

Poly(para-xylylen)

Zuzana Kostíková

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Zuzana Kostíková
Osobní číslo: T120016
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Polymerní materiály a technologie
Forma studia: prezenční

Téma práce: Poly(para-xylylen)

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je vytvořit ucelený přehled výroby, struktury, vlastností, zpracování a použití poly(para-xylylenu) neboli Parylenu. Polymer je vysoce krystalický. Tenké fólie z Parylenu jsou výbornými ochrannými vrstvami. Mají vynikající bariérové schopnosti vůči kyslíku a vodní páře. Použití zahrnuje antikorozivní povlaky, izolační vrstvy pro mikroelektroniku či ochranné povlaky pro ochranu muzejních artefaktů, atd.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Bunshah, R.F.: **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Science, Technology and Applications (2nd Edition)**, William Andrew Publishing/Noyes, 1994, ISBN: 978-0-8155-1746-7

2. McKeen, Laurence W.: **Film Properties of Plastics and Elastomers (3rd Edition)**, Elsevier, 2012, ISBN: 978-1-45-572801-5 and scientific articles

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: KOSTÍKOVÁ ZUZANA

Obor: CHTM-IP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 25.5.2015

Kostíková

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). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

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

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

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá poly(para-xylylenem) neboli Parylenem, jeho výrobou, strukturou, vlastnostmi a využitím. Parylen nachází, díky svým vlastnostem široké uplatnění jako potahový materiál, a to zejména pro lékařské účely, elektroniku, dopravu atd. Polymerace probíhá přímo při nanášení vrstvy na podklad, vrstva je proto rovnoměrná. Polymer je semikrystalický. V praxi lze využít různé deriváty poly(para-xylylenu) konkrétně Parylen N, Parylen C, Parylen D, Parylen HT a Parylen F. Parylenové povlaky je možné za použití správné technologie z podkladu odstranit.

Klíčová slova: poly(para-xylylenem), Parylen, polymerní povlaky

ABSTRACT

Bachelor thesis is focused on poly(para-xylylene) alias Parylene his preparation, structure, properties and application. Thanks his properties Parylene finds a lot of application as coating material, especially in medicine, electronics, transport etc. Polymerization proceeds directly on the basic surface thus the layer is uniform. Parylene is semicrystalline polymer. Various derivates of poly(para-xylylene) are use, specifically Parylene N, Parylene C, Parylene D, Parylene HT and Parylene F. Parylene coating can be removed via suitable technology.

Keywords: poly(para-xylylene), Parylene, polymer coating

Chtěla bych poděkovat vedoucí mé bakalářské práce Ing. Janě Navrátilové, Ph.D., za cenné rady, odborné vedení a čas, který mi věnovala při zpracování bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat mé rodině za podporu, po dobu mého studia.

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

Ve Zlíně 25. 5. 2015

.....

Zuzana Kostíková

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 VÝROBA POLYMERU	10
1.1 MONOMERY	10
1.1.1 Para-xylen	11
1.1.2 [2,2]Paracyklofan	12
1.2 POLYMERACE	12
1.2.1 Proces nanášení	13
2 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA	16
3 DERIVÁTY POLY(PARA-XYLYLENU)	17
3.1 PARYLEN N	17
3.2 PARYLEN C	18
3.3 PARYLEN D	19
3.4 PARYLEN HT	19
3.5 PARYLEN F	20
4 VLASTNOSTI POLY(PARA-XYLYLENU)	21
4.1 TEPELNÉ VLASTNOSTI	21
4.1.1 Kryogenní vlastnosti	22
4.1.2 Stabilita ve vakuu	22
4.2 UV DEGRADACE	22
4.3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI.....	23
4.4 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI A CHEMICKÁ ODOLNOST	25
4.5 FYZIKÁLNÍ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI	27
4.6 ADHEZE.....	28
5 APLIKACE	30
5.1 LÉKAŘSTVÍ.....	30
5.2 ELEKTRONIKA	31
5.2.1 Desky s plošnými spoji	31
5.2.2 Drátová zařízení	32
5.2.3 MEMS	32
5.3 PRYŽ	32
5.4 KONZERVACE ARCHEOLOGICKÝCH NÁLEZŮ	32
5.5 POVLAKY PRO POKROČILÁ ZAŘÍZENÍ	33
6 ODSTRANĚNÍ PARYLENOVÝCH POVLAKŮ	34
ZÁVĚR	36
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	37
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	40
SEZNAM OBRÁZKŮ	41
SEZNAM TABULEK	42
SEZNAM VZORCŮ	43

ÚVOD

Poly(para-xylylen), jinak nazýván Parylen je obecný název pro polymery, které patří do jedinečné chemické skupiny a používají se jako konformní povlaky. Tento výjimečný polymer byl objeven v 50. letech 19. století. Jedná se o lineární, vysoce krystalický polymer [1]. Kromě základního poly(para-xylylenu), existuje i několik jeho substituovaných variant [2, 3, 4]. Při vzniku povlaku se vystavuje předmět, který má být potahován monomeru v plynné fázi, při nízkém tlaku a pokojové teplotě. Tyto povlaky vznikají polymerací p-xylynu, který poskytuje p-xylyl radikál [5, 6]. Tento radikál přechází na diradikál neboli paracyklofan. Přes tuto vakuovou depozici se Parylen tvoří na povrchu předmětu a poskytuje povlak, který je velmi konformní a dokonale přilne k předmětu ze všech stran, včetně případných děr. Povlak je jednotný, tenký, téměř neviditelný a má dobré mechanické vlastnosti. Protože proces probíhá při pokojové teplotě, nedochází k tepelnému nebo mechanickému namáhání výrobku [7]. Parylen je velmi fyzikálně i chemicky stabilní, poskytuje vynikající ochranu proti vlhkosti, rozpouštědlům, korozi a také proti různým nečistotám. Velmi důležitou a významnou vlastností Parylenu je jeho nízká dielektrická konstanta, která způsobuje, že je Parylen i ve velmi tenkých vrstvách dobrý izolant. Pro své vynikající vlastnosti a to především mechanické, bariérové a tepelné, je využíván jako ochranný povlak lékařských nástrojů a zařízení, elastomerů, elektroniky i složitějších zařízení, která se využívají především ve vojenském a leteckém průmyslu. U každého z těchto využití se nakonec prokázal Parylen jako nejvhodnější ochranný povlak, protože splňuje téměř všechny podmínky, které jednotlivá zařízení či nástroje vyžadují. Například, pro ochranný povlak v lékařství je velmi důležitá biokompatibilita, u složitějších zařízení musí být povlak připraven odolávat velmi extrémním podmínkám, jako jsou výkyvy teplot. Pro Parylenový povlak však není splnění těchto podmínek nijak obtížné. [8]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VÝROBA POLYMERU

Poly(para-xylylen) byl objeven kolem roku 1947 Michaelem Szwarcem. M. Szwarc zjistil, že pyrolýza para-xylynu produkuje p-xylyl radikál. Tento radikál není příliš stabilní, převede se na diradikál. Vzniklý diradikál je stabilní pouze v plynné fázi. Szwarc předpokládal, že částice vzniklé v plynné fázi jsou zodpovědné za vznik poly(para-xylylenu). To dokázal, když nechal páry p-xylyl diradikálu zreagovat s parami jodu. Vznikl tak p-xylendijodid, výtěžek polymeru byl však jen několik procent. Účinnější cestu výroby objevil o několik let později William Franklin Gorham, tepelným rozkladem para-xylylenu, di-para-xylylenu nebo paracyklofanu při teplotách nad 500 °C. Dělo se tak ve vakuu při tlaku 133 Pa. Tento způsob přípravy nevyžaduje přítomnost rozpouštědla. Výhodou tohoto způsobu přípravy je menší podíl vedlejších plynných produktů. [9]

1.1 Monomery

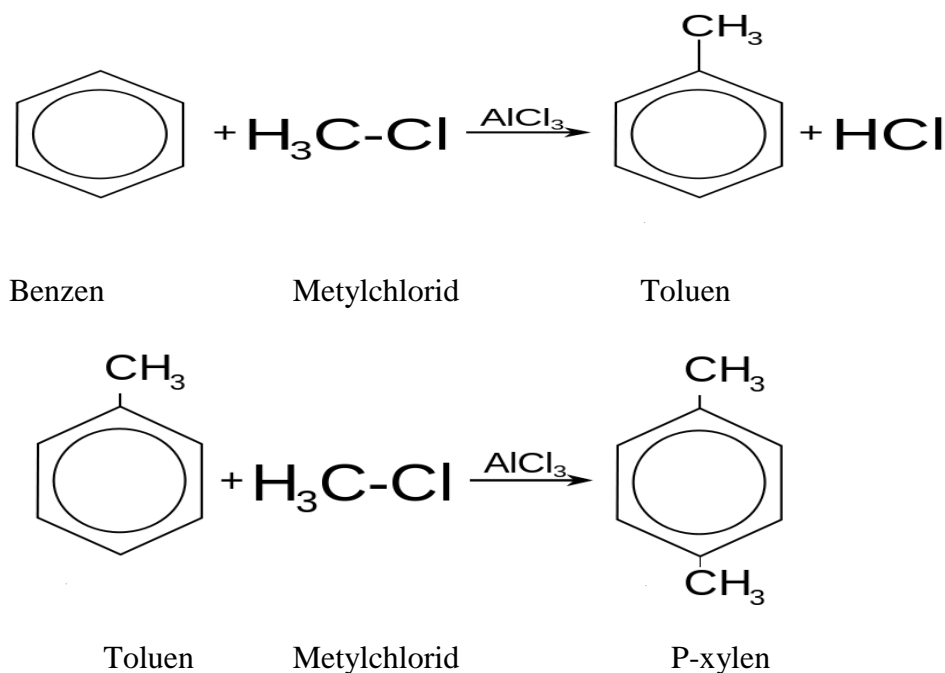
Monomery pro přípravu poly(para-xylylenu) patří do třídy cyklofanu. Mezi nejvýznamnější patří para-xylen a [2,2]paracyklofan pod obchodním názvem dimer Parylenu N, který může být připraven Hoffmanovou eliminací. [20]

