektronů |
| V | Množství plazmatu |

| | |
|-------------------------|--|
| V_B | Stejnoseměrné vlastní předpětí na izolované vrstvě |
| V_P | Potenciál plazmatu |
| VUV | Vakuové ultrafialové záření |
| W | Watt – jednotka výkonu |
| W | Voda |
| XPS | Rentgenová fotoelektronová spektroskopie |
| ZnO | Oxid zinečnatý |
| γ | Hodnota povrchové energie [mJ/m^2] |
| γ^- | Hodnota povrchové energie [mJ/m^2] – zásadité komponenty |
| γ^+ | Hodnota povrchové energie [mJ/m^2] – kyselé komponenty |
| γ^{AB} | Hodnota povrchové energie [mJ/m^2] – kyselé/zásadité komponenty |
| γ^{LW} | Hodnota povrchové energie [mJ/m^2] – celkově disperzní Lifshitz-Van der Wallsovy interakce |
| γ^{total} | Hodnota celkové povrchové energie [mJ/m^2] |
| θ | Hodnota kontaktních úhlů [$^\circ$] |
| μl | Mikrolitr – jednotka objemu |
| ξ | Průměrná síla absorbovaná elektronem |
| $\sigma_j(u)$ | Konkrétní procesní průřez |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Obrázek 1: Schéma molekulární struktury LDPE [5]..... | 14 |
| Obrázek 2: Surface energy evaluation systém..... | 28 |
| Obrázek 3: Spektrum vzorku PE | 30 |
| Obrázek 4: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě..... | 30 |
| Obrázek 5: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě + AAL + HYA..... | 31 |
| Obrázek 6: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě + AAM + HYA | 31 |
| Obrázek 7: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě + MAAM + HYA..... | 32 |
| Obrázek 8: Spektrum vzorku PE po plazmové úpravě + MMAAM + HYA | 32 |
| Obrázek 9: SEM – vzorek PE 3 000 × zvětšeno..... | 34 |
| Obrázek 10: SEM - vzorek PE 30 000 × zvětšeno | 35 |
| Obrázek 11: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě 3 000 × zvětšeno | 36 |
| Obrázek 12: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě 30 000 × zvětšeno | 37 |
| Obrázek 13: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě + AAL + HYA 3 000 × zvětšeno..... | 38 |
| Obrázek 14: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě + AAL + HYA 30 000 × zvětšeno..... | 39 |
| Obrázek 15: SEM – vzorek PE po plazmové úpravě + AAM + HYA 3 000 × zvětšeno..... | 40 |
| Obrázek 16: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + AAM + HYA 30 000 × zvětšeno..... | 41 |
| Obrázek 17: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + MAAM + HYA 3 000 × zvětšeno..... | 42 |
| Obrázek 18: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + MAAM + HYA 30 000 × zvětšeno..... | 43 |
| Obrázek 19: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + MMAAM + HYA 3 000 × zvětšeno..... | 44 |
| Obrázek 20: SEM - vzorek PE po plazmové úpravě + MMAAM + HYA 30 000 × zvětšeno..... | 45 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tabulka 1: Rozdělení PE podle hustoty [3] | 13 |
| Tabulka 2: Výsledná data - XPS rentgenová fotoelektronová spektroskopie | 47 |
| Tabulka 3: Hodnoty kontaktních úhlů pro jednotlivé vzorky (deionizovaná voda – W, ethylenglykol – E, diiodomethan – D) | 48 |
| Tabulka 4: Hodnoty povrchové energie..... | 49 |