

Povrchové úpravy polyanilinu v plazmatu

Jan Kotěna

Bakalářská práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Jan KOTĚNA

Osobní číslo: T09816

Studijní program: B 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Chemie a technologie materiálů

Téma práce: Povrchové úpravy polyanilinu v plazmatu

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma. Obecně popište současné metody povrchových úprav materiálů v plazmatu a poté se zaměřte na polyanilin. V závěru literární rešerše popište metody charakterizace povrchů (XPS, Měření kontaktních úhlů a povrchové energie, AFM, Mikroskopie optická, atd.).
2. Provedte experimenty s polyanilinem.
3. Po konzultacích s vedoucím BP vypracujte zhodnocení výsledků a diskuzi.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **STEJSKAL, Jaroslav, SAPURINA Irina: Polyaniline: Thin Films and Colloidal Dispersion. Pure and Applied Chemistry. 2005, 77(5), 815-826. DOI: 10.1351/pac200577050815.**
2. **MRÁČEK, Aleš, LEHOČKÝ Marián, SMOLKA Petr, GRULICH Ondřej, VELEBNÝ Vladimír: The Allylamine Grafting on the Plasma Pre-treated Polyester Nonwoven Fabric: Preparation, Characterization, Utilization. Fibers and Polymers. 2010, 11(8), 1106-1110. DOI: 10.1007/s12221-010-1106-5.**
3. **Mezinárodní časopisy: Plasma Chemistry and Plasma Processing, European Polymer Journal, atd. (podle dalšího doporučení vedoucího práce).**

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství


Datum zadání bakalářské práce:

13. února 2012

Termín odevzdání bakalářské práce:

7. května 2012

Ve Zlíně dne 13. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

děkan




Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.

ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu 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

.....

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

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

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

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

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

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

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). 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

V předložené bakalářské práci jsou popsány povrchové změny, které nastaly na filmech polyanilinu účinkem nízkoteplotního plazmatu. V experimentální části byl polyanilin plazmován různou směsí plynů (Argon + vzduch; dusík + vzduch). Povrchy takto upraveného polyanilinu byly charakterizovány pomocí AFM, SEM a měřením kontaktního úhlu smáčení.

Klíčová slova: polyanilin, plazma, povrchové úpravy, AFM, SEM, kontaktní úhel

ABSTRACT

This bachelor thesis describes surface modifications in polyaniline films caused by low-temperature plasma. Polyaniline surfaces were modified by mixtures of gases (Argon+air; nitrogen + air). These modified surfaces were studied by AFM, SEM and contact angle measurement.

Keywords: polyaniline, plasma, surface modifications, AFM, SEM, contact angle

Za odborné vedení, připomínky a návrhy při vypracovávání této bakalářské práce bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Mgr. Aleši Mráčkovi, PhD.

Dále bych chtěl poděkovat Ing. Magdě Rafajové za získání obrázků z AFM a Ing. Michalovi Machovskému za SEM obrázky. Dále dr. Jaroslavu Stejskalovi za přípravu polyanilínových filmů.

Prohlašuji, že bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

Ve Zlíně

Podpis: _____

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYANILIN (PANI)	12
1.1 HISTORIE.....	12
1.2 STRUKTURA	12
1.2.1 Formy Polyanilinu (PANI).....	13
1.3 PŘÍPRAVA PANI.....	13
1.4 TVORBA TENKÝCH FILMŮ	13
1.4.1 Způsob formování tenkých filmů.....	14
1.5 VYUŽITÍ PANI	15
1.6 MORFOLOGIE PANI	16
1.7 MODEL FENAZINOVÝCH NUKLEÁTŮ	17
1.8 NANOSTRUKTURY	17
1.8.1 Granule	17
1.8.2 Nanovlákná	18
1.8.3 Nanotrubičky.....	19
1.8.4 Mikrosféry.....	20
2 PLAZMA	21
2.1 VÝSKYT A HISTORIE	21
2.2 VLASTNOSTI.....	21
2.3 PROCESY PROBÍHAJÍCÍ V PLAZMATU.....	24
2.4 VYUŽITÍ PLAZMATU	26
3 METODY ANALÝZY POVRCHU	28
3.1 AFM - MIKROSKOP MEZIMOLEKULÁRNÍCH SIL	28
3.1.1 Sonda.....	28
3.1.2 Způsoby analýzy	28
3.2 SEM - RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP	29
3.2.1 Druhy elektronů	30
3.2.2 Příprava vzorku	30
3.3 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
4 PŘÍPRAVA VZORKŮ	33
4.1 ÚPRAVA V PLAZMATU	33
5 SEM	35
5.1 POLYANILIN - DISPERZE.....	35
5.2 EMERALDIN.....	36
6 AFM	37
6.1 SROVNÁNÍ DISPERZE	37
6.2 SROVNÁNÍ EMERALDINU	38
7 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ	39

ZÁVĚR	41
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	42
SEZNAM OBRÁZKŮ	48
SEZNAM TABULEK.....	49
SEZNAM PŘÍLOH.....	50

ÚVOD

Polymery jsou ve své většině nevodivé a v praxi se používají jako izolanty. Jako příklad mohou posloužit třeba polyetylén a polypropylén, jejichž izolačních vlastností se hojně využívá.

Každé pravidlo má ale své výjimky, a tak existují i vodivé polymery. Vodivý polymer musí splňovat 2 základní podmínky, abychom vůbec mohli uvažovat o pravděpodobném vedení elektrického proudu.

Tyto podmínky jsou:

1. Pravidelné střídání jednoduchých a dvojných vazeb v řetězci polymeru
2. Přítomnost nositelů náboje

Pokud jsou tyto dvě podmínky splněny, polymer je vodivý. Číselná hodnota vodivosti je někde mezi kovy a polymery, přičemž od obou je relativně vzdálená. Od kovů mnohonásobně, od polymerů mnohořádově. Mezi nejčastěji studované vodivé polymery patří právě polyanilin.

Tato bakalářská práce se zabývá polyanilinem ve dvou vodivých formách: první je obyčejný emeraldin (sytě zelené zbarvení), druhou je pak polyanilinová disperze (téměř průhledná). Obě formy byly upraveny plazmatem a následně byly sledovány změny na povrchu. K popsání těchto změn bylo využito AFM, SEM a měření kontaktního úhlu smáčení. Výsledky získané těmito metodami jsou diskutované v experimentální části této práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYANILIN (PANI)

1.1 Historie

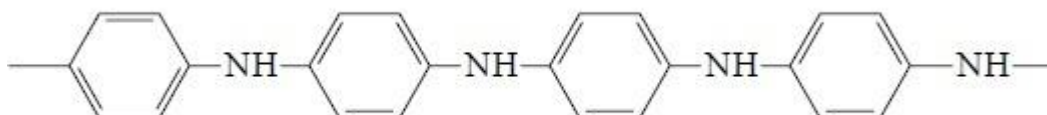
Moderní historie výzkumu vodivých polymerů začala v roce 1977, kdy vědci Hideki Shirakawa, A. J. Heeger a A. G. MacDiarmid zjistili, že se halogenací *trans-polyacetylenu* zvýšila jeho měrnou vodivost o několik řádů [1]. Daly se použít páry chloru, jodu nebo bromu, přičemž použití jodu vedlo k měrné vodivosti kolem 38 S cm^{-1} [2]. Tato vodivost je už srovnatelná s některými polovodiči.

Všichni tři výše zmínění vědci obdrželi skupinově Nobelovu cenu za chemii roku 2000 za objev a vývoj vodivých polymerů [3].

Od té doby se výzkum soustřeďuje na popis již objevených vodivých polymerů. Zkoumají se například optické vlastnosti, vodivostní a chemické vlastnosti a dále se vědci soustřeďují na potenciální možnosti využití těchto látek v praxi [4, 10].

1.2 Struktura

Polyanilin je polymer, jehož stavební jednotkou je anilin. Vytváří lineární řetězce vázané přes skupinu $-\text{NH}-$, viz obrázek 1.:



Obr. 1: Strukturální vzorec polyanilinové báze [5]

Polyanilin se vyskytuje v několika formách lišících se oxidací řetězce. Nejběžnější je Emeraldin, který získal své jméno podle své barvy. Tato forma je stabilní a polyanilin se v ní přirozeně vyskytuje.

Oxidací může polyanilin přecházet mezi svými formami. Tyto formy se dají rozlišit na pohled, protože s přechodem se mění vlastnosti polymeru, mimo jiné i jeho barva.

1.2.1 Formy Polyanilinu (PANI)

Existují celkem tři formy PANI. Pernigranilin, Emeraldin a Leukoemeraldin. Emeraldin může být přeměněn oxidací na Pernigranilin nebo naopak zredukován na Leukoemeraldin. Tyto tři formy popisují extrémní stavy, neboť polyanilin není tvořen jednou formou ze 100%, jde většinou o směsi různých forem.

Nejvýznamnější formou je právě Emeraldin, nebo také Emeraldinová báze (nevodivá). Nejenže je vysoce stabilní při pokojové teplotě, ale protonací přechází do svého protonovaného stavu, ve kterém je vodivý. Rozdíl v měrné vodivosti mezi těmito formami je asi 9 řádů.

Protonovaný Emeraldin má měrnou vodivost v jednotkách $S \cdot cm^{-1}$. Tuto vodivost můžeme srovnávat s některými polovodiči.

1.3 Příprava PANI

Obvykle se připravuje oxidací anilinu v kyselém vodném prostředí. Polyanilin je získán jako sraženina [6]. Pokud je v reakční směsi přítomen vhodný ve vodě rozpustný polymer, vytvoří se koloidní částice.

Reakční směs po chvíli zmodrá díky přítomnosti anilinových oligomerů. Zabarvení se dále prohlubuje, protože vzniká pernigranilinová forma polyanilinu. Ke konci polymerace přechází na konečný tmavozelený emeraldin.

Polymerace proběhne asi za 10 minut. Reakce je exotermní, proto dojde ke zvýšení teploty reakční směsi. Pokud bychom použili koncentrovanější výchozí roztoky, teplota by se zvýšila příliš a mohlo by dojít k výbuchu.

Sraženina polyanilinu se promývá zředěnou HCl a poté etanolem nebo acetonem. Produkt se suší na vzduchu. Takto připravený polyanilin má vodivost kolem $4 S \cdot cm^{-1}$.

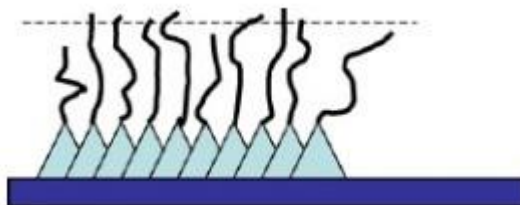
Pokud bude ve směsi přítomný jakýkoli předmět stálý v kyselém prostředí, pokryje se tenkou vrstvou polyanilinu o tloušťce kolem 100 nm. Tímto způsobem lze modifikovat téměř jakýkoli povrch.