Další příklady monomerů [30]:

- 4-Vinylbifenyl
- 4-Etyl[2,2]paracyklofan neboli Parylen E
- Amino[2,2]paracyklofan
- Dikyano[2,2]paracyklofan
- 4-Karboxyl[2,2]paracyklofan
- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrafluoro-p-xylylen
- Dichloro-[2,2]paracyklofan
- 3-(5-fenylpentyl)-4-metylbenzyl chlorid
- Dichloro tetrafluoro-[2,2]paracyklofan
- 1,4-Bis(trifluorometyl)benzen neboli Parylen F
- 1,1,2,2,9,9,10,10-Oktafluoro[2,2]paracyklofan
- 1,4-Bis(fenoxymetyl)benzen
- 1,4-Bis[(fenylmetoxy)metyl]benzen
- p-Xylylen diacetát

1.1.1 Para-xylen

Para-xylen (P-xylen) se řadí k aromatickým uhlovodíkům, které bývají označovány jako areny. Areny obsahují alespoň jeden aromatický kruh (tzv. benzenové jádro), tento šestičlenný kruh leží v jedné rovině. Vazby mezi jednotlivými atomy uhlíku nejsou ani jednoduché ani dvojně, protože π -elektrony jsou rovnoměrně rozloženy po celém řetězci nad a pod rovinou kruhu, toto rozložení dává arenům stálost. Rozlišujeme areny s jedním aromatickým kruhem (např. benzen, toluen, xylen) a s kondenzovanými aromatickými kruhy, které společně sdílejí dva uhlíkové atomy (např. naftalen, antracen) [11]. P-xylen tedy patří do skupiny arenů s jedním aromatickým kruhem a připravuje se stejně jako ostatní areny elektrofilní substitucí. Konkrétně, se připravuje elektrofilní substitucí z toluenu, jak je znázorněno na Obr. 1.



Obr. 1. Příprava p-xyleny [11]

Jako první se připraví toluen, který se připravuje elektrofilní substitucí, pod kterou patří reakce zvaná alkylace. U alkylace dochází k návázání alkylu (zbytek uhlovodíku) na benzenové jádro. Jako katalyzátor se používá chlorid hlinitý. V druhém kroku dojde ke stejné reakci, ale reagovat bude toluen s alkylem za vzniku p-xyleny. Pokud se substituce opakuje, vzniká disubstituovaný produkt (p-xylen) a o místě navázání druhého substituentu rozhoduje druh prvního substituentu, který je již navázaný.

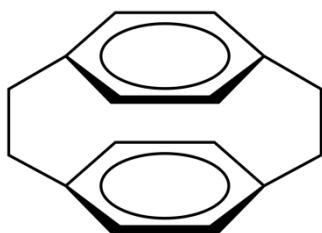
Rozlišujeme [11]:

1. Substituenty 1. řádu – ty řídí vstup dalšího substituentu do polohy orto nebo para, patří sem skupiny jako -OH, halogeny, -NH₂, alkyly.
2. Substituenty 2. řádu – ty řídí vstup dalšího substituentu do polohy meta, patří sem skupiny jako -NO₂, -COOH.

P-xylen je nazýván 1,4-dimetylbenzen, p-dimetylbenzen nebo p-xylool. P-xylen je čirá, bezbarvá, hořlavá kapalina s charakteristickým aromatickým zápachem. Není rozpustný ve vodě, jeho chemický vzorec je C₈H₁₀. Molekulová hmotnost p-xyleny je 106,16 g/mol, teplota tání 13,25 °C a teplota varu 138 °C. [12]

1.1.2 [2,2]Paracyklofan

[2,2]Paracyklofan patří k cyklofanům, ty mají benzenová jádra spojená přes vodíkové můstky, které obsahují dva atomy uhlíku (Obr. 2). [2,2]Paracyklofan se připravuje tepelným rozkladem 4-metylbenzyl-trimetylamoniumhydroxidu, který se vyznačuje tím, že se jeho vodný roztok rozkládá v rozmezí teplot 60–140 °C, výhodněji v rozmezí 70–95 °C v prostředí tvořeném inertním uhlovodíkovým rozpouštědlem (benzen, toluen, xylen). Dále je známá příprava [2,2]paracyklofanu vysokoteplotní pyrolýzou p-xylynu. [2,2]Paracyklofan se využívá k přípravě poly(para-xylylenu), ve formě tzv. dimeru, kdy zahajuje celý proces. [13]

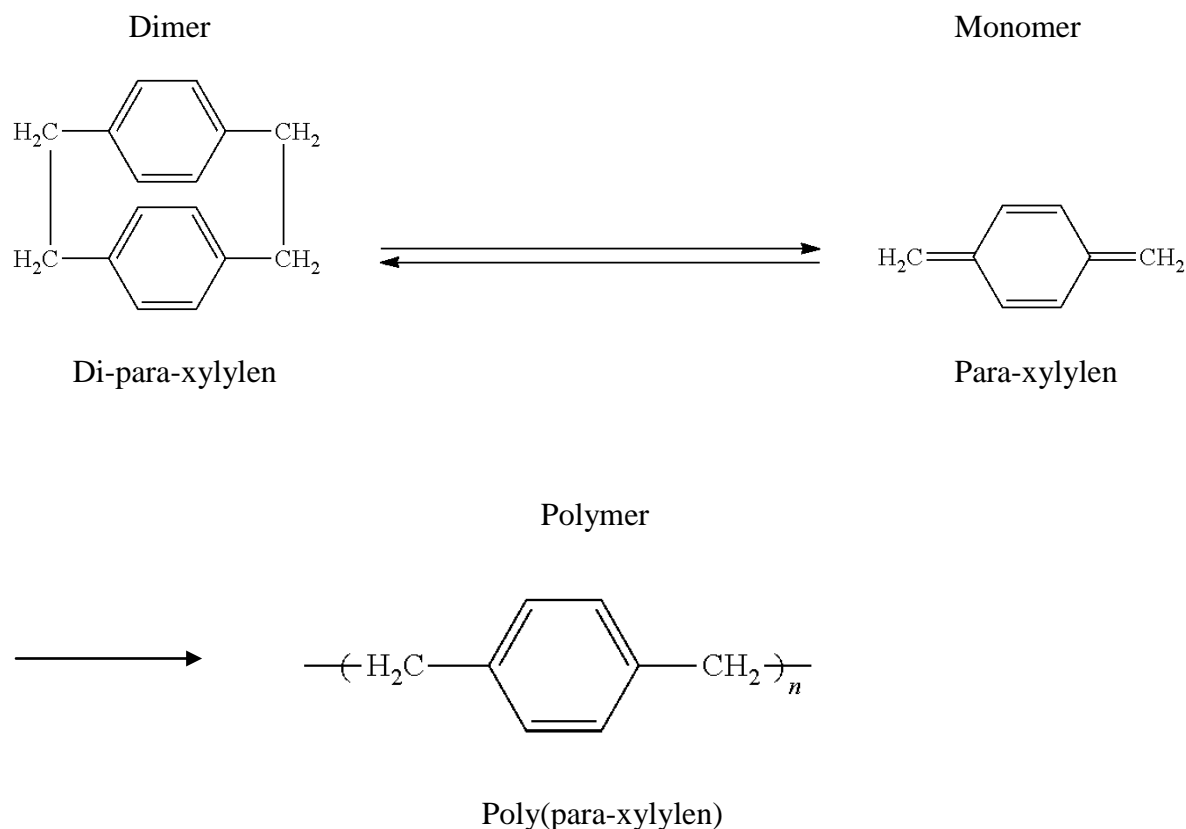


Obr. 2. Chemický vzorec [2,2]paracyklofanu [14]

1.2 Polymerace

Polymerace je mnohokrát opakované spojení monomerů do velkých celků (makromolekul). U poly(para-xylylenu) se jedná o proces, kdy se dimer v pevném skupenství změnou teploty mění na plynný monomer a ten se při další změně teploty změní na plynnou fázi a usazuje se ve formě tenké, průhledné a bezbarvé vrstvy na povrchu konzervovaného

předmětu, na kterém se polymeruje. Jedná se o proces na molekulární úrovni, při kterém molekuly monomeru pronikají skrz póry do předmětu a zpevňují tak jeho vnitřní strukturu. Tomuto postupu přípravy se podle jeho objevitele říká “Gorham process“ (Obr. 3). [15]

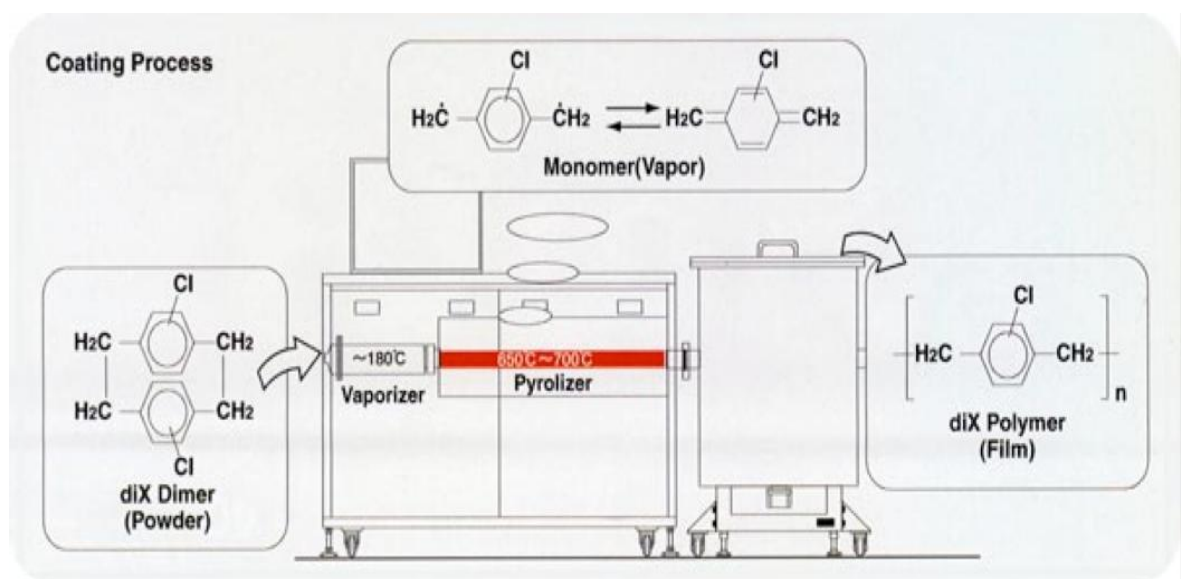


Obr. 3. Příprava poly(para-xylylenu) Gorhamovým způsobem [16]

1.2.1 Proces nanášení

Proces nanášení je znázorněn na Obr. 4. Začíná odpařováním dimeru ve formě prášku při teplotě asi 180 °C, dimer se změní z prášku na plyn. Molekuly plynu se pak začnou pohybovat trubkou směrem dolů. Pohyb dolů je způsoben snížením tlaku. Plyn je poté nasáván do pyrolyzátoru, kde se zahřívá přibližně na teplotu 650 °C, při této teplotě dojde ke štěpení dimeru na dva radikály monomeru. Vakuová pumpa pak molekuly monomeru čerpá do depoziční komory, kde se ochladí na pokojovou teplotu. Při kontaktu s povrchem nějakého předmětu, dojde k polymeraci na poly(para-xylylen) ve formě tenkého, průhledného filmu. [17] Parylen se může aplikovat na jakýkoli povrch s konstantní tloušťkou.

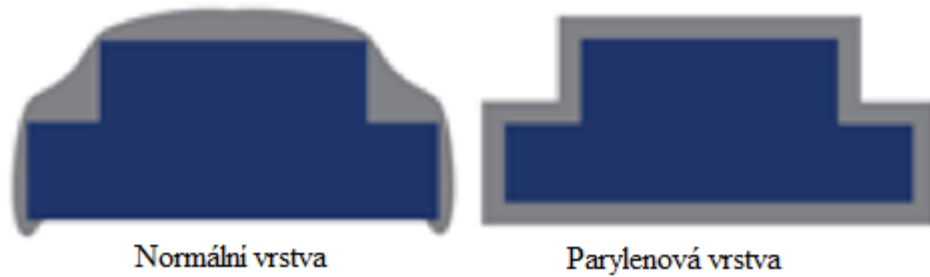
Optimální tloušťka těchto polymerních povlaků je stanovena na základě použití a na požadovaných vlastnostech. Tloušťka Parylenových povlaků se pohybuje od stovek nm do několika tisíc palce, typická tloušťka je v mm. Toto nanášení Parylenu probíhá na molekulární úrovni. Do polymerace nejsou zapojeny žádné katalyzátory nebo iniciátory, povlak je tedy velmi čistý a bez stopových iontových nečistot. Po nanesení Parylenové vrstvy, povlak obklopí celou plochu předmětu, proniká a vyplňuje všechny mezery, na potaženém předmětu nevzniknou žádné bublinky nebo drobné dutiny. Tyto povlaky tvoří vynikající bariéru, chrání předměty před vlhkostí a plyny. [9]



Obr. 4. Proces nanášení a vzniku polymeru [17]

Při výrobě těchto povlaků je důležitý materiál, čistota materiálu a příprava podkladu (předmětu). Parylen má vynikající přilnavost (Obr. 6) k široké škále materiálů (plast, sklo, papír, atd.), běžně se dokonalé přilnavosti dosahuje tak, že se předmět, určený k potahování ošetří silanem ještě před nanesením povlaku. Správná přilnavost Parylenu k podkladu může být ovlivněna čistotou, přítomné částice (nečistoty) mohou vykazovat špatnou adhezi Parylenu. Jednou z určujících charakteristik Parylenu je příprava podkladu, povlak musí být přilnavý na všechny povrchy, v případě pronikání do hloubky i v případě více vrstev a štěrbin. Po ukončení procesu nanášení je hotový povlak jasně viditelný, ve formě čirého a lesklého povlaku. Některé povlaky jsou tvrdé, zatímco jiné mají lehkou gumovou strukturu [9]. Protože se polymerace provádí na podkladu při pokojové teplotě, nedochází k tepelnému ani mechanickému namáhání, nedochází ke změně parametrů

potážených předmětů, potažené předměty jsou tedy skoro beze změny. Parylen lze natáhnout až na 200 %, kdy si zachovává svou pružnost v širokém rozsahu teplot. [18]



Obr. 5. Porovnání nánosu normální a Parylenové vrstvy [9]

2 NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTURA

Paryleny jsou semikrystalické termoplasty, které se často vyrábějí ve formě tenkého filmu procesem nanášení. Podmínky při nanášení (teplota, tlak, podklad atd.) následně hrají významnou roli v morfologii, mikrostruktuře a vlastnostech povlaku. [19, 7] Nicméně také další faktory, jako např. tepelná historie, mohou významně ovlivnit stupeň krystalizace, velikost krystalů, tepelnou stabilitu a napěťový stav filmu. Dalším významným aspektem, který může ovlivnit vznikající strukturu, je tloušťka Parylenové vrstvy. [20]

Parylen v pevném stavu vykazuje několik strukturních modifikací. Jejich struktura a termodynamické vlastnosti, včetně přeměn, byly zkoumány v řadě prací [21, 1]. Při nízkých teplotách vzniká v krystalickém Parylenu stabilní jednodílná α -modifikace. Při ohřevu tato modifikace rekrystalizuje do jiného polymorfu, trigonální β -modifikace a následně pak z tohoto β_1 do uspořádanějšího β_2 polymorfu. Tato změna $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ je dána otáčením volné fenylové skupiny, která zvýší mobilitu řetězce. Vlastnosti krystalických přeměn Parylenu jsou shrnuty v Tabulce 1. Nad teplotou tání dochází u polymeru k tepelné degradaci. [1]

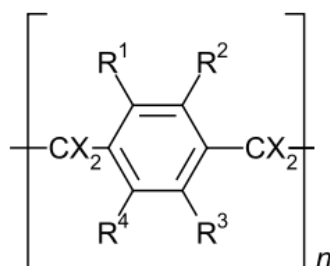
Tabulka 1 Vlastnosti krystalického Parylenu [1]

Krystalické přeměny	Teplota (°C)	ΔH (kJ/mol)
$\alpha \rightarrow \beta$	230,85	5,0
$\beta_1 \rightarrow \beta_2$	286,85	1,5
$\beta_2 \rightarrow$ roztavení	426,85	10,0

Amorfní fáze polymeru je charakterizována skelným přechodem, který se nachází v teplotním rozmezí -13,15 až 56,85 °C (odhadovaná teplota skelného přechodu je 12,85 °C). [1]

3 DERIVÁTY POLY(PARA-XYLYLENU)

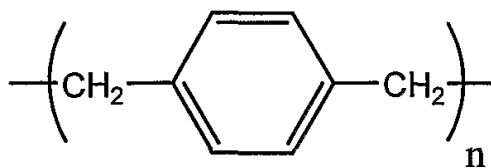
Existuje několik typů Parylenu, které se používají k ochranným a konzervačním účelům. Všechny se skládají z řetězových molekul para-xylylenu, jejichž základem je benzenové jádro se dvěma metylovými zbytky v para pozici. Jak už bylo zmíněno, Parylen se připravuje z [2,2]paracyklofanu, deriváty Parylenu pak lze připravit ze substituovaných forem [2,2]paracyklofanu. Tyto substituce mohou probíhat do čtyř různých poloh (Obr. 6). Tyto pozice se pak při procesu nanášení nemění a umožňují nanášení Parylenových povlaků se zachovanými chemickými, mechanickými, elektrickými i optickými vlastnostmi. Volba kteréhokoliv typu polymeru závisí na požadovaných vlastnostech, vzhledem k potahovanému materiálu. V některých provedeních může být Parylen reaktivní nebo může být halogenován. Rozlišujeme Parylen N, Parylen C, Parylen D, Parylen HT a další. [15, 22]



Obr. 6. Polohy možných substitucí Parylenu [22]