1.4 Tvorba tenkých filmů

Prakticky jakýkoli substrát přítomný v reakční směsi se potáhne tenkým filmem polyanilinu. Používají se například povrchy ze skla, silikátu, různých polymerů či ušlechtilých ko-

vů. Testují se také více exotické povrchy, jako například uhlíkové nanotrubičky, polymerní vlákna a textil, dřevěné piliny a další.

V principu lze říct, že anilinové oligomery adsorbované k povrchu stimulují růst polyanilinového řetězce v kolmém směru oproti povrchu.



Obr 2 – Model tvorby tenkých filmů [7]

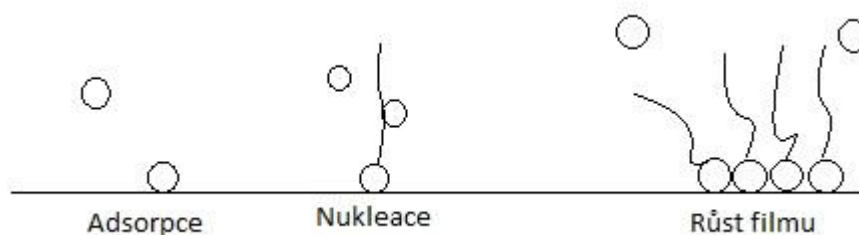
Použití takto povrchově upravených substrátů: senzory, elektrody, vodivé výplně, ochrana před korozi, katalyzátory organických reakcí.

Pokud bude v reakční směsi při oxidaci anilinu přítomen vhodný ve vodě rozpustný polymer, získáme koloidní PANI částice místo sraženiny. Velikosti koloidních částic a tloušťka filmů jsou srovnatelné [6].

1.4.1 Způsob formování tenkých filmů

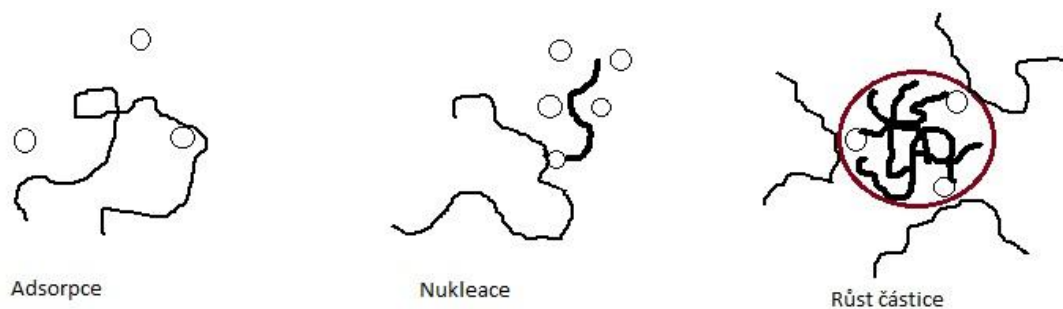
Oxidací anilinu v kyselém vodném prostředí se nejdříve tvoří anilinové oligomery. Tyto oligomery jsou více hydrofobní než původní anilin. Mají tendenci se separovat od vodného média, čili se adsorbují na vhodný povrch, který je v kontaktu s vodní fází. Tyto adsorbované oligomery pak snáze iniciují růst PANI řetězců. Toto je princip heterogenní katalýzy, která předpokládá, že reaktivita adsorbovaných molekul může být zvýšená díky změně v hustotě elektronové distribuce.

Experimentálně bylo zjištěno, že polymerace na povrchu předchází polymeraci ve vodné směsi. První PANI řetězec ukotvený na povrchu slouží jako zárodek budoucího filmu. Další oligomery se adsorbují blízko zárodku a iniciují tvorbu dalšího PANI řetězce. Tyto řetězce se šíří po povrchu a tvoří tak film. Orientace řetězců je kolmá k povrchu [6].



Obrázek 3 – Průběh růstu PANI filmů [6]

Podobný princip je aplikovatelný i na formování koloidních částic. Ty jsou produktem polymerace anilinu v rozpouštědle obsahujícím stabilizátor, což je ve vodě rozpustný polymer. Anilinové oligomery se adsorbují na polymerový řetězec a vytvoří tak zárodek PANI řetězce. Formování dalších oligomerů se děje blízko zárodku, a tak PANI řetězec roste. Někdy se stane, že se do rostoucí částice připlete další částice stabilizátoru. Vznikne tak částicová skořápka, která brání sloučení částic do jedné [8].



Obrázek 4 – Průběh vzniku a růstu koloidní částice [6]

1.5 Využití PANI

Polyanilin je v průmyslu preferován před ostatními vodivými polymery. Důvody jsou rozpustnost, obecná stálost, jednostupňová polymerace a dostupné základní suroviny. Dnes se využívá i mnoha jeho derivátů [6].

Následující aplikace buď již dosáhly komerčního užití, nebo jsou na jeho začátku [10].

Baterie

Dnešní baterie mají převážně kovové elektrody, například Ni/Cd baterie. Nahrazením těchto kovů vodivými polymery se zvýšil počet cyklů nabití/vybití, prokázala se nižší toxicita, nižší hmotnost a teoreticky i nižší cena.

Nahrazení křemíku

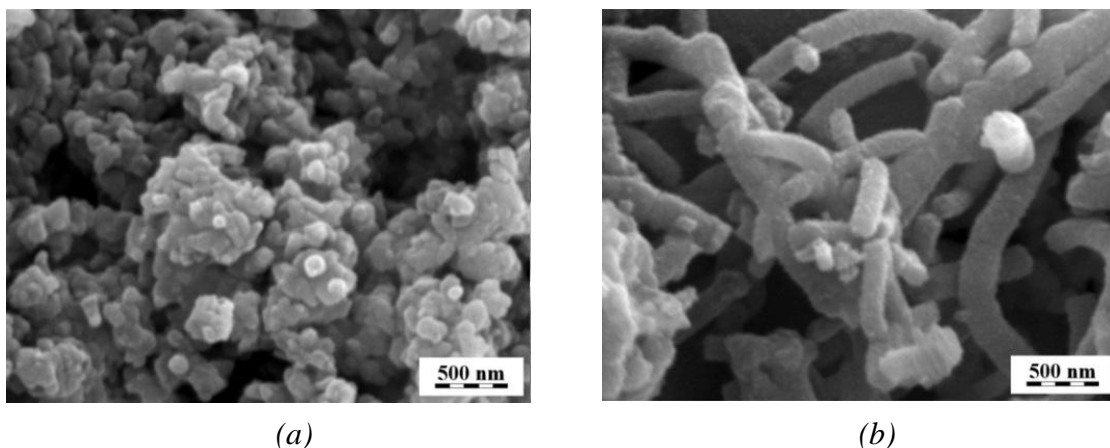
Cílem je výroba integrovaných obvodů za nízkou cenu bez užití křemíku. Křemík totiž musí být téměř 100% čistý a musí být krystalický, než je možné jej použít v elektronice. Cena takového křemíku je vysoká, zatímco polymer by měl výrazně nižší cenu výroby.

Světlo emitující diody

Tyto konstrukce jsou vrstevnatého typu. Vodivý polymer je umístěn uprostřed, mezi semi-průhlednou anodou a spodní katodou. Tato konstrukce se používá v telefonech a PDA.

1.6 Morfologie PANI

Výchozí kyselost reakčního roztoku dokáže značně ovlivnit vlastnosti a morfologii PANI. Důležitá je také měnící se kyselost během reakce, protože vzniká kyselina sírová jako vedlejší produkt.



Obrázek 5: Různé morfologie PANI. (a) oligomery, (b) nanotrubičky. [7]

V první fázi polymerace vznikají první oxidační produkty – PANI dimery. V dalším kroku vznikají trimery, říká se jim také fenazinové nukleáty. Při pH větším jak 3,5 reakce pokračuje dál a vznikají nevodivé PANI oligomery.

Pokud je pH menší jak 2,5, nukleáty začnou fungovat jako iniciační centra, které zapříčiní propagaci PANI řetězců.

Pokaždé dostaneme směs různých morfologií. Důvodem je progresivní snižování pH během reakce.

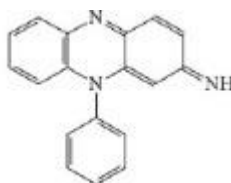
1.7 Model fenazinových nukleátů

Mezi vznikajícími oligomery jsou důležité trimery, které obsahují fenazinovou polovinu. Jde o ploché molekuly a nad jejich přesným složením se zatím diskutuje.

Vznik různých nanostruktur polyanilinu se vysvětluje pomocí modelu fenazinových nukleátů. Tato teorie předpokládá, že se tyto nukleáty ve vodném prostředí náhodně shlukují nebo tvoří orientované jednorozměrové kupy, které drží pohromadě pomocí $\pi - \pi$ interakce. Této orientace se nejčastěji dosáhne, pokud nukleáty přilnou k povrchu [7].

V dalším kroku pak na těchto strukturách rostou PANI řetězce. Náhodné shluky nukleátů vedou ke tvorbě granulí, zatímco orientované kupy vedou k tvorbě nanovláken.

Růst jiných nanostruktur vyžaduje počáteční základ, například nanosféry vyžadují přítomnost kapek monomeru.



Obrázek 6 - Trimer [7]

1.8 Nanostruktury

1.8.1 Granule

Tato forma je nejběžnější morfologií PANI. Vzniká polymerací v silně kyselém prostředí.

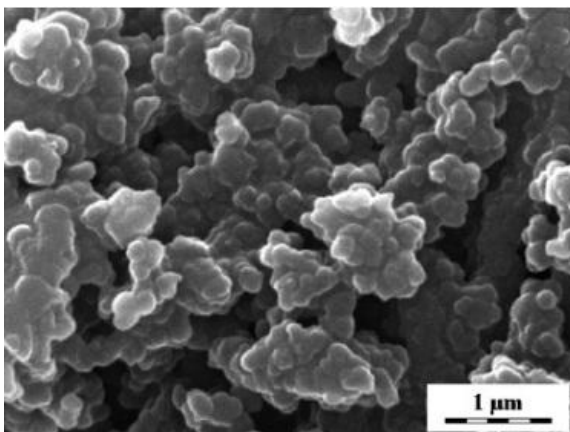
Tvorba nanogranulek předpokládá náhodné shlukování nukleátů, čehož lze docílit tak, že jejich koncentrace v polymeračním roztoku bude velmi vysoká. Tyto podmínky odpovídají podmínkám přípravy vodivého polyanilinu, a proto je tato struktura nejčastěji pozorována a popisována.



Obrázek 7 – Model granule [7]

Takto agregované nukleáty poté iniciují růst řetězců polymeru. Nukleáty jsou hydrofóbní, proto se snáze adsorbují na povrch řetězce v podobě kapek, a iniciují růst dalších řetězců. Takto vznikne spojená granulová morfologie. Tato morfologie vzniká z roztoku přímo při syntéze, není produktem vzájemného srůstu granulí.