3.1 Parylen N

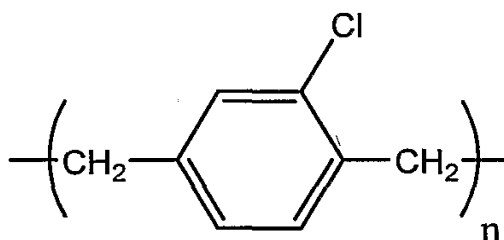
Parylen N neboli poly(para-xylylen) je základním členem skupiny Parylenů, který se připravuje Gorhamovým způsobem (viz výše). Jedná se o nesubstiovaný typ Parylenu (Obr. 7). Strukturu má lineární a jeví se jako vysoce krystalický polymer. Makromolekula Parylenu N je menší než makromolekula Parylenu C a na aromatickém řetězci nejsou kromě zmíněných metylových zbytků připojeny žádné další atomy. Tento typ je díky své velikosti v plynné fázi pohyblivější než typ C a díky tomu lépe proniká substrátem. Menší odolnost makromolekuly se může odrazit v kratší životnosti [15]. Má nejvyšší dielektrickou pevnost a nižší dielektrickou konstantu, která se nemění se změnou frekvence. Je schopen účinněji pronikat do štěrbin, z důvodu vyšší úrovně molekulární činnosti, ke které dochází v průběhu ukládání vrstvy na povrchu materiálu. Má nejvyšší penetraci (pronikání) ze všech členů Parylenu. [23]



Obr. 7. Chemický vzorec Parylenu N [24]

3.2 Parylen C

Parylen C neboli poly-monochloro-para-xylylen, je vyroben ze stejného monomeru jako Parylen N, pouze jeden atom vodíku je nahrazen atomem chloru, což vede k užitečné kombinaci elektrických a fyzikálních vlastností (Obr. 8). Má zejména tu vlastnost, že nepropouští plyny a vlhkost. Povlaky z Parylenu C se na materiálu usazují rychleji než v případě předchozího typu, to umožňuje snížení tvorby trhlin [23]. Díky své masivnosti má také delší životnost. Parylen C je nejvíce užívaným typem pro výrobu ochranných povlaků. [15]



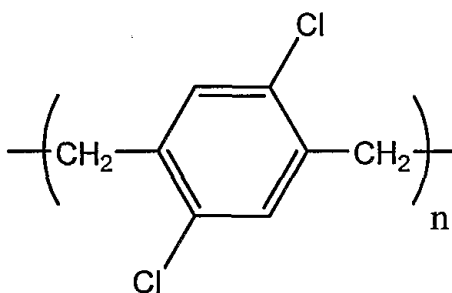
Obr. 8. Chemický vzorec Parylenu C [24]

Obvykle uložená tenká vrstva Parylenu C vykazuje vynikající vlastnosti, odolnost vůči vodní páře, houževnatost a elektrické vlastnosti. Použití této tenké vrstvy bylo omezeno kvůli špatné adhezi k většině hladkým a neporézním materiálům. Špatná přilnavost povlaků snižuje dobu životnosti a stabilitu, takže materiál je náchylný k oděru, opotřebením a korozi a omezuje jeho použití. K překonání tohoto problému byly v posledních třech desetiletích použity různé techniky. Jako první vyvinul Yamagishi v roce 1991 uhlovodíkové plazmatické filmy, které způsobí zvýšení suché a mokré adheze Parylenu C na kovové povrchy. V roce 2001 Yamagishi a kolektiv také dosáhli silné adheze Parylenu C k hladkému hliníkovému povrchu, s využitím plazma rozhraní. Khabari a Urban v roce

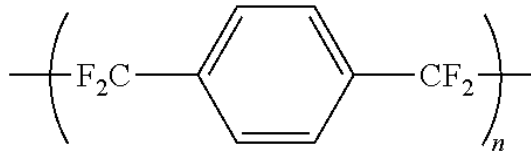
2005 dokázali zajistit adhezi povlaku k materiálu pomocí ionizace, při které jsou monomery Parylenu ionizovány. Tím dojde i k rychlejšímu vytvoření povlaku na povrchu materiálu [25]. Proces probíhá tak, že práškový monomer se odpařuje při 134 °C, za vzniku dimerního plynu, který se pomocí pyrolýzy štěpí na monomerní jednotky při 680 °C. Monomerní plyn okamžitě vstupuje do ionizátoru, kde se ionizuje. Ionizované částice jsou urychleny proti substrátu urychlovacím elektrickým polem na plášti ionizátoru. Proud iontů je možno usměrnit aplikací napětí na vychylovací desku. Ionty i neutrální částice usedají na povrch chladného substrátu, kde polymerují za vzniku tenkého filmu. [26]

3.3 Parylen D

Parylen D neboli poly-dichloro-para-xylylen, se vyznačuje velkou odolností (Obr. 9). Připravuje se ze stejného monomeru jako Parylen N, pouze jsou na benzenové jádro navázány dva atomy chloru. Parylen D má podobné vlastnosti jako Parylen C, má ale lepší schopnost odolávat vyšším teplotám [9]. Parylen D se průmyslově používá k potahování kovových součástí strojů, které se o sebe třou. [23]



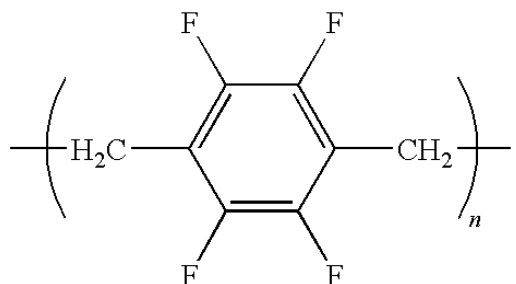
koeficient tření a dielektrickou konstantu, ale má nejvyšší schopnost pronikání ze všech tří variant. Parylen HT je odolný vůči UV záření a chrání materiál proti korozi. [9]



Obr. 10. Chemický vzorec Parylenu HT [24]

3.5 Parylen F

Ve srovnání s Parylenem N má Parylen F (Obr. 11) nižší dielektrickou konstantu a lepší tepelnou stabilitu. Má podobnou molekulární strukturu jako Parylen N, jen s tím rozdílem, že na alifatickém atomu vodíku je substituovaný fluor, ve všech čtyřech polohách. Optické vlastnosti filmů Parylenu F jsou známy jako anizotropní. Film Parylenu F se nanáší Gorhamovou metodou, ale dimerem je 1,1,2,2,9,9,10,10-oktafluoro[2,2]paracyklofan. Schematické znázornění tohoto procesu je stejné jako u Parylenu N (viz. kapitola 1). Prekurzor Parylenu F není komerčně dostupný a jeho syntéza není vhodná pro praktické aplikace. Kvůli tomuto nedostatku se vědci pro tuto chemickou syntézu snaží najít alternativní cesty. V jednom případě je Parylen F vytvořen pyrolýzou $C_6H_4(CF_2Br)_2$ při 350 až 400 °C, jako katalyzátor je použit zinek, dojde ke kondenzaci a polymeraci. [27]



Obr. 11. Chemický vzorec Parylenu F [24]

4 VLASTNOSTI POLY(PARA-XYLYLENU)

4.1 Tepelné vlastnosti

Paryleny N, C a D jsou známé pro svou dlouhodobou stabilitu ve vakuu nebo v inertní atmosféře do teploty 200 °C. Jejich stabilita je ale omezena teplotou vzduchu, pod 115 °C si zachovávají svou stabilitu. V rozmezí teplot vzduchu 115 až 125 °C začínají podléhat oxidační degradaci, a to od svých nejstabilnějších alifatických $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ vazeb, spojených aromatickým jádrem. Tuto oxidační destrukci lze zjistit infračervenou spektroskopií, kdy se pás karbonylové skupiny vyskytuje při $1\,695\text{ cm}^{-1}$. Dlouhodobé stárnutí na vzduchu při zvýšené teplotě způsobuje, že se tento pás zesiluje a průběh oxidace lze sledovat kvantitativně. Každý typ se začne oxidovat při jiné teplotě. Např. u Parylenu N při teplotě 60 °C, dojde k oxidaci za deset let, při teplotě 80 °C, pak během jednoho roku a při teplotě 120 °C za 24 hodin. V případě Parylenu C a D, dojde k oxidaci při vyšších teplotách, jsou tedy tepelně stabilnější než Parylen N. Oxidace vedou k 50% ztrátě pevnosti v tahu. Při dlouhodobém vystavení na vzduchu o vyšší teplotě mění povlaky z Parylenů barvu, křehnou a rozkládají se. Pokud jsou vystaveny delší dobu teplotě vyšší než 200 °C v inertní atmosféře nebo ve vakuu, tak vykazují velmi vysokou stabilitu.

Tepelná oxidační nestabilita Parylenu se dá minimalizovat nebo zcela eliminovat, přetřením Parylenového povlaku tenkou vrstvičkou anorganického povlaku a to např. oxidem křemičitým, nitridem křemíku nebo oxidem hlinitým [28]. Tepelné vlastnosti jednotlivých Parylenů jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2. Tepelné vlastnosti jednotlivých Parylenů [9]

Typ :	Parylen N	Parylen C	Parylen D	Parylen HT
Teplota tání (°C):	420	290	380	>500
Dlouhodobá provozní teplota (°C)	60	80	100	350
Krátkodobá provozní teplota (°C)	80	100	120	450
Teplota skelného přechodu (°C)	13–80	35–80	110	-

Podle Arrheniovy extrapolace výsledků testování se očekává, že Parylen C vydrží vystavení na vzduchu při 80 °C po dobu deseti let. U Parylenu HT byla prokázána odolnost, při vystavení na vzduchu při teplotě 350 °C. Ve všech případech vyšší teplota zkracuje životnost Parylenů. [9]

4.1.1 Kryogenní vlastnosti

Kryogenní zpracování je doplňkovým procesem ke konvenčnímu tepelnému zpracování, jehož účelem je zejména zlepšení mechanických vlastností a odolnosti proti opotřebením. Filmy o tloušťce 50,8 μm z Parylenu C lze ohnout šestkrát o 180° při -200 °C, dříve než dojde k poškození. Jsou srovnatelné s filmy z PE, PET a PTFE, které jsou poškozeny až po třibodovém ohybu. Např. ocelové desky potažené Parylenem C a chlazené v tekutém dusíku při teplotě -196 °C, odolaly při modifikované Gardnerově zkoušce nárazům více než 11,3 N.m, což odpovídá hodnotě 28,2 N.m, při pokojové teplotě. Podporované filmy v Parylenu N odolávají teplotním cyklům od pokojové teploty do -269 °C, bez praskání a odlupování od podkladu. [9]