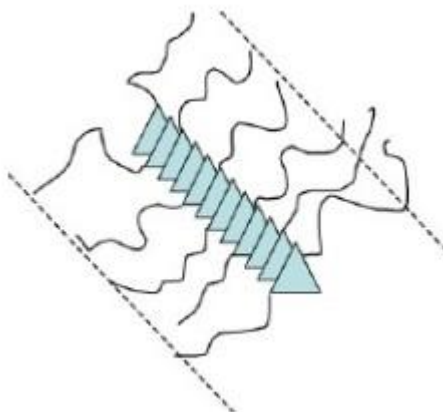
Ve struktuře je poté vysoká vodivost v místech vysoké koncentrace orientovaných řetězců (střed granule) a nižší v oblastech amorfni fáze, která se skládá z náhodně orientovaných a vzájemně propletených řetězců (okraj granule) [11].



Obrázek 8 – Snímek granulí pořízený elektronovým mikroskopem [7]

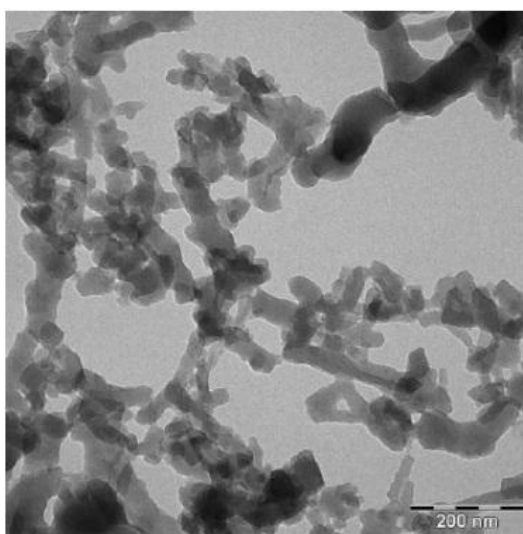
1.8.2 Nanovláknna

Nanovláknna jsou částice, jejichž délka se pohybuje až do několika mikrometrů. Často jsou rozvětvené a tvoří síť. Pomocí elektronového mikroskopu lze rozlišit mezi vlákny a trubicemi.



Obrázek 9 – Model nanovláknů [7]

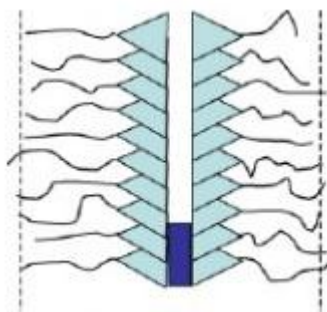
Nukleáty se vážou na sebe za vzniku agregátů, které rostou pouze v jednom směru a jsou stabilizované $\pi - \pi$ interakcemi. Tyto nukleáty tvoří “kostru” vláknů. Z této kostry poté rostou řetězce PANI v kolmém směru. Nukleáty, co následně přilnou na tyto řetězce, způsobí rozvětvení vláknů [7].



Obrázek 10 – Nanovláknů [7]

1.8.3 Nanotrubičky

Od nanovláken se liší tím, že uvnitř vlákna vzniká dutina. Narozdíl od nanovláken potřebují ke svému růstu základ. Tvarem mohou být rovné nebo lehce zahnuté, větvi se pouze vyjímáčně.



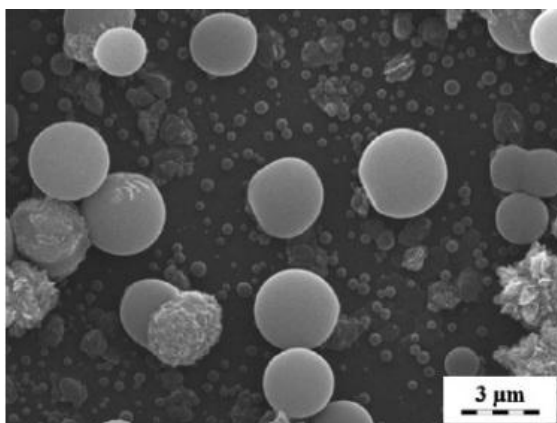
Obrázek 11 – Model nanotrubičky [7]

Nanotrubičky vznikají při oxidaci anilinu, která začíná při pH větším jak 3,5 a zároveň která končí při pH menším jak 2,5. Jinými slovy, oxidace začíná při nízké kyselosti a končí při vysoké [7].

pH větší jak 3,5 zajistí, že se na počátku vytvoří vysoký počet oligomerů. Vysoká kyselost ke konci oxidace zajistí růst PANI řetězců. Bez této kyselosti by se reakce zastavila u vzniku oligomerů.

1.8.4 Mikrosféry

Mikrosféry o průměru několika mikrometrů jsou produktem polymerace, která začíná v mírně alkalickém prostředí. Pokud je pH stále alkalické během celé reakce, vzniknou mikrosféry složené z anilinových oligomerů [7].



Obrázek 12 – Snímek mikrosfér pořízený elektronovým mikroskopem [7]

2 PLAZMA

Jako plazma označujeme ionizovaný plyn, který vykazuje kolektivní chování a kvazineutralitu. Často se o něm mluví jako o čtvrtém skupenství hmoty, protože se svými vlastnostmi výrazně liší od zbylých tří. V současnosti se plazma využívá v mnoha průmyslových odvětvích, jako je například strojírenství nebo elektrotechnika.

2.1 Výskyt a historie

Plazma je stav hmoty nejrozšířenější ve vesmíru. Dokonce i plamen, polární záře nebo blesk jsou tvořeny plazmatem. Plazma jako takové existuje nad plynným stavem, kdy zahřátím plynu dosáhneme situace, aby každý atom v objemu uvolnil alespoň jeden elektron ze své slupky. Ve výsledku máme kladné ionty obklopené mořem poletujících elektronů. Toto je samozřejmě krajní případ, kdy dojde k ionizaci všech částic [12].

Výzkum plazmatu začal v roce 1906, kdy lord Rayleigh pozoroval kolektivní chování při elektronových oscilacích v atomu. Fyzika plazmatu se začala rozvíjet s objevem kontrolované jaderné fúze v 50. letech 20. století. Cílem je reprodukce fúze, která běží uvnitř hvězd, při pozemských podmínkách a využít tak vznikající energii [12].

Slovo plazma pochází z řečtiny a znamená „něco zformovaného“ [13]. Plazma samotné také svítí – je to dáno excitovanými částicemi, které při přechodu zpět do základního stavu uvolňují energii v podobě fotonu.

2.2 Vlastnosti

Kvazineutralita - Pod tímto pojmem rozumíme určitý paradox, kdy ačkoli je plazma tvořena určitým podílem iontů, tedy elektricky nabitých částic, jako celek působí elektroneutralně. Tento jev se dá vysvětlit přibližnou rovnováhou kladně a záporně nabitých iontů, jejichž působení se vzájemně ruší [12].

Debyeovo stínění – pokud vložíme do plazmatu pevný předmět, který nese náboj, ale tento náboj je plazmatem odstíněn. V určité vzdálenosti od předmětu je plazma opět neutrální. Tato vzdálenost se nazývá Debyova stínící délka (P.B.S) [14].

Jestliže vložíme do plazmatu elektricky nabitý bod „q“, bude s ním plazma určitým způsobem reagovat (bod bude odpuzovat kladné částice a přitahovat záporné). Ve vzdálenosti „h“ od bodu „q“ bude plazma opět kvazineutrální. Poté platí [15]:

$$h = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k T_+ T_-}{e^2 n_0 (T_+ + T_-)}} \quad (1)$$

kde ε_0 – permitivita vakua; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

k – Boltzmanova konstanta; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

n_0 – koncentrace nabitých částic [m^{-3}]

T_+ - teplota iontů [K]

T_- - teplota elektronů [K]

Pro různé plazma může nabývat stínící délka různých hodnot.

Kolektivní chování znamená, že elektricky nabitě částice dokážou ovlivňovat pohyb dalších částic na poměrně dlouhou vzdálenost. Jinými slovy, pohyb částice nezávisí jen na ní samotné, ale i na okolním stavu plazmatu [12].

Elektrická vodivost

Důležitou vlastností plazmy je její elektrická vodivost. Ta závisí především na teplotě, méně pak na koncentraci plazmatu. Důvodem je, že se proud šíří pomocí srážek a ty závisí na teplotě soustavy.

Vodivost roste s teplotou elektronů s exponentem 3/2.

$$\sigma \sim T^{3/2} \quad (2)$$

Při nízkých koncentracích brání průchodu proudu nízký počet nabitých částic. Při vysokých koncentracích si naopak velký počet částic navzájem překáží a srážka má velkou pravděpodobnost.

Plazmatická frekvence elektronů

Je jednou z důležitých veličin, které definují plazma. Jde o frekvenci oscilací v plazmatu při vzniku poruchy, která závisí především na koncentraci elektronů. Elektrony jsou velmi lehké v porovnání s těžšími ionty, proto elektrony oscilují v dané frekvenci mezi nimi [28].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (3)$$

Kde: ϵ_0 – permitivita vakua; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

n_e – koncentrace elektronů [m^{-3}]

m_e – hmotnost elektronu; $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

e – elementární náboj; $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Měřením této frekvence můžeme zjistit koncentraci plazmatu.

Sahova rovnice

Pokud vzroste teplota soustavy, zvýší se kinetická energie částic a tím se zvýší počet srážek. Stupeň ionizace díky tomu vzroste. Sahova rovnice popisuje stupeň ionizace plazmatu a platí pro plyny [12].

$$\frac{n_i^2}{n_n} = CT^{3/2} \exp[-U_i/kT] \quad (4)$$

Kde: n_i – koncentrace iontů [m^{-3}]

n_n – koncentrace neutrálních částic [m^{-3}]

C – konstanta; $C = 2,4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$

T – teplota plazmatu [K]

U_i – ionizační potenciál [eV]

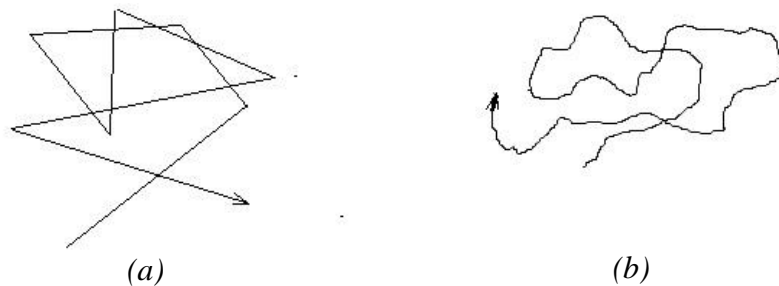
Druhy plazmatu [15]

- **Slabě ionizované plazma**
Poměr ionizovaných částic v celkovém objemu je velmi malý. Ionizované částice se srážejí s molekulami plynu.
- **Silně ionizované plazma**
Zde převládají ionizované částice. Ke srážkám dochází téměř výhradně mezi nimi.
- **Nízkoteplotní plazma**
Sem patří veškerá námi používaná plazma v průmyslu. Teplota elektronů je v řádech 10^4 - 10^5 K. Může vzniknout elektrickými výboji v plynu.
- **Vysokoteplotní plazma**
Plně ionizované plazma. Teplota částic je kolem 1 MK

2.3 Procesy probíhající v plazmatu

Srážky

Mezi srážkami neutrálních částic a ionizovaných částic je rozdíl. Neutrální částice při srážce prudce mění směr pohybu, zatímco v plazmatu jsou tyto změny méně náhlé [16].



Obrázek 13 – Schéma průběhu srážek. (a) pohyb a srážky neutrální částice, (b) ionizované částice [17]

Pohyb ionizovaných částic je navíc ovlivňován vnějším elektrickým polem a také jinými ionty, od kterých se při pohybu může odpuzovat nebo přitahovat.

Existují 2 základní typy srážek [18]:

- **Elastické srážky**
Při elastické srážce dojde pouze ke změně kinetické energie obou částic
- **Neelastické srážky**
Při těchto srážkách dochází ke vzniku iontů.

Ionizace a rekombinace [19]

Plazma jako takové je složeno z nabitých iontů, elektronů a neutrálních molekul. Tyto částice mohou mezi sebou interagovat.

- **Ionizace elektronem**

Elektron jako takový může molekulu ionizovat. Pokud se srazí s molekulou o větším počtu atomů, může dojít k jejímu rozštěpení a následnému vzniku různých produktů.

- **Ionizace fotonem**

Pokud molekula přijme dodatečnou energii v podobě fotonu, může se ionizovat.

Opakem těchto procesů je rekombinace. Může k ní dojít na povrchu obalu, kde získají nebo ztratí elektron.



K rekombinaci také může dojít mezi opačně nabitými ionty v plazmatu.



Rekombinace a ionizace probíhají současně bok po boku, proto je možné zachovávat poměr ionizovaných a neutrálních molekul v plazmatu.

Podpurné plyny používané v plazmatu [20]

- **Inertní plyny**

Jde o vzácné plyny, nejčastěji se používá Helium nebo Argon. Tyto plyny tvoří homogenní plazmu a energie vzniká především jejich vzájemným srážením. Plazma z těchto plynů se používá na čištění povrchu nebo na zlepšení adheze.

- **Kyslíkaté plyny**

Kyslík reaguje s mnoha povrchy (např. polymery) a vznikají tak různé funkční skupiny (karbonyl, karboxyl,...). Povrch tak může mít odlišné vlastnosti, ovšem může také dojít k celkovému rozrušení.

- **Dusíkaté a fluoridové plyny**

Povrchy modifikované plazmatem z těchto plynů jsou lépe smáčivé a vykazují lepší bi-okompatibilitu. Nejčastěji se používá čistý dusík.

- **Uhlovodíkové plyny**

Povrch je po úpravě antireflexní a nepropustný pro páry. Používá se například metan, etan, acetylen nebo benzen.

2.4 Využití plazmatu

Úprava povrchových vlastností

Aplikace plazmatu na povrch předmětu může mít za následek změnu povrchových vlastností nebo může pouze dojít ke změně povrchového náboje. Takto dojde ke změně vlastností povrchu, ačkoliv v celkovém objemu zůstávají vlastnosti materiálu nezměněny. Takto upravená vrstva je v tloušťce minimální. Tímto způsobem je možné ošetřit různé předměty, od sypkých směsí po objemné výrobky a folie. [20]

Biokompatibilita a biomateriály [21]

Prostetické předměty jsou v přímém kontaktu s lidskou tkání, často také s krví. Odpověď lidského těla na cizí předmět závisí ve velké míře na vlastnostech povrchu daného předmětu. Jen málo materiálů je biokompatibilní bez dodatečných úprav. Špatná kompatibilita s tkání nebo krví může způsobit poškození buněk či tvorby sraženin, v extrémním případě může vést až k odmítnutí implantátu. Materiál může mít například vynikající mechanické vlastnosti, ale pak vyvolá reakci těla na svoji přítomnost nebo může v přítomnosti tělních tekutin korodovat. Při volbě správných materiálů proto dbáme na to, aby měl daný materiál dobré vlastnosti ve všech potřebných odvětvích. Takový materiál je lepší než ten, jenž je sice vynikající v jedné oblasti, ale v druhé zaostává.

Další z důležitých vlastností je životnost. Materiál použitý jako náhrada kloubu nebo kosti musí vydržet co nejdéle, nejlépe celý život člověka. Z tohoto důvodu se používají kovové náhrady, které mají v tomto ohledu výborné vlastnosti, ale jejich povrchové vlastnosti jsou špatné.

Tyto problémy lze odstranit tvrdou a odolnou modifikovanou vrstvou, která je zároveň biokompatibilní s lidskou tkání.

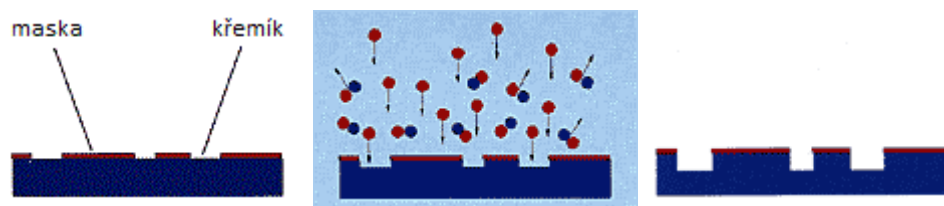
Například chceme-li zvýšit snášenlivost materiálu s krví, používá se nejčastěji polymerace v plazmatu. Může se využít například siloxanů, které po styku s povrchem začnou polymerovat a vytvoří hustou síť, která pokryje celý povrch.

K ovlivnění přilnavosti buněk a jejich dalšímu růstu se používá plazmatem nanesený tenký film acetonu nebo metanolu.

Leptání

Tohoto technologického procesu se využívá nejčastěji v mikroelektronice. Z plynů se používají nejčastěji dusík nebo argon, tzn. jde o těžké plyny, jejichž srážky přenáší dostatečné množství energie, aby dokázaly „nabourávat“ povrch předmětu [22].

V průmyslu se používá tzv. „maska“ [23]. Maska je z materiálu, který je odolný vůči působení plazmy. V této masce jsou pak připravené otvory. Masku položíme na předmět, který chceme leptat. Plazma poté vyleptá v materiálu díry v místech otvorů a zbytek zanechá neporušený.



Obrázek 14 – Schéma nabourávání povrchu s užitím „masky“ [24]

Depozice

Na povrch materiálu se nanáší vrstva, která se svými vlastnostmi dramaticky liší od povrchu. Nanesený film může být třeba vodivý, antireflexní, může zajišťovat vysokou oděrvzdornost či může být biokompatibilní [20].

Tento film může být nanesen například polymerací v plazmě. To znamená, že monomery jsou přítomné v plazmatu a reagují při kontaktu s povrchem. Vzniklý polymer je hustě zesíťovaný a dokonale pokrývá celý povrch [25].

Osvětlení

V tzv. výbojkách hoří plazmový výboj. Jako náplň se používají různé směsi plynů, docílí se tak různých barev a intenzit záření. Plazma se také používá v zářivkách. Zde ale není zdrojem viditelného světla, nýbrž UV záření. Na stěnách zářivek je luminofor, který toto záření pohlcuje a energii vyzařuje v podobě viditelného světla [26]

3 METODY ANALÝZY POVRCHU

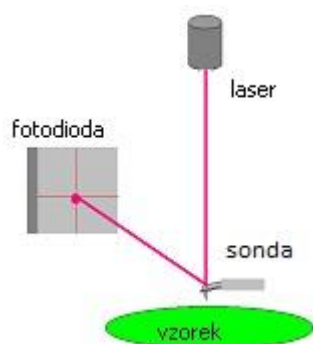
3.1 AFM - Mikroskop mezimolekulárních sil

AFM je typ mikroskopu, který dokáže snímat a zobrazit téměř jakýkoli typ povrchu. První mikroskop sestavili Binnig, Quate a Gerber v roce 1985.

3.1.1 Sonda

Sonda je tvořena špičkou, na jejímž konci by měl v ideálním případě být pouze jeden atom. Když přijde sonda do kontaktu se studovaným povrchem, díky působení van der Waalsových sil se sonda prohne. Tato prohnutí se zaznamenávají obvykle odrazem laseru od svrchní hrany sondy, přičemž pak dochází k interferenci s původním dopadajícím vlněním. Odchyšky laseru se zpracovávají a software pak sestaví 3D obraz studovaného povrchu [27].

Pohyb sondy je zprostředkováván piezoelektrickým krystalem. Ten má schopnost se deformovat po přivedení napětí a tímto způsobem hýbe se sondou.



Obrázek 15 – schéma AFM [28]

Nejstarší konstrukce AFM dokázala snímat v konstantní vzdálenosti mezi povrchem a sondou. Tento režim byl nebezpečný u drsných a členitých vzorků, hrozilo poškození jak vzorku, tak sondy. Později byl do konstrukce přidán další piezoelektrický krystal, který dokázal hýbat se sondou v kolmém směru [29].

3.1.2 Způsoby analýzy

1. Kontaktní režim

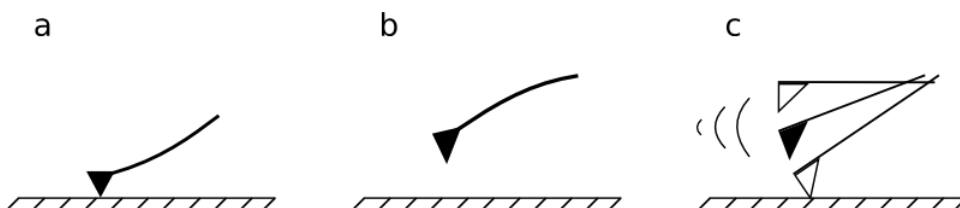
Vzdálenost mezi sondou a povrchem je menší než 0,5 nm. Výhodou tohoto režimu rychlost a vhodnost pro drsné vzorky. Nevýhodou je možné poškození vzorku či zničení sondy.

2. Bezkontaktní režim

Sonda osciluje nad povrchem vzorku. Tento režim vyžaduje vakuum, aby plyny netlumily snímané síly.

3. Pokleповý režim

Sonda má svoji rezonanční frekvenci a lehce „klepe“ do povrchu vzorku. Lze takto získat detailní obrazy povrchů citlivých látek.



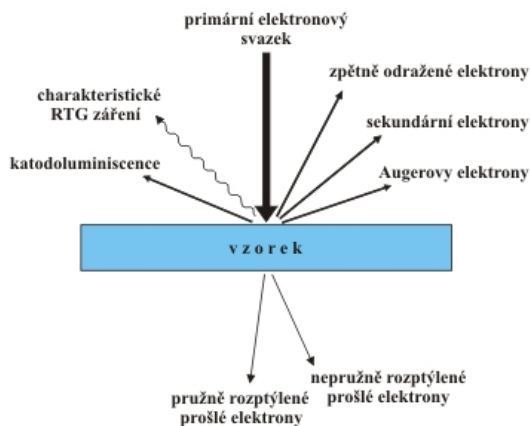
Obrázek 16 – Tři režimy měření. „a“ značí kontaktní režim, „b“ je bezkontaktní režim a „c“ je pokleповý režim [30]

3.2 SEM - Rastrovací elektronový mikroskop

Jde o typ mikroskopu, který k vytvoření obrazu využívá elektronů. Výhodou je rozlišení, kdy můžeme sledovat i relativně malé rozměry ve velkém zvětšení. Určitou nevýhodou je, že vzorek musí být vodivý. Také je potřeba udržovat vakuum. Vzduch by pohlcoval a vychyloval letící elektrony.