4.1.2 Stabilita ve vakuu

Parylen vykazuje vysokou a dlouhodobou stabilitu ve vakuu. Vakuové testy byly prováděné v Jet propulsion laboratoři, tyto testy ukazují, že celková ztráta hmotnosti při teplotě 49,4 °C a tlaku 10^{-6} torr byla 0,12 % pro Parylen C a 0,3 % pro Parylen N. [9]

4.2 UV degradace

Je všeobecně známo, že záření ze Slunce nebo umělých zdrojů může způsobit stárnutí a degradaci polymerů. Energie fotonu je 480 kJ/mol, silné vazby mezi atomy uhlíku -C-C- vykazují energii 420 kJ/mol a vazby mezi atomem uhlíku a vodíku -C-H- mají energii přibližně 340 kJ/mol, v některých prostředích to může být mnohem méně, zejména kolem aromatických nebo nenasycených struktur jako má aromatický kruh Parylenu. Absorpce světla z energie, která přesahuje energii vazby, může vést k rozbití této vazby a vzniku volných radikálů. Volné radikály jsou velmi reaktivní a jejich vznik v polymeru může vést k chemické reakci s plyny (zejména kyslík), dojde ke štěpení řetězce a zesílení pomocí řetězové reakce. UV absorpční spektrum Parylenu bylo plně charakterizováno.

Parylen neabsorbuje viditelné světlo, ale absorbuje v ultrafialové oblasti. Absorpce se zvyšuje asi 300-krát od vlnové délky 300 nm do vlnové délky 200 nm, která je charakteristická pro benzenový kruh Parylenu. Bylo dokázáno, že k fotooxidaci Parylenu a jeho chlorované verze snadno dochází při vlnových délkách menších než 300 nm. Mírná oxidace při působení UV záření na film je vidět pomocí infračervené spektroskopie.

V práci [29] byl studován vliv UV záření o vlnové délce $\lambda > 250$ nm na tepelnou stabilitu, elektrické vlastnosti a optické vlastnosti tenkých filmů. Při zvýšeném UV záření, které působilo na tenký film, bylo pozorováno rychlé stárnutí až úplná degradace filmu. Elektrické měření, které bylo provedeno při působení UV záření na film, odhalilo zvýšení hustoty, dielektrické konstanty a ztrátového faktoru. V indexu lomu při 634 nm nebyla pozorována žádná změna. Byla také testována změna tepelné stability UV ošetřeného a neošetřeného filmu, která se odvodila ze změny tloušťky při zahřívání. Vzorčky byly zahřívány po dobu dvou hodin při různých teplotách od 300 °C do 430 °C ve vakuu. Tloušťka filmu klesá při teplotách až 300 °C, degradace filmu se vyskytuje při 400 °C. Fólie, které pohlcují UV záření, mají mnohem vyšší únik proudu, než fólie, které UV záření nepohlcují.

Pro všechny typy Parylenu platí, že jsou odolné vůči UV záření, tato odolnost je však omezená. Většina druhů Parylenu při působení UV záření žloutne. UV stabilita je např. důležitá při potahování světelné diody (LED), pokud je tato dioda použita venku. Parylen N umožňuje pronikání chemických látek, proto je Parylen C, který je mnohem stálejší, v oblasti potahování elektroniky lepší volbou. Bohužel oba tyto typy jsou citlivé na UV záření, zvláště Parylen N je velmi náchylný na poškození, v důsledku vyšší propustnosti pro kyslík než Parylen C. Řešením problémů je použití Parylenu HT, který vydrží vystavení UV záření až 2 000 hodin aniž by došlo k poškození nebo žloutnutí, je však mnohem dražší než ostatní typy, proto se pro potahování LED diod moc nepoužívá. [29, 30]

4.3 Elektrické vlastnosti

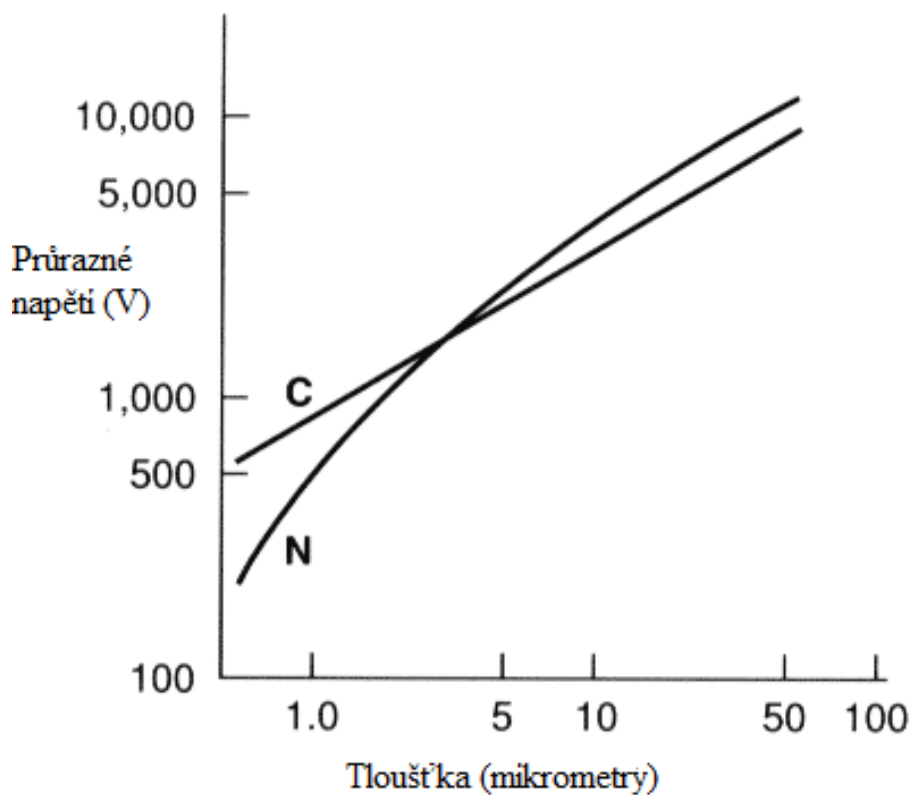
Elektrická měření na filmech probíhají za použití kov-izolant-polovodičové (MSI) struktury. Testování elektrických vlastností je popsáno v práci [29]. V této práci byly filmy uloženy na křemíkovém substrátu, potom byla na povrch filmu uložena hliníková elektroda. Systémem začal procházet elektrický proud, pomocí elektrických paprsků přes stínící

masku s dobře definovanými kruhovými otvory. Hliníková elektroda byla potažena hliníkem i ze zadní strany, aby došlo ke kontaktu s křemíkem. Přímý únik proudu se měří pomocí této elektrody a také se snímá ze zdroje napětí, od 0 po 100 V, v krocích po 1 V. Tímto postupem se měří dielektrická konstanta a ztrátový faktor Parylenových filmů. K zajištění přesnosti se na horní stranu fólie uloží čtyři elektrody. Velikosti a rozměry elektrod byly měřeny při následném nanášení pomocí kalibrovaného měřicího mikroskopu. Kapacitní a ztrátový faktor byly měřeny z deseti elektrod, z nichž každá měla jinou velikost. Tloušťka filmu byla měřena na okraji každé elektrody nástrojem zvaným Nanospec.

Výpočet dielektrické konstanty (Rovnice 1):

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{C \times d}{\varepsilon_0 \times A} \right) \quad (1)$$

kde ε je dielektrická konstanta, C je kapacita (F), d je tloušťka filmu (m), ε_0 je permitivita volného místa (rovná 8854 F/m) a A je plocha elektrody (m²). [29]



Obr. 12. Závislost průrazného napětí na tloušťce – srovnání Parylenu N a C [9]

Bylo stanoveno průrazné napětí Parylenu N a Parylenu C v závislosti na tloušťce polymeru (Obr. 12). Parylen C je lepší než Parylen N do tloušťky 5 μm . Obrázek ukazuje, že oba Paryleny vykazují výborné dielektrické vlastnosti, vydrží být vystaveny napětí i pod tloušťku 1 μm . Průrazné napětí vztahované na jednotku tloušťky se s klesající tloušťkou zvyšuje [9]. Elektrické vlastnosti jednotlivých Parylenů jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3. Elektrické vlastnosti [9]

Vlastnost	Parylen N	Parylen C	Parylen D
Objemový odpor při 23 °C ($\Omega\cdot\text{cm}$)	1×10^{17}	6×10^{16}	2×10^{16}
Povrchový odpor (Ω)	10^{13}	10^{14}	5×10^{16}
Dielektrická konstanta			
60 Hz	2,65	3,15	2,84
1 kHz	2,65	3,10	2,82
1 MHz	2,65	2,95	2,80
Ztrátový faktor			
60 Hz	0,0002	0,02	0,004
1 kHz	0,0002	0,019	0,003
1 MHz	0,0006	0,013	0,002