Zdrojem elektronů pro měření je elektronové dělo. Elektrony jsou zaostřovány elektromagnetickými čočkami. Jakmile dopadnou na vzorek, ze vzorku se uvolní sekundární elektrony. Tyto elektrony jsou pak sbírány detektory a konvertovány v signál [31].

Interakce mezi vzorkem a svazkem elektronů je vidět na obrázku 17.



Obrázek 17 – Interakce elektronového svazku se vzorkem [32]

3.2.1 Druhy elektronů

- **Augerovy elektrony**

Když dojde ke kolizi mezi primárním elektronem a elektronem ve vnitřní vrstvě atomu, může být tento vnitřní elektron vyražen. Vznikne tak mezera, kterou zaplní elektron z vyšší hladiny a uvolní přitom energii. Tato energie může mít podobu záření, ale také může být předána jinému elektronu ze svrchní slupky, který tak získá dostatek energie, aby mohl opustit atom. Takový elektron se nazývá Augerův elektron [33].

- **Sekundární elektrony**

Jde o elektrony, které byly vyraženy z atomu vlivem srážky s primárním elektronem. Tyto elektrony jsou uvolňovány z povrchu vzorku a přináší informace o povrchové topografii [34, 35].

- **Prošlé elektrony**

Pokud je vzorek dostatečně tenký (50-100 nm), mohou elektrony projít skrz vzorek [36].

- **Charakteristické RTG záření**

Toto záření vychází ze vzorku při dopadu vysokoenergetického primárního svazku a je charakteristické pro každý prvek. Díky tomu je možné získat informaci o chemickém složení vzorku [37].

- **Zpětně odražené elektrony**

Když svazek elektronů dopadne na vzorek, některé elektrony mohou být vychýleny ze své dráhy přitažlivou silou jádra a vrženy zpět směrem ven ze vzorku. Atomy s větším jádrem vychýlí větší množství atomů a lze tak získat informace o relativní atomové hmotnosti prvků ve vzorku [35, 38].

- **Katodoluminiscence**

Jde o elektromagnetické záření o různých vlnových délkách. Toto záření je ovlivněno obsahem různých prvků ve vzorku (projeví se i stopové množství) nebo defekty v krystalové mřížce [35].

3.2.2 Příprava vzorku

Vzorek musí být vodivý. Vzorky, které nejsou vodivé, je potřeba pokrýt tenkou vrstvou kovu. Většinou se používá zlato.

Vzorek se umístí do evakuované nádoby. Poté se do ní přivede Argon a díky elektrickému poli ztratí elektron, čímž se nabijí kladně. Takto nabitý Argon je přitahován ke zlatému nánosu, který je nabit záporně. Argon funguje jako stěrka a stírá atomy zlata, které pak usedají na povrch vzorku [39].

3.3 Kontaktní úhel smáčení

Vzniká mezi povrchem pevné látky a kapkou kapaliny. Úhel samotný je definován jako úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku s rozhraním. Používá se mnoho metod, například naklánějící se destička či metoda přisedlé kapky [40].

Na měření kontaktního úhlu smáčení mají vliv následující okolnosti:

1. Nehomogenní povrch

Povrch jednoduše nemá ve všech částech stejné vlastnosti.

2. Nesouměrná kapka

Většinou lze tento problém odhalit pouhým okem. V praxi to znamená, že při vyhodnocování kontaktního úhlu spolu nesouhlasí hodnota levého a pravého úhlu.

3. Drsnost povrchu

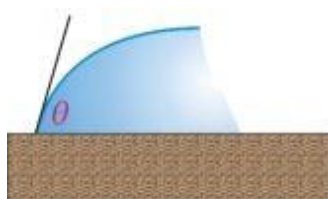
Různé rýhy nebo prohlubně mohou výrazně ovlivnit hodnotu kontaktního úhlu.

4. Interakce mezi povrchem a kapalinou

Například botnání, rozpouštění povrchu v kapalině. Hodnota úhlu se bude výrazně měnit v čase.

Čím větší je úhel smáčení, tím více je studovaný povrch hydrofobní. Čím je úhel menší, tím je povrch hydrofilnější, pokud používáme vodu.

Nejrozšířenější je metoda přisedlé kapky. Po nakápnutí je kapka pozorována pod mikroskopem nebo kamerou. Hodnocení získaných dat pak provádíme na počítači.



Obrázek 18 – úhel smáčení [41]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Byly připraveny dva druhy vzorků pro měření. První jsou standartní polyanilinové filmy, zelené a vodivé. Druhým typem vzorků je tzv. „disperzní“ polyanilinový film, který byl připraven v přítomnosti 2 hmot% polyvinylpyrrolidonu(PVP). Tyto vzorky jsou světlejší, téměř průhledné.

PANI hydrochlorid

Anilin hydrochlorid ($0,2 \text{ mol.l}^{-1}$) byl oxidován peroxydisíranem amonným ($0,25 \text{ mol.l}^{-1}$) ve vodném roztoku. Oba reaktanty byly zvlášť rozpuštěny ve vodě a poté smíchány. Polymerace probíhala při pokojové teplotě a roztok nebyl míchán. Sklíčka byly přítomné v reakční směsi a po ukončení polymerace byly vyjmuty a opláchnuty HCl, aby se odstranila nechtěně přichycená PANI sraženina. Sklíčko bylo následně lehce opláchnuto acetonem a ponecháno uschnout na vzduchu.[12]

Disperze

Reakční složky jsou stejné, ovšem reakce probíhala v přítomnosti stabilizátoru – 2 hmot % polyvinylpyrrolidonu. Anilin hydrochlorid byl rozpuštěn ve vodném roztoku PVP(40 g.l^{-1}) místo v čisté vodě. Polymerace probíhala za pokojové teploty po přilítí vodného roztoku peroxydisíranu amonného. Směs byla promíchána a ponechána v klidu. Polymerace byla ukončena za několik minut.[12]

4.1 Úprava v plazmatu

Takto připravené vzorky byly poté podrobeny plazmatické úpravě. Byly použity celkem 3 plyny, dusík, argon a vzduch.

Přístroj: plazmatický reaktor FEMTO SRS 13,56 MHz.

Výkon reaktoru = 50 W

Průtok plynu = 25 sccm (standart cubic centimeters)

Poměr plynů = 1:1 (použitá kombinace dusík – argon, vzduch – argon)

Celkem bylo upraveno 12 sklíček, 6 s disperzí a 6 s emeraldinem, s různým časem úpravy a různými plyny tvořícími plazmu, viz tabulka:

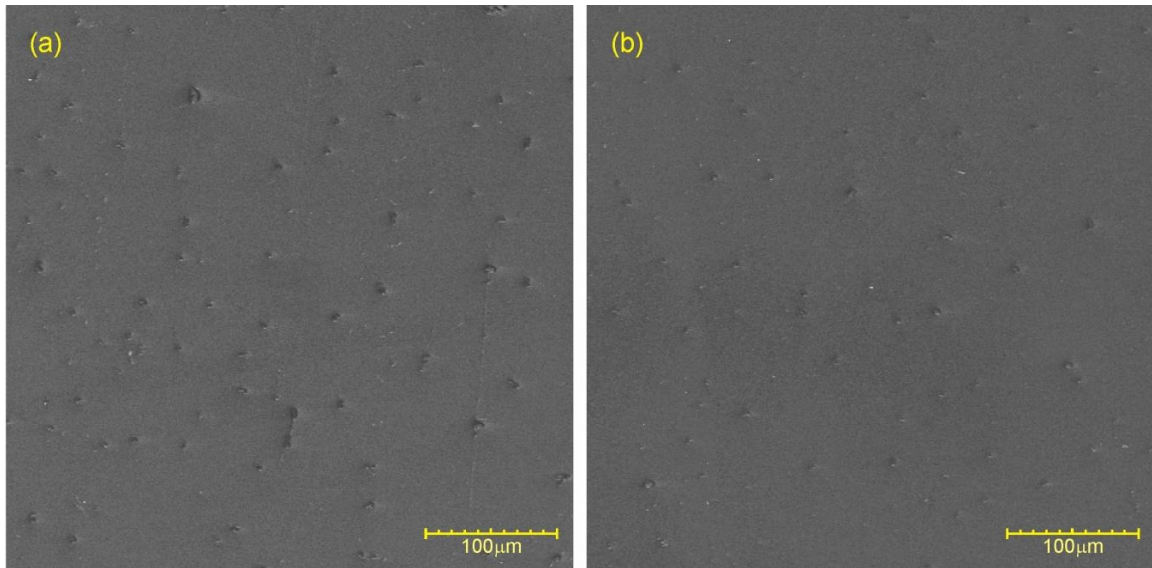
Tabulka 1- přehled vzorků

Typ vzorku	Kódové označení	Doba úpravy [s]	použité plyny
disperze	BN20	20	N ₂ + Argon
	BN30	30	N ₂ + Argon
	BN60	60	N ₂ + Argon
	BAir20	20	Vzduch + Argon
	BAir30	30	Vzduch + Argon
	BAir60	60	Vzduch + Argon
emeraldin	AN20	20	N ₂ + Argon
	AN30	30	N ₂ + Argon
	AN60	60	N ₂ + Argon
	AAir20	20	Vzduch + Argon
	AAir30	30	Vzduch + Argon
	AAir60	60	Vzduch + Argon

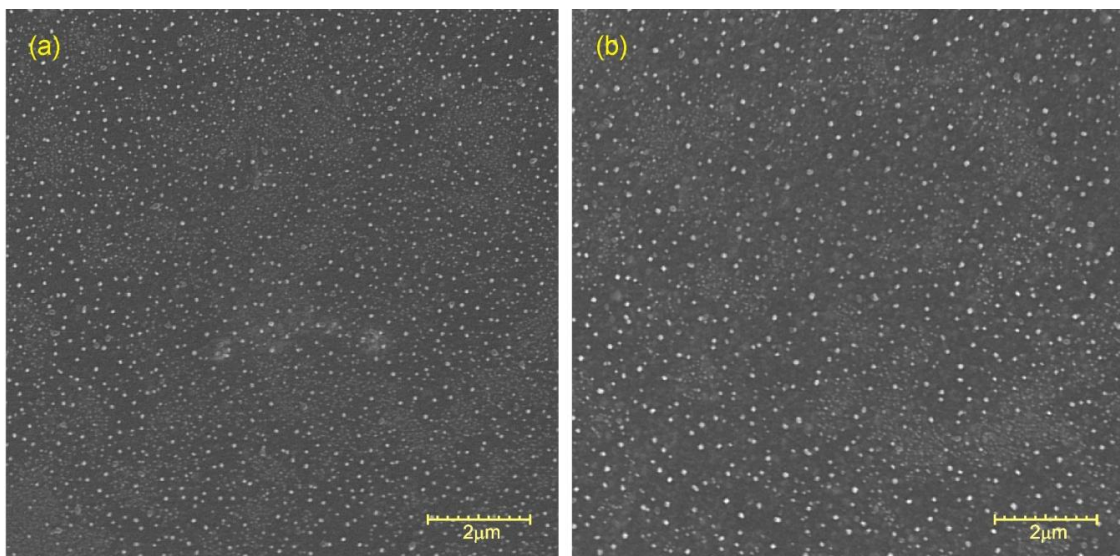
5 SEM

Přístroj: QUANTA 200 FEG urychlovací napětí 5 kV

5.1 Polyanilin - disperze



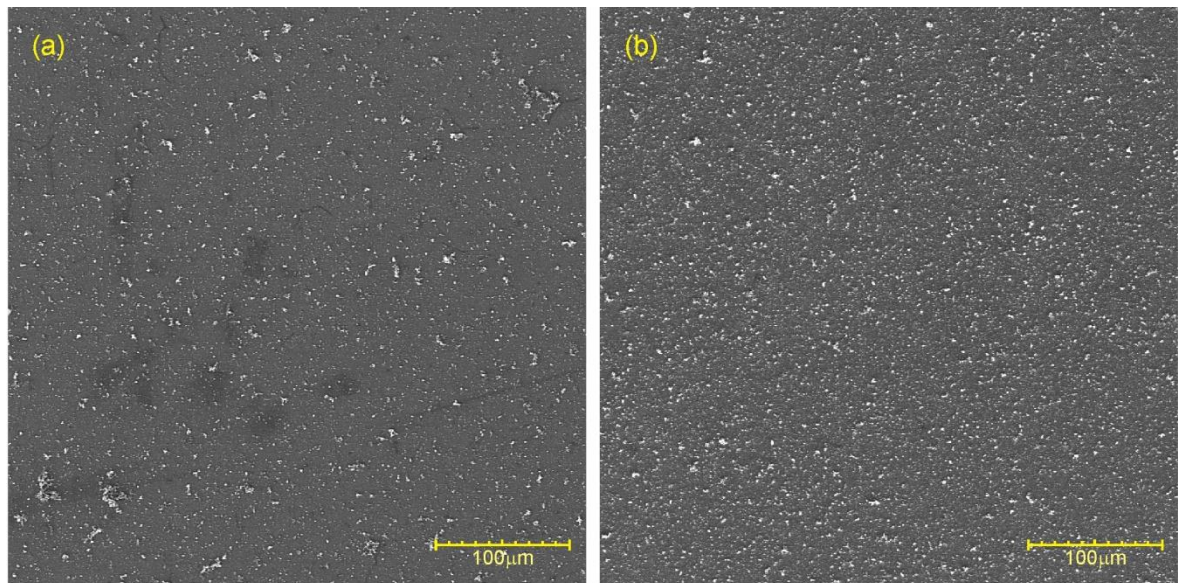
Obrázek 19 – (a) neupravovaná disperze, (b) vzorek BAir60



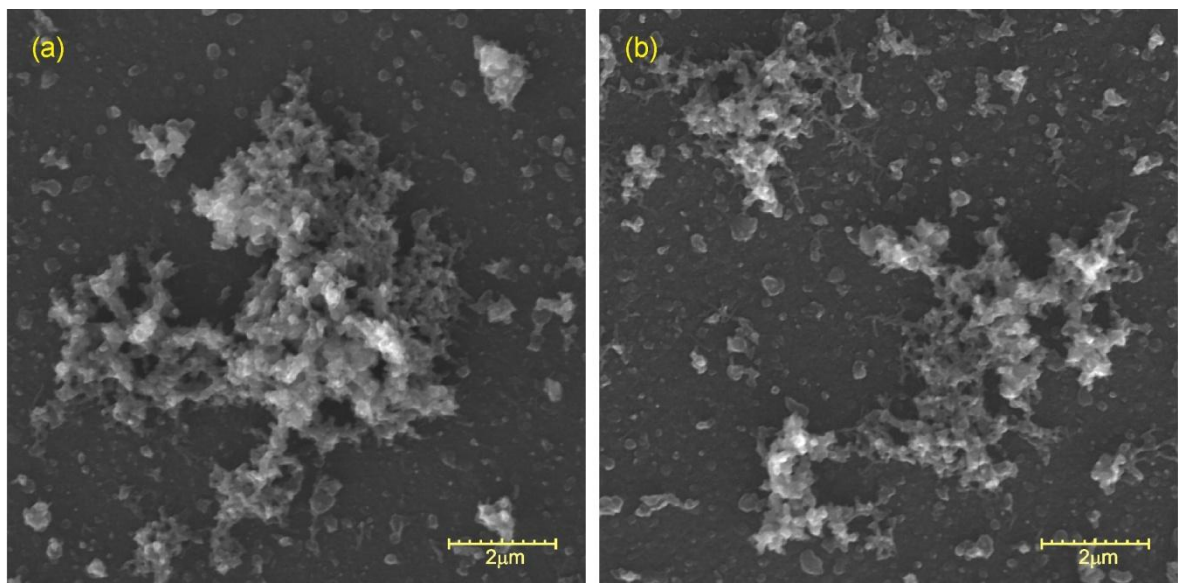
Obrázek 20 – (a) neupravovaná disperze, (b) vzorek BAir60, zvětšení 20kx

Z obrázků 19 a 20 nelze usoudit na nějakou výraznější změnu v morfologii povrchu vzorku, který byl vystaven účinkům plazmatu.

5.2 Emeraldin



Obrázek 21 – (a) neupravovaný emeraldin, (b) vzorek AAir60



Obrázek 22 – (a) neupravovaný emeraldin, (b) vzorek AAir60, zvětšení 20kx

Z obrázku 21 je patrné, že v plazmatu upravovaný vzorek se při rastrování povrchu více nabíjel, z čehož však nelze vyvodit, že by došlo ke změně morfologie.

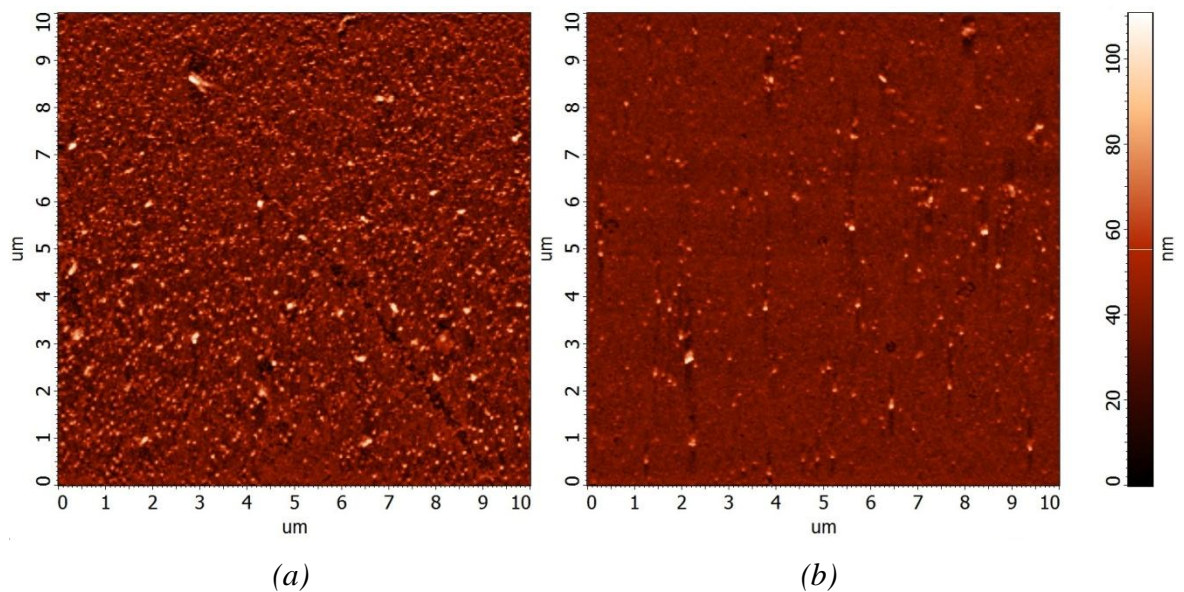
Na obrázku 22b se povrch zdá členitější, jakoby byl tvořen větším množstvím menších částic.

6 AFM

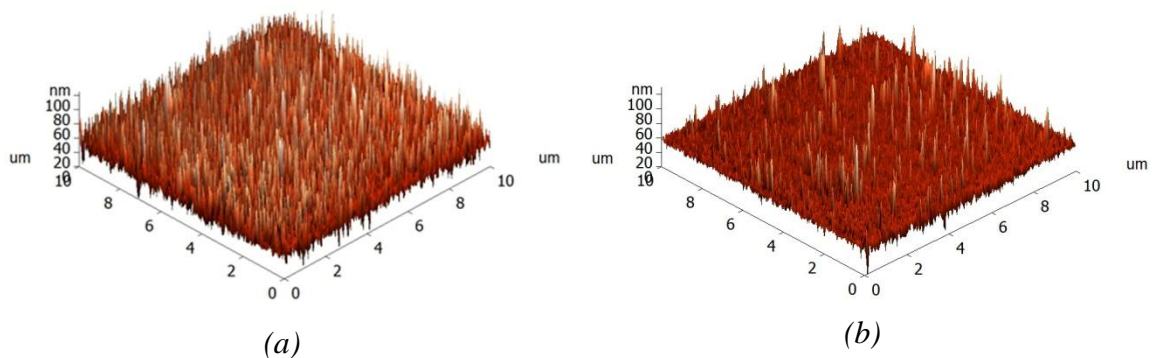
Přístroj: Mikroskop skenující sondou Ntegra P, NT-MDT

Snímaná plocha: 10x10 μm

6.1 Srovnání disperze



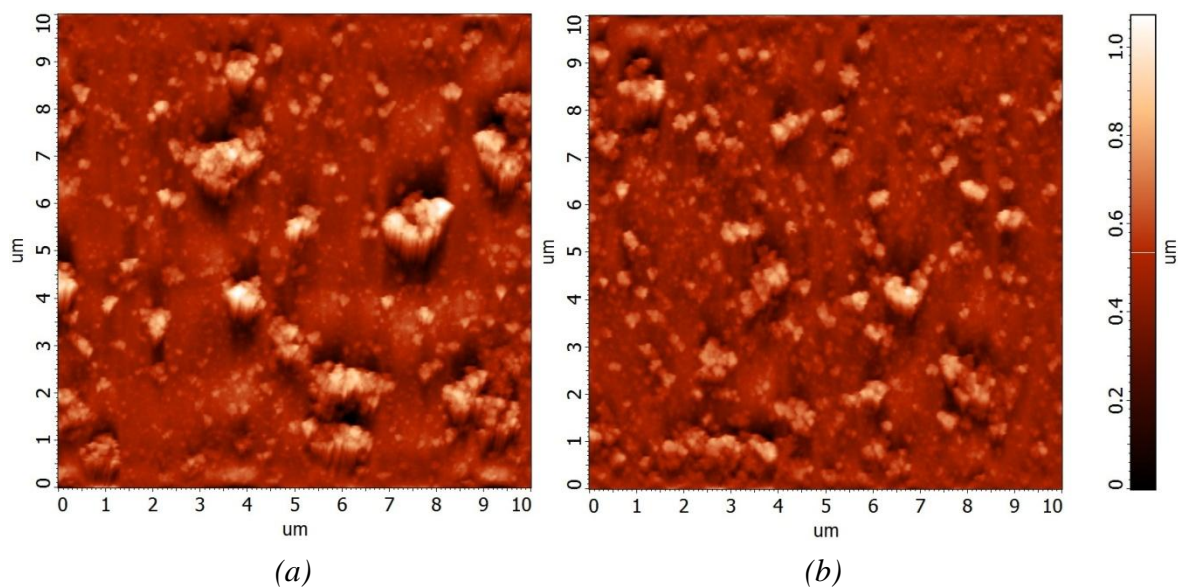
Obrázek 23 – (a) neupravená disperze; (b) vzorek BAir60