4.4 Bariérové vlastnosti a chemická odolnost

Bariérové vlastnosti jednotlivých Parylenů jsou uvedeny v Tabulce 4. Parylen díky svému ukládání na povrchu substrátu a vytvořením tenkého filmu na jeho povrchu, vykazuje výbornou bariéru vůči plynům a kapalinám. Parylen C vykazuje lepší bariérové vlastnosti než téměř všechny polymerní materiály. Paryleny vykazují vysokou chemickou odolnost, při pokojové teplotě, odolávají chemickému působení a jsou nerozpustné ve všech

organických rozpouštědlech, až do teploty 150 °C. Parylen C je rozpustný v 2-chlornaftalenu, při teplotě 175 °C a Parylen N je rozpustný při 265 °C. Oba tyto typy jsou odolné vůči pronikání většiny rozpouštědel s výjimkou aromatických uhlovodíků. Ve firmě *Parylene engineering* byl zkoumán účinek organických rozpouštědel a anorganických činidel na Parylen N, C a D. Použili šest tříd organických rozpouštědel: alkohol, keton, alifatický a aromatický uhlovodík, chlorovaný olefin a aromát, heterocyklické báze a fluorované rozpouštědlo. Tato rozpouštědla měla na Paryleny jen malý vliv, došlo k nárůstu tloušťky filmu o 3 %. Tento nárůst byl však zcela vratný po vysušení filmu ve vakuu. Jako anorganická činidla byla použita: neionizovaná voda, 10% roztok hydroxidu sodného a hydroxidu amonného, kyseliny chlorovodíková, sírová, dusičná a chromová. Při pokojové teplotě (23 °C) neměly kyseliny žádný vliv, kromě kyseliny chromové, její vliv se projevil až při teplotě 75 °C. Působením kyselin po dobu 30 min při 75 °C došlo k bobtnání filmu, kyselina dusičná způsobila velkou degradaci. [23]

Tabulka 4. Bariérové vlastnosti [9]

Vlastnost	Parylen N	Parylen C	Parylen D	Parylen HT
Rychlost propustnosti pro vodní páru g.mm/(m ² .den)	0,59	0,08	0,09	0,22
Propustnost pro plyny při 25 °C (mm ³ /den.m ² .atm)				
N ₂	3,0	0,4	1,8	4,8
O ₂	15,4	2,8	12,6	23,5
CO ₂	84,3	3,0	5,1	95,4
H ₂	212,6	43,3	94,5	-

4.5 Fyzikální a mechanické vlastnosti

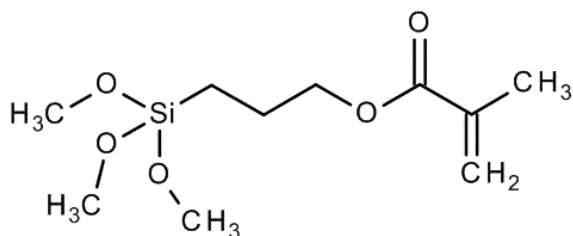
Fyzikální a mechanické vlastnosti Parylenů jsou shrnuty v Tabulce 5. Vzhledem k jejich vysoké molekulové hmotnosti (přibližně 500 g/mol) a protože teploty tání a krystalinity jsou vysoké, nemohou být Paryleny zpracovány technologickými procesy vytlačováním nebo lisováním. Rozpustnost v organických nebo jiných rozpouštědlech je velmi nízká s výjimkou rozpustnosti při 175 °C, proto nemohou být Paryleny zpracovány technologií lití. Odolnost proti nárazu je vysoká (kapitola 3.1. Tepelné vlastnosti), při modifikované Gardnerově zkoušce odolali Paryleny nárazům více než 11,3 N.m, což odpovídá hodnotě 28,2 N.m. [9]

Tabulka 5. Fyzikální a mechanické vlastnosti [9]

Vlastnost	Parylen N	Parylen C	Parylen D	Parylen HT
Yangův modul pružnosti (GPa)	2,431	2,758	2,620	2,551
Pevnost v tahu (MPa)	48,3	68,9	75,8	51,7
Poměrné prodloužení (%)	>250	>200	>200	>200
Hustota (g/cm ³)	1,10-1,12	1,289	1,418	1,32
Index lomu (n _D ²³)	1,661	1,639	1,669	1,559
Absorpce vody za 24 hod (%)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01
Koeficient tření (statický)	0,25	0,29	0,33	0,15
Koeficient tření (dynamický)	0,25	0,29	0,31	0,13
Tvrдость podle Rockwella	R85	R80	R80	R122

4.6 Adheze

Při procesu nanášení Parylenové vrstvy nepřilne Parylen chemicky, ale pouze mechanicky na daném podkladu (substrátu). Ve srovnání s ostatními povlaky má Parylen poměrně špatnou přilnavost na podklady. Pro zlepšení přilnavosti se musí použít různé modifikace povrchu přes tzv. propagátor adheze, toho se zpravidla využívá před nanášením Parylenové vrstvy, ale některé propagátory adheze mohou být využity i v průběhu procesu nanášení. Největším faktorem, který ovlivňuje přilnavost Parylenové vrstvy je čistota podkladu. Nečistoty, které se nahromadily na substrát v průběhu výroby, manipulace a přepravy, způsobují špatnou přilnavost a ovlivňují celkovou kvalitu povlaku. Dobré až vynikající přilnavosti k široké řadě podkladů může být dosaženo, při použití zředěného roztoku organického silanu, tzv. 3-metakryloxypropyltrimetoxy silanu (silan A-174) na podklad, před nanesením Parylenového povlaku. Silan A-174 se obvykle aplikuje na povrch buď stříkáním, máčením nebo se nanese plynná fáze silanu. Strukturální vzorec silanu A-174 je $C_{10}H_{20}O_5Si$, jeho chemický vzorec je znázorněn na Obr. 13.



Obr. 13. Chemický vzorec 3-metakryloxypropyltrimetoxy silanu [30]

Vzájemná přilnavost dvou Parylenových vrstev vůči sobě je problém, který nelze vyřešit pomocí chemické adheze, lepší přilnavost těchto vrstev se získá za použití mechanické opory Parylenových vrstev. V substrátu se vytvoří díra, do které se Parylen uloží a vytvoří mechanickou oporu. Tato metoda poskytla vynikající přilnavost dvou Parylenových vrstev, vrstvy byly schopné odolat dlouhodobému chemickému působení. Toto ukládání Parylenu bylo testováno tzv. metodou Scotch Tape Test, která je založená na principu standardní

lepící pásky. Lepící páska se přiloží a přitlačí na povrch Parylenu a následně prudkým pohybem strhne. Tato metoda rozlišuje tři stupně adheze:

- Slabá adheze – povlak se zcela oddělí od povrchu substrátu.
- Střední adheze – film se částečně oddělí a část zůstane na substrátu.
- Silná adheze – není pozorováno žádné oddělení povlaku od povrchu substrátu.

Tento test dopadl velmi pozitivně. Jako další se testuje kvalita adhezní vrstvy, kdy je tato vrstva vystavena dlouhodobému chemickému působení. Vrstva Parylen-Parylen se ponoří do PRS 3000 (Photoresist stripper) po dobu osmi hodin. Asi 70 % struktury filmu zůstalo nepoškozených. Zbytek filmu byl chemicky poškozen, vznikly mikro trhlinky. Tento test spíše dokázal špatnou kvalitu filmu. Adheze se při tomto testu nezměnila, protože trhlinky na ni nemají žádný vliv. [29–31]

5 APLIKACE

Vzhledem k velmi dobrým vlastnostem, mohou být Parylenové povlaky použity na mnoha místech, nicméně v porovnání s ostatními typy povlaků jsou velmi drahé. Velmi důležitá je tloušťka povlaku, protože povlak musí mít co nejmenší vliv na rozměry potahovaného materiálu a na jeho hlavní rysy. Parylen je uložen o jednotné tloušťce na všech plochách, ve štěrbinách i hranách. Parylen se používá jako povlak na elektroniku a to od pokročilých zařízení vojenské a letecké elektroniky až po obecné použití. Dále se využívá na různé průmyslové výroby, zdravotnická zařízení, od silikonových trubiček po pokročilá zařízení a na výrobu syntetického kaučuku a to od lékařského silikonu po EPDM. [32]

5.1 Lékařství

Ochranný povlak na biomedicínském povrchu může být nutný z několika důvodů, včetně izolace proti vlhkosti, chemikáliím a dalším látek, povrchové pasivaci, elektrické izolace, biokompatibility, imobilizace mikroskopických částic a snížení tření. Nátěr tedy musí:

- být odolný proti vodě a iontům (zejména sodíku)
- být přilnavý k povrchu sondy
- poskytnout izolaci na rozhraní předmětu
- být velmi tenký
- často odolávat elektrickému poli
- být netoxický a sterilizovaný
- být flexibilní a mít nízký koeficient tření
- fungovat spolehlivě

Potahování medicínských pomůcek se značně liší, v závislosti na formě a funkci. Parylenový povlak je velmi stabilní, způsobí minimální nebo žádné změny povrchu a izoluje tělo popř. tělní tekutiny elektricky, chemicky, proti iontovým nečistotám a vlhkosti. Parylen vykazuje velmi nízké trombogenní vlastnosti (nízká srážlivost krve). Parylen je také velmi odolný proti možným škodlivým účinkům některých tělesných tekutin, proteinům, enzymům a lipidům. Parylen vykazuje velmi dobrou biokompatibilitu, která se využívá při potahování implantátů a chirurgických zákrocích.

Parylen nemá žádný vliv na tělesné funkce, obecně se využívá na potahování medicínských zařízení, které zvyšují výkon orgánů nebo tkání a zajištění implantátu v těle. Nástroj potažený Parylenem lze bezpečně umístit do méně přístupných, zúžených oblastí těla. V medicíně tedy předmět potažený Parylenem funguje lépe, déle vydrží a je lépe snášenlivý s lidským tělem.