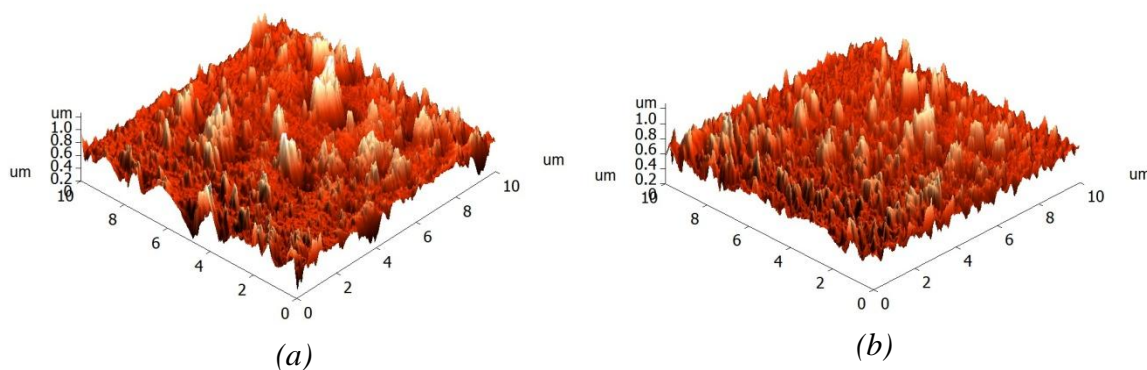
Obrázek 24 – (a) neupravená disperze; (b) vzorek BAir60

Ze snímků 23 a 24 jsou vidět rozdíly v morfologii, avšak nelze je jednoznačně přiřknout účinkům plazmatu, protože se nejedná o stejnou oblast rastrování před a po úpravě.

6.2 Srovnání emeraldinu



Obrázek 25 – (a) neupravený emeraldin; (b) vzorek AAir60



Obrázek 26 – (a) neupravený emeraldin; (b) vzorek AAir60

Podle obrázků 25 a 26 lze říci o změnách na emeraldinu totéž, co bylo řečeno výše o disperzním filmu.

7 MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU SMÁČENÍ

Použitá kamera: DINO lite plus Digital Microscope

Program k získání fotek: Dino Capture 2.0

Program k vyhodnocení kontaktního úhlu smáčení: FTA32

Objem kapky: 4 μ l

Nejprve byl změřen kontaktní úhel smáčení pro plazmaticky neupravené vzorky, viz tabulka:

Tabulka 2 – neplazmovaný PANI

<i>Typ PANI</i>	$\bar{\varphi}_{voda} [^\circ]$	<i>odchylka</i>	$\bar{\varphi}_{glyc} [^\circ]$	<i>odchylka</i>
Disperze	55,4	$\pm 0,4$	69,2	$\pm 0,6$
emeraldin	95,51	$\pm 0,06$	82,0	$\pm 0,3$

V druhém kroku byly změřeny kontaktní úhly smáčení pro veškeré plazmatem upravené vzorky.

Tabulka 3 – Disperze, měřeno vodou

<i>Vzorek</i>	$\bar{\varphi} [^\circ]$	<i>odchylka</i>	<i>Vzorek</i>	$\bar{\varphi} [^\circ]$	<i>odchylka</i>
BN20	40,9	$\pm 0,9$	BAir20	49,1	$\pm 0,9$
BN30	45,6	$\pm 0,5$	BAir30	43,8	$\pm 0,6$
BN60	40,5	$\pm 0,1$	BAir60	54,9	$\pm 0,8$

Tabulka 4 – Disperze, měřeno glycerolem

<i>Vzorek</i>	$\bar{\varphi} [^\circ]$	<i>odchylka</i>	<i>Vzorek</i>	$\bar{\varphi} [^\circ]$	<i>odchylka</i>
BN20	76,0	$\pm 0,2$	BAir20	70,2	$\pm 0,6$
BN30	74,4	$\pm 0,1$	BAir30	73,5	$\pm 0,3$
BN60	67,4	$\pm 0,8$	BAir60	77,7	$\pm 0,5$

Tabulka 5 – Emeraldin, měřeno vodou

<i>Vzorek</i>	$\bar{\varphi} [^\circ]$	<i>odchylka</i>	<i>Vzorek</i>	$\bar{\varphi} [^\circ]$	<i>odchylka</i>
AN20	45,4	$\pm 0,3$	AAir20	36,0	$\pm 0,5$
AN30	39,5	$\pm 0,3$	AAir30	39,4	$\pm 0,4$
AN60	83,1	$\pm 0,4$	AAir60	87,1	$\pm 0,1$

Tabulka 6 – Emeraldin, měřeno glycerolem

<i>Vzorek</i>	$\bar{\varphi}$ [°]	<i>odchylka</i>	<i>Vzorek</i>	$\bar{\varphi}$ [°]	<i>odchylka</i>
AN20	81,5	±0,5	AAir20	77,9	±0,2
AN30	66,1	±0,8	AAir30	82,5	±0,2
AN60	73,2	±0,3	AAir60	81,2	±0,5

Pozn. Značení vzorků viz tabulka 1.

ZÁVĚR

SEM

SEM neprokázalo žádné viditelné změny po úpravě plazmatem, co se týče morfologie polyanilinu. Byly prokázány určité změny na povrchu vzorku. SEM dále prokázalo shodu mezi teoreticky předpokládaným vzhledem vzorků a námi získanými fotkami z experimentálního měření.

AFM

Metoda AFM vykázala výsledky slučitelné s výsledky získanými SEM metodou. Struktura povrchu získaná metodou AFM souhlasí se strukturou získanou ze SEM. Obě měření lze tak prohlásit za správná.

Kontaktní úhel

Kontaktní úhel smáčení prokázal, že došlo ke změnám na povrchu vzorků po úpravě plazmatem. Vzhledem k měřením z AFM a SEM lze jednoznačně vyloučit vliv morfologie na kontaktní úhel, protože ta se nijak výrazně nezměnila. Pravděpodobně došlo k chemickým změnám na povrchu. K prokázání této hypotézy by bylo potřeba využít dalších metod (např. metodu XPS).

U emeraldinu došlo k prudkému snížení hodnoty úhlu za použití vody při nejmenším čase úpravy. Čím delší byla úprava, tím více se hodnota úhlu zvyšovala. Charakter této změny je shodný pro obě kombinace plynů.

U emeraldinu při použití glycerolu došlo k výrazným kolísáním úhlů.

U disperze měřené vodou došlo k výraznějšímu poklesu úhlu při použití kombinace plynů Argon + dusík.

U disperze měřené glycerolem došlo naopak k mírnému zvýšení hodnot úhlu oproti neupravenému vzorku.

Naměřené hodnoty kontaktních úhlů jsou statisticky významné. V některých případech se jedná o změny až o 20 stupňů. Podle literatury by při takové změně měla už hrát nějakou roli i morfologie povrchu a ne jen změna chemického složení. Proto tyto experimenty vyžadují ještě detailnější analýzu, protože AFM a SEM nebylo provedeno u všech vzorků.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] SHIRAKAWA H., LOUIS E. J., MacDIARMID A. G., CHIANG C. K., HEEGER A. J.: *J. Chme. Soc., Chem. Commun.* 1977, 578.

[2] PROKEŠ, J., STEJSKAL, J., OMASTKOVÁ, M.: *Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů*, *Chemické listy* 95, 2001, s. 484–492

[3] NOBELPRIZE.ORG. *The Nobel Prize in Chemistry 2000* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/

[4] PROKEŠ J., NEŠPŮREK S., STEJSKAL, J.: *Vodivé polymery*, *Vesmír* 80, 35 (2001).

[5] STEJSKAL, Jaroslav: *Polyanilin – Vodivý polymer* [online]. [cit. 2012-05-19].

Dostupné z WWW:

<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>

[6] STEJSKAL, Jaroslav a Irina SAPURINA. *Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2005, roč. 77, č. 5, s. 815-826 [cit. 2012-05-19]. ISSN 0033-4545. DOI: 10.1351/pac200577050815. Dostupné z WWW: <http://iupac.org/publications/pac/77/5/0815/>

[7] STEJSKAL, Jaroslav, Irina SAPURINA a Miroslava TRCHOVÁ. *Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation*. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, roč. 35, č. 12, s. 1420-1481 [cit. 2012-05-19]. ISSN 00796700. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006. Dostupné z WWW:

[8] STEJSKAL, Jaroslav a Irina SAPURINA. *On the origin of colloidal particles in the dispersion polymerization of aniline*. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, č. 274, s. 489-495 [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://144.206.159.178/ft/2957/566468/13449060.pdf>

[9] ANGELOPOULOS, M.: *Conducting polymers in microelectronics*, *IBM J. RES. & DEV.* VOL. 45 NO. 1 JANUARY 2001, s. 57-75

[10] STRONG, A. B. a B. M. LUNT. *Conductive Polymers: Why they were worth the Nobel prize* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://strong.groups.et.byu.net/pages/articles/articles/polymers.pdf>

[11] STEJSKAL, Jaroslav, Olga E BOGOMOLOVA, Natalia V BLINOVA, Miroslava TRCHOVÁ, Ivana ŠEDĚNKOVÁ, Jan PROKEŠ a Irina SAPURINA. *Mixed electron and proton conductivity of polyaniline films in aqueous solutions of acids: beyond the 1000 S.cm⁻¹ limit*. Polymer International [online]. 2009, roč. 58, č. 8, s. 872-879

[cit. 2012-05-19]. ISSN 09598103. DOI: 10.1002/pi.2605. Dostupné z WWW:

<http://doi.wiley.com/10.1002/pi.2605>

[12] ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. LIMPOUCH, J.: *Úvod do fyziky plazmatu* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://kfe.fjfi.cvut.cz/~limpouch/plazma/uvn2.pdf>

[13] THAYER AND SMITH. *The NAS New Testament Greek Lexicon* [online]. 1999. vyd. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://www.biblestudytools.com/lexicons/greek/nas/plasma.html>

[14] LIBRA, Martin a Zdeněk KLUIBER. *Plazma je všude kolem nás* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z: <http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=5>

[15] MASARYKOVA UNIVERZITA. *4. Plazmochemické reakce*. Dostupné z WWW:

http://is.muni.cz/th/77987/prif_m/plasmochemie.pdf

[16] CULLEN, J.D. *Draft material for Fundamentals of Plasma Physics book* [online]. 2006-06-22 [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://homepages.cae.wisc.edu/~callen/book.html>

[17] ALDEBARAN.CZ [online]. SRAZKY.GIF [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://www.aldebaran.cz/astrofyzika/plazma/basics/srazky.gif>

[18] VLACHOVÁ, Magda. *Plazma: Fyzika v pozadí* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=4d6f6c656b756c6f76e12066797a696b61h&key=616

[19] HOROVÁ, Zuzana. *Demonstrace základních vlastností šíření vln na datech umělých družic*. Praha, 2007. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce RNDr. Ondřej Santolík, Dr. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://www.scribd.com/doc/55611461/40/Ionizovan%C3%BD-plyn>.