Jednou velmi důležitou vlastností Parylenových povlaků v medicíně je mazivost. Této vlastnosti se využívá zejména na protézní komponenty, kostní špendlíky, ošetření šroubů a matic, kdy se díky Parylenové vrstvě zabrání zadření, korozi a roztržení. Kromě toho je Parylen hydrofobní a lubrikační povahy, může minimalizovat nahromaděnou tekutinu na vnitřním i vnějším povrchu jehel a jiných lékařských komponent.

Dalším využitím je potah na pomocné srdeční zařízení, jako jsou kardiostimulátory a implantabilní kardio-defibrilátory. Povlak působí jako ochrana výkonu a zabraňuje selhání zařízení. Kromě toho Parylen vytvoří povlak mezi tělem a implantátem tak, že tělo není vystaveno nebezpečným látkám a chemikáliím použitého implantátu. Jako dielektrikum, povlak tvoří elektrickou bariéru mezi elektronikou v implantátu a elektrickými signály, které jsou generované okolními systémy. Parylen také slouží k potahování tzv. Stentu, což je trubička na bázi kovu umístěná v těle, která vytváří průchod mezi dvěma dutými prostory. [30, 33]

5.2 Elektronika

Parylen lze úspěšně použít jako konformní povlak na mnoho elektronických a elektrických aplikací. Desky s plošnými spoji, hybridní obvody, mikroelektronika, feritová jádra a cívky, kondenzátory, malé rotory a statory, a mnoho dalších. [30, 33]

5.2.1 Desky s plošnými spoji

Využívá se jako povlak na plošné spoje, toto využití bylo zjištěno přibližně před 30 lety. Povlaky z Parylenu o tloušťce v rozmezí 0,006 až 0,038 mm poskytující bariéru, jsou ekvivalentní nebo lepší než 0,051 až 0,152 mm jiných běžných povlaků. Permittivita a ztrátový faktor nejsou citlivé na změny frekvence. [30, 33]

5.2.2 Drátová zařízení

Povrchové napětí způsobuje natažení mimo ostré hrany a tenké spoje, když jsou běžné povlaky použity v procesu vytvrzování. Spolu s nízkou teplotou, bez vytvrzování nabízí Parylen vynikající izolaci a vysokou dielektrickou konstantu v širokém rozsahu frekvencí. Parylen také eliminuje oděr drátu, ke kterému by mohlo dojít v procesu navíjení. Parylen umožňuje maximální navinutí drátu bez oděru. [30, 33]

5.2.3 MEMS

Parylenový povlak se také používá na MEMS (Mikroelektromechanický systém). MEMS je technologie velmi malých zařízení o velikosti přibližně 20 μm až mm. MEMS se skládá z centrální jednotky, která zpracovává data a několika složek, které interagují s okolím, jako mikrosenzor. Všechny tyto jevy je MEMS schopen detekovat pomocí čipu, který je menší než zrnko písku. [30, 33]

5.3 Pryž

Bez ohledu na velikost nebo tvar elastomeru, Parylenový povlak je v souladu s jejich povrchovými vlastnostmi. S povrchovou adhezí a pružností Parylenového filmu, může se povlak podílet na značném prodloužení elastomerního dílu bez popraskání nebo lámání. Pryž se využívá na mnoho aplikací např. na gumové klávesnice, které po potažení Parylenovým filmem budou chráněné před nečistotami, oleji, rozpouštědly a zároveň chrání tištěné legendy před opotřebením. Vzhled klávesnice také zůstává zachovaný. [33]

5.4 Konzervace archeologických nálezů

Parylenový povlak je výhodný pro konzervaci archeologických nálezů z několika důvodů. Především jsou artefakty během konzervace vystaveny minimálnímu stresu. Oproti klasickému nanášení konzervačního činidla štětcem, sprejem nebo ponoření předmětu do lázně s činidlem není předmět při pokrývání vystaven stresu. Navíc je možné tloušťku Parylenu

ovlivňovat. Parylen je průhledný a pokud je vrstva na povrchu předmětu správně nanesena, není pouhým okem a obvykle ani pomocí světelného mikroskopu viditelná. Vrstva konzervačního média je relativně flexibilní, což je velká výhoda při konzervaci textilií nebo papíru, je odolná vůči mikrobiální aktivitě a vyznačuje se nízkou absorpcí vody.

Nevýhodou konzervace Parylenem je ireverzibilní povaha. Nevratnost procesu konzervace bývá obvykle považována za nepřijatelnou. Tuto nevýhodu však zmírňuje několik unikátních vlastností Parylenu. Další nevýhodou je zvýšená absorpce UV záření narušující integritu vrstvy polymeru. Parylen je vynikajícím konzervačním činidlem také pro netrvanlivé organické materiály, jako jsou rostlinná pletiva a živočišné tkáně, které podléhají rozkladu. [15]

5.5 Povlaky pro pokročilá zařízení

Pokročilá zařízení jsou extrémním nástrojem pro takové účely, jako jsou:

- vojenské vestavěné systémy, kde je nezbytná spolehlivá funkčnost při extrémních podmínkách
- kosmické práce s počítačem, kde jsou prvky a přístroje často vystaveny mimořádnému stresu, změnám teploty a proměnlivým atmosférickým podmínkám
- speciální vědecký výzkum nebo také podmořský, arktický průzkum
- terénní služby, zdravotní péče, doprava

Pokročilá zařízení používají elektrické komponenty vybrané, jak pro jejich sílu a odolnost, tak pro jejich funkční schopnosti při běžném používání. Musí dokonale fungovat při extrémních změnách teploty, rychlosti větru a dalších podmínkách z oblasti životního prostředí. Parylenový povlak generuje požadované záruky proti působení podmínek životního prostředí, zajišťuje také produktivitu, která je předmětem užívání přístroje. [30]

6 ODSTRANĚNÍ PARYLENOVÝCH POVLAKŮ

Parylenový povlak je možné odstranit z keramiky, elektronických součástek, desky s plošnými spoji a kovu. Odstranit se může buď celý povlak, nebo jen v požadovaných oblastech. Odstranění lze rozdělit do čtyř kategorií, tepelné, mechanické, odstranění pomocí oděru a chemické odizolování Parylenových povlaků.

Tepelné odstranění Parylenového povlaku je nejméně doporučená metoda. K tomuto odstranění lze použít pájku, pomocí které se konformní povlak vypálí. Většinou konformní povlaky vyžadují velmi vysokou teplotu a dlouhé expozice. Může dojít ke změně barvy, odstranění zbytků a nepříznivě ovlivnit činnost pájky. Také může dojít k poškození části, která je velmi citlivá na teplo a pájka může způsobit lehké ožehnutí. Některé povlaky vypouštějí toxické výpary, které jsou nebezpečné. Teplo vynaložené na odstranění povlaku by nijak nemělo nepoškodit předmět.

Mechanickým odstraněním Parylenového povlaku je myšleno řezání, broušení nebo oškrobávání oblasti, ze které má být Parylenový povlak odstraněn. Většina typů Parylenových povlaků nejde pomocí této metody odstranit. Při odstraňování povlaku však může dojít k poškození předmětu, který byl potažen.

Odstranění Parylenového povlaku pomocí oděru je technika mikro-abrazovního tryskání neboli eroze povlaku. Tato technika je velmi rychlá, není moc drahá, má jednoduché ovládání a je šetrná k životnímu prostředí, protože se jedná o metodu odstranění povlaku bez přítomnosti rozpouštědla. Parylenový povlak může být odstraněn z otvorů integrovaných obvodů, z povrchové složky nebo z celé desky s plošnými spoji. Při mikro-abrazivním tryskání se využívá směs suchého vzduchu nebo inertního plynu, který je poháněn napříč malou tryskou spojenou hrotem, jedná se buď o ruční proces, nebo je systém namontován na automatizovaný systém. To zajišťuje, aby směs velmi přesně označila cílovou oblast povlaku, která má být odstraněna. Protože povlak a předmět mají jinou tvrdost, musí být systém nastaven tak, aby nedošlo k oděru předmětu pod povlakem, což může být velmi obtížné. Musí se zajistit, aby nedošlo k statickému působení, protože zařízení může vytvořit statické náboje, které je třeba neutralizovat.

Odstranění Parylenového povlaku pomocí chemického odizolování je nejjednodušším postupem pro přepracování povlaku kolem zařízení nebo pro úplné odstranění povlaku. Provádí se za pomoci tyčinky, která je namočená v rozpouštědle. Proces zahrnuje jemně třít tyčinkou v celé oblasti nebo jen v částech povlaku, které mají být odstraněny. V případě,

že je povlak čerstvý, má tendenci se oddělit od předmětu během několika sekund, a to bez ohledu na typ povlaku. Při odstraňování staršího povlaku je pak proces časově náročnější.

[30, 33]

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vytvořit ucelený přehled výroby, struktury, vlastností, zpracování a využití poly(para-xylylenu).

Poly(para-xylylen) vzniká při polymeraci různých monomerů, zejména para-xylylenu či [2,2]Paracyklofanu. Použitý monomer pak ovlivňuje vlastnosti vzniklého polymeru. Polymerace zpravidla probíhá na podkladu, protože daný materiál se zpravidla používá jako tenký ochranný film na různých výrobcích.

V práci je také zmínka o nadmolekulární struktuře polymeru. Jedná se o semikrystalický polymer, který je navíc polymorfní. Samotnou krystalizaci a konečnou morfologii ovlivňuje řada faktorů, např. tloušťka vrstvy.

Poly(para-xylylen) je možné vyrobit v různých substitučních formách. Všechny typy mají stejnou kostru tj. benzenové jádro, se dvěma metylovými zbytky. Nejvýznamnější typy jsou: Parylen N, Parylen C, Parylen D, Parylen HT a Parylen F. Vzájemně se liší vlastnostmi. Nejvíce se v praxi využívá Parylen C.

Vlastnosti poly(para-xylylenu) se liší podle substituční formy, avšak jsou vhodné pro výrobu konformních povlaků. Paryleny N, C a D jsou známé pro svou dlouhodobou stabilitu ve vakuu. Nejlepší tepelnou odolnost má však Parylen HT. Parylen C vykazuje výborné bariérové vlastnosti, obecně všechny typy mají vysokou chemickou odolnost. Fyzikální a mechanické vlastnosti jsou rovněž pro všechny typy téměř srovnatelné.

Vzhledem ke svým vlastnostem se poly(para-xylylen) využívá ve formě povlaku zejména v medicínských aplikacích, elektronice, v leteckém a automobilovém průmyslu, na potahování archeologických nálezů a pryže.

V práci je také zmíněno, jak je možné ochranný povlak odstranit. To lze provést působením tepla, mechanicky, pomocí oděru či chemických prostředků.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Igor Yu. Gotlib, Elena M. Piotrovskaya, Simon W. de Leeuw. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 6613–6620
- [2] P. Simon, S. Mang, A. Hasenhindl, W. Gronski, A. Greiner. *Macromolecules* 1998, 31, 8775–8780
- [3] S.-Y. Park, J. Blackwell, S.N. Chavalun, A.A. Nikolaev, K.A. Mailyan, A.V. Pebalka, I.E. Kardash. *Polymer* 41, 2000, 2937–2945
- [4] Anna K. Bier, Michael Bognitzki, Alexander Schmidt, Andreas Geiner. *Macromolecules* 2012, 633–639
- [5] Dmitry R. Streltsov, Alexander I. Buzin, Petr V. Dmitryakov, Natalia P. Bessonova, Pawel Kamasaca, Dimitri A. Ivanov, Sergei N. Chvalun. *Thermochimica Acta* 573, 2013, 175–180
- [6] Oliver Schafer, Friedel Brink-Spalink, Andreas Greiner. *Macromol. Rapid Commun.* 20, 1999, 190–193
- [7] Senkevich, J. J.; Desu, S. B.; Simkovic, V. *Polymer* 41, 2000, 2379–2390
- [8] Minges, L. M. *Electronic Materials Handbook*. Ilustrované vydání. ASM International, 1989, Parylene coatings, 789. ISBN 9780871702852
- [9] Worldwide capabilities: Specialty coating systems, Parylene properties [online]. Indianapolis (Indiana), 2008. Parylene knowledge.
- [10] Fink, J. K. *High Performance Polymers*. William Andrew Publishing, 2008, ISBN 978-0-8155-1580-7
- [11] Benešová, M.; Pfeiferová, E.; Satrapová, H. *Odmaturuj z chemie*. Didaktis spol s.r.o., 2002, Brno, ISBN 80-86285-56-1
- [12] P-xylene. National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library Medicine, 8600 Rockville Pike, Bethesda, [cit. 2014-12-30]. Dostupné z: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-xylene#section=Information>
- [13] Havel, Z.; Mostecký, J.; Vaňura, J.; Kryštufek J. *Způsob výroby [2,2]Paracyklofanu*, Ústav pro vynálezy a objevy, 1987, Praha

- [14] Giovanni F. Caramori, Sérgio E. Galembeck, Kenneth K. Laali. A Computational study of [2,2]Cyclophanes. American chemical society, 2005, 3242-3250
- [15] Sosna, D.; Illingworth J. S. Konzervace křehkých archeologických nálezů technikou parylene conformal rating, Archeologické rozhledy. 2002, 877–887 [cit. 2014-12-4] Dostupné z: <http://home.zcu.cz/~dsosna/english/texts/Sosna-Illingworth%202002.pdf>
- [16] Damien C. Rodger, Wen Li, James D. Weiland, James S. Humayun, Yu-Chong Tai. Flexible Circuit Technologies for Biomedical Applications. Book Article. Advances in Micro/Nano Electromechanical Systems and Fabrication Technologies. 2013.
- [17] Parylene properties. KISCO. Kisco: Conformal Coating, LLC [online]. 2011. [cit.2015-03-30]. Dostupné z: <http://www.kiscoparylene.com/parylenes/parylene-properties>
- [18] Wadhvani, Sailendra. Parylene Coatings and applications. Paint and Coatings Industry. 2006, 32–44
- [19] Senkevich, J. J.; Desu, S. B. Polymer, 1999, 40, 5751
- [20] Lee, I. J.; Yun, M.; Lee, S.-M.; Kim, J.-Y. Phys. Rev. B, 2008, 78, 115427
- [21] Morgen, M.; Rhee, S.-H.; Zhao, J.-H.; Malik, I.; Ryan, T.; Ho, H.-M.; Piano, M. A.; Ho, P. Comparison of Crystalline Phase Transitions in Fluorinated Vs Nonfluorinated Parylene Thin Films. Macromolecules. 1999, 7555–7561. ISSN: 0024-9297.
- [22] Tan, Ch. P.; Craighead, H. G. Surface Engineering and Patterning Using Parylene for Biological Applications. Materials. 2010, 1803-1832. ISBN 1996-1944.
- [23] Conformal coating services. Parylene engineering, 931 Calle NEGOCIO Unit H San Clemente, CA 92673. ISO 9001: 2008 Standards. [cit.2014-11-30] Dostupné z: <http://paryleneengineering.com>
- [24] Amalkujar, G. P.; Webster, H. E.; Jones, G. W. Thin film encapsulation of organic light emitting diode devices.
Dostupné z: <http://www.google.com/patents/WO2002071506A1?cl=en#forward-citations>
- [25] ASM International. Materials and Coatings for Medical Devices: Cardiovascular [online]. Ilustrované vydání. ASM International, 2009 [cit. 2015-03-30]. ISBN 9781615031351

- [26] Khabari, A.; Urban, F. K. Partially ionized beam deposition of parylene. SciVerse: ScienceDirect [online]. 2005, 3536–3541 [cit. 2012-03-05]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002230930500637X>
- [27] University of Texas. Low Dielectric Constant Materials for IC Applications. Ilustrované vydání. Wei W. L.; Ho P. S.; Leu J. Springer Berlin Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2003, ISBN 9783540678199.
- [28] Licari, J. J. Coating Materials for Electronic Applications: Polymers, Processing, Reliability, Testing: Materials and Processes for Electronic Applications. William Andrew. 2003, ISBN 9780815516477
- [29] Fortin, J. B.; Lu, T. M. Chemical Vapor Deposition Polymerization: The Growth and Properties of Parylene Thin Films. Ilustrované vydání. Springer Science & Business Media, 2003. ISBN 9781402076886.
- [30] Diamond-MT. Why Parylene? [online]. 213 Chestnut Street Johnstown, PA 15906, 2013 [cit. 2015-03-26]. Dostupné z: <http://www.paryleneconformalcoating.com/>
- [31] Payen S. Integration of Hydrogels and Plastics Into Microfabrication Processes Towards a MEMS RF-Interrogated Biosensor [online]. ProQuest, 2007 [cit. 2015-03-26]. ISBN 9780549530282.
- [32] McKeen, L. W. Film Properties of Plastics and Elastomers (3rd Edition), Elsevier, 2012, ISBN: 978-1-45-572801-5
- [33] Wadhvani, S. Parylene Coatings and Applications. Paint and Coatings Industry. 2006, 32–44

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyetylen
PET	Polyetylentereftalát
PTFE	Polytetrafluoretylen
V	Volt
μm	Mikrometr
p-xylen	paraxylen
UV	ultrafialové záření
mm	milimetr
EPDM	etylen-propylenová pryž
např.	například
tzv.	tak zvaný
atd.	a tak dále
MEMS	mikroelektromechanický systém
PRS	photoresist srippes
hod.	hodina
atm.	atmosféra
Ω	Ohm
N	Newton
GPa	gigapascal
MPa	megapascal
g	gram
Hz	hertz
cm ³	krychlový centimetr

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Příprava p-xylenu [11]</i>	11
<i>Obr. 2. Chemický vzorec [2,2]paracyklofanu [14]</i>	12
<i>Obr. 3. Příprava poly(para-xylylenu) Gorhamovým způsobem [16]</i>	13
<i>Obr. 4. Proces nanášení a vzniku polymeru [17]</i>	14
<i>Obr. 5. Porovnání nánosu normální a Parylenové vrstvy [9]</i>	15
<i>Obr. 6. Polohy možných substitucí Parylenu [22]</i>	17
<i>Obr. 7. Chemický vzorec Parylenu N [24]</i>	18
<i>Obr. 8. Chemický vzorec Parylenu C [24]</i>	18
<i>Obr. 9. Chemický vzorec Parylenu D [24]</i>	19
<i>Obr. 10. Chemický vzorec Parylenu HT [24]</i>	20
<i>Obr. 11. Chemický vzorec Parylenu F [24]</i>	20
<i>Obr. 12. Závislost průrazného napětí na tloušťce – srovnání Parylenu N a C [9]</i>	24
<i>Obr. 13. Chemický vzorec 3-metakryloxypropyltrimetoxysilanu [30]</i>	28

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 Vlastnosti krystalického Parylenu [1]</i>	16
<i>Tabulka 2. Tepelné vlastnosti jednotlivých Parylenů [9]</i>	21
<i>Tabulka 3. Elektrické vlastnosti [9]</i>	25
<i>Tabulka 4. Bariérové vlastnosti [9]</i>	26
<i>Tabulka 5. Fyzikální a mechanické vlastnosti [9]</i>	27

SEZNAM VZORCŮ

Výpočet dielektrické konstanty (Rovnice 1):	24
---	----