[20] HUDEČEK, O. a T. SEDLÁČEK. UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ. *Povrchové úpravy plastových výrobků plazmou* [online]. [cit. 2012-05-18]. Dostupné z WWW:

<http://www.plastr.cz/files/new35/144->

[Povrchove_upravy_plastovych_vyrobku_plazmou.pdf](#)

[21] CHU, P.K., J.Y. CHEN, WANG a H HUANG. *Plasma-surface modification of bio-materials*. *Materials science and engineering* [online]. 2002, č. 36, s. 63 [cit. 2012-05-19].

[22] OXFORD INSTRUMENTS. *Plasma etch* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://www.oxford-instruments.com/products/etching-deposition-growth/processes-techniques/plasma-etch/Pages/plasma-etch.aspx>

[23] DIENER ELECTRONICS. *Glossary of terms: Etching Mask* [online].

[cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://www.plasma.de/en/glossary/glossary-entry-435.html>

[24] DIENER ELECTRONICS [online]. *Plazmová technika* [cit. 2012-05-19]. Dostupný z WWW:

<http://www.plasma.de/cz/plasmatechnique/etching.html>

[25] CHEMPOINT. *Plazmová polymerace* [online]. 2011-06-24 [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://www.chempoint.cz/plazmova-polymerizace>

[26] VARJU, Josef. *Plazma: Aplikace* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=5>

[27] NANOSCIENCE.COM, *Atomic Force Microscopy*, [online]. [cit. 2012-05-08]. Dostupný z WWW: <http://www.nanoscience.com/education/afm.html>

[28] WIKIMEDIA.ORG, AFM.PNG [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupný z WWW:

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e6/AFM.PNG>

[29] WILSON, R. A. a H.A. BULLEN. *Introduction to Scanning Probe Microscopy: Basic Theory*. [online]. s. 8 [cit. 2012-05-18]. Dostupný z WWW:

http://asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen/SPMModule_BasicTheoryAFM.pdf

[30] WIKIMEDIA.ORG, AFM_MODES_12-10.PNG [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupný z WWW:

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/44/Afm_modes_12-10.png

[31] SWAPP, Susan. *Scanning Electron Microscopy*. [online]. [cit. 2012-05-18]. Dostupné z WWW: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.htm

[32] FYZIKÁLNÍ ÚSTAV AKADEMIE VĚD ČR. JÄGER, A., GÄRTNEROVÁ, V.: *Elektronový mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura*. EM2.PNG [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupný z WWW:

<http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>

[33] UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI. OTYEPKOVÁ E., OTYEPKA, M.: *XPS/UPS, Auger* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/8_XPS_UPS_Auger.pdf

[34] IOWA STATE UNIVERSITY. *Scanning Electron Microscopy*. [online]. [cit. 2012-05-18]. Dostupné z WWW: <http://www-archive.mse.iastate.edu/microscopy/second2.html>

[35] ÚSTAV PETROLOGIE A STRUKTURNÍ GEOLOGIE PŘÍRODOVĚDECKÉ FAKULTY UNIVERZITY KARLOVY V PRAZE. *Elektronový mikroskop* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z:

<http://www.natur.cuni.cz/geologie/petrologie/vybaveni/mikroskop/elektronovy-mikroskop>

[36] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ. *Elektronová mikroskopie* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

http://www.vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf

[37] UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI. *Jiné metody studia povrchů látek: Elektronová mikroskopie* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

<http://atmilab.upol.cz/vys/JineMet.html>

[38] IOWA STATE UNIVERSITY. *Scanning Electron Microscopy*. [online]. [cit. 2012-05-18]. Dostupné z WWW:

<http://www-archive.mse.iastate.edu/microscopy/backscat2.html>

[39] IOWA STATE UNIVERSITY. *Scanning Electron Microscopy*. [online]. [cit. 2012-05-18]. Dostupné z WWW: <http://www-archive.mse.iastate.edu/microscopy/home.html>

[40] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ. *Měření úhlu smáčení* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z WWW:

http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html

[41] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ. BARTOVSKÁ, L., ŠÍŠKOVÁ, M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii – výkladový slovník*. [online]. UHEL_SMACENI.3.JPG [cit. 2012-05-18]. Dostupné z WWW:

http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm

Seznam použitých symbolů a zkratek

h	Debyova stínící délka [m]
ϵ_0	Permitivita vakua [$F \cdot m^{-1}$]
k	Boltzmanova konstanta [$J \cdot K^{-1}$]
m_e	Hmotnost elektronu [kg]
C	Konstanta [m^{-3}]
n	Koncentrace nabitých částic [m^{-3}]
n_e	Koncentrace elektronů [m^{-3}]
T_+	Teplota iontů [K]
T_-	Teplota elektronů [K]
σ	Elektrická vodivost [S]
T	Termodynamická teplota [K]
ω_P	Frekvence plazmatu [Hz]
U_i	Ionizační potenciál [eV]

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Strukturní vzorec polyanilinové báze [5]</i>	12
<i>Obr 2 – Model tvorby tenkých filmů [7]</i>	14
<i>Obrázek 3 – Průběh růstu PANI filmů [6]</i>	15
<i>Obrázek 4 – Průběh vzniku a růstu koloidní částice [6]</i>	15
<i>Obrázek 5: Různé morfologie PANI. (a) oligomery, (b) nanotrubičky. [7]</i>	16
<i>Obrázek 6 - Trimer [7]</i>	17
<i>Obrázek 7 – Model granule [7]</i>	18
<i>Obrázek 8 – Snímek granulí pořízený elektronovým mikroskopem [7]</i>	18
<i>Obrázek 9 – Model nanovláknů [7]</i>	19
<i>Obrázek 10 – Nanovláknů [7]</i>	19
<i>Obrázek 11 – Model nanotrubičky [7]</i>	20
<i>Obrázek 12 – Snímek mikrosfér pořízený elektronovým mikroskopem [7]</i>	20
<i>Obrázek 13 – Schéma průběhu srážek. (a) pohyb a srážky neutrální částice, (b) ionizované částice [17]</i>	24
<i>Obrázek 14 – Schéma nabourávání povrchu s užitím „masky“ [24]</i>	27
<i>Obrázek 15 – schéma AFM [28]</i>	28
<i>Obrázek 16 – Tři režimy měření. „a“ značí kontaktní režim, „b“ je bezkontaktní režim a „c“ je pokleповý režim [30]</i>	29
<i>Obrázek 17 – Interakce elektronového svazku se vzorkem [32]</i>	29
<i>Obrázek 18 – úhel smáčení [41]</i>	31
<i>Obrázek 19 – (a) neupravovaná disperze, (b) vzorek BAir60</i>	35
<i>Obrázek 20 – (a) neupravovaná disperze, (b) vzorek BAir60, zvětšení 20kx</i>	35
<i>Obrázek 21 – (a) neupravovaný emeraldin, (b) vzorek AAir60</i>	36
<i>Obrázek 22 – (a) neupravovaný emeraldin, (b) vzorek AAir60, zvětšení 20kx</i>	36
<i>Obrázek 23 – (a) neupravená disperze; (b) vzorek BAir60</i>	37
<i>Obrázek 24 – (a) neupravená disperze; (b) vzorek BAir60</i>	37
<i>Obrázek 25 – (a) neupravený emeraldin; (b) vzorek AAir60</i>	38
<i>Obrázek 26 – (a) neupravený emeraldin; (b) vzorek AAir60</i>	38

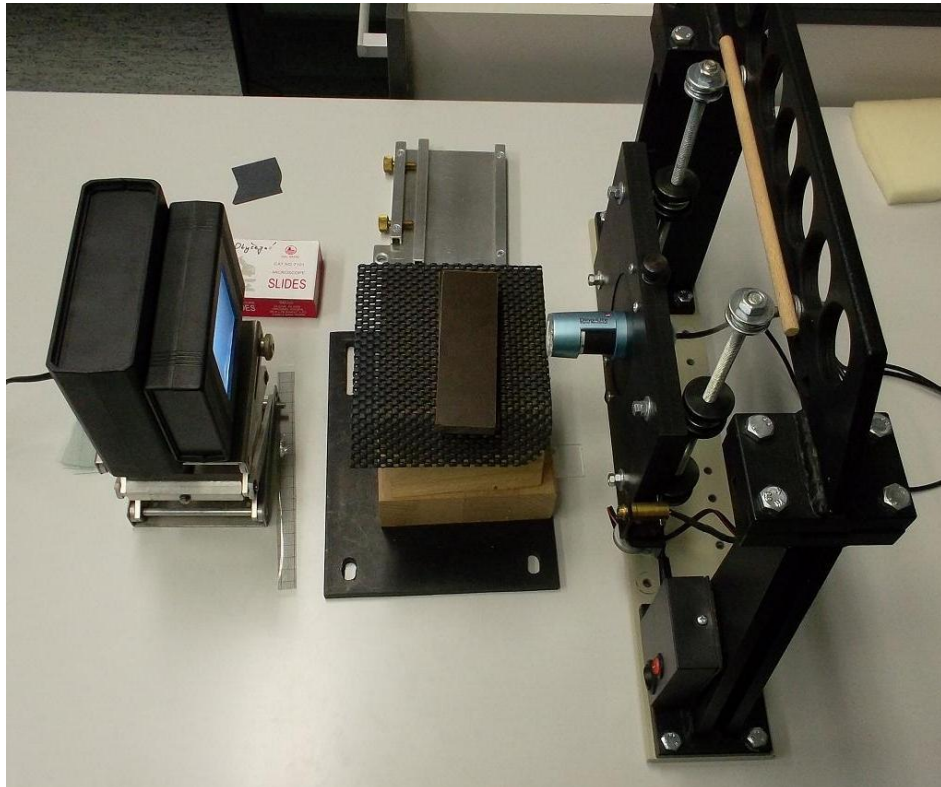
SEZNAM TABULEK

Tabulka 1- přehled vzorků.....	34
Tabulka 2 – neplazmovaný PANI.....	39
Tabulka 3 – Disperze, měřeno vodou.....	39
Tabulka 4 – Disperze, měřeno glycerolem.....	39
Tabulka 5 – Emeraldin, měřeno vodou	39
Tabulka 6 – Emeraldin, měřeno glycerolem	40

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: Použité přístroje.....	51
-----------------------------------	----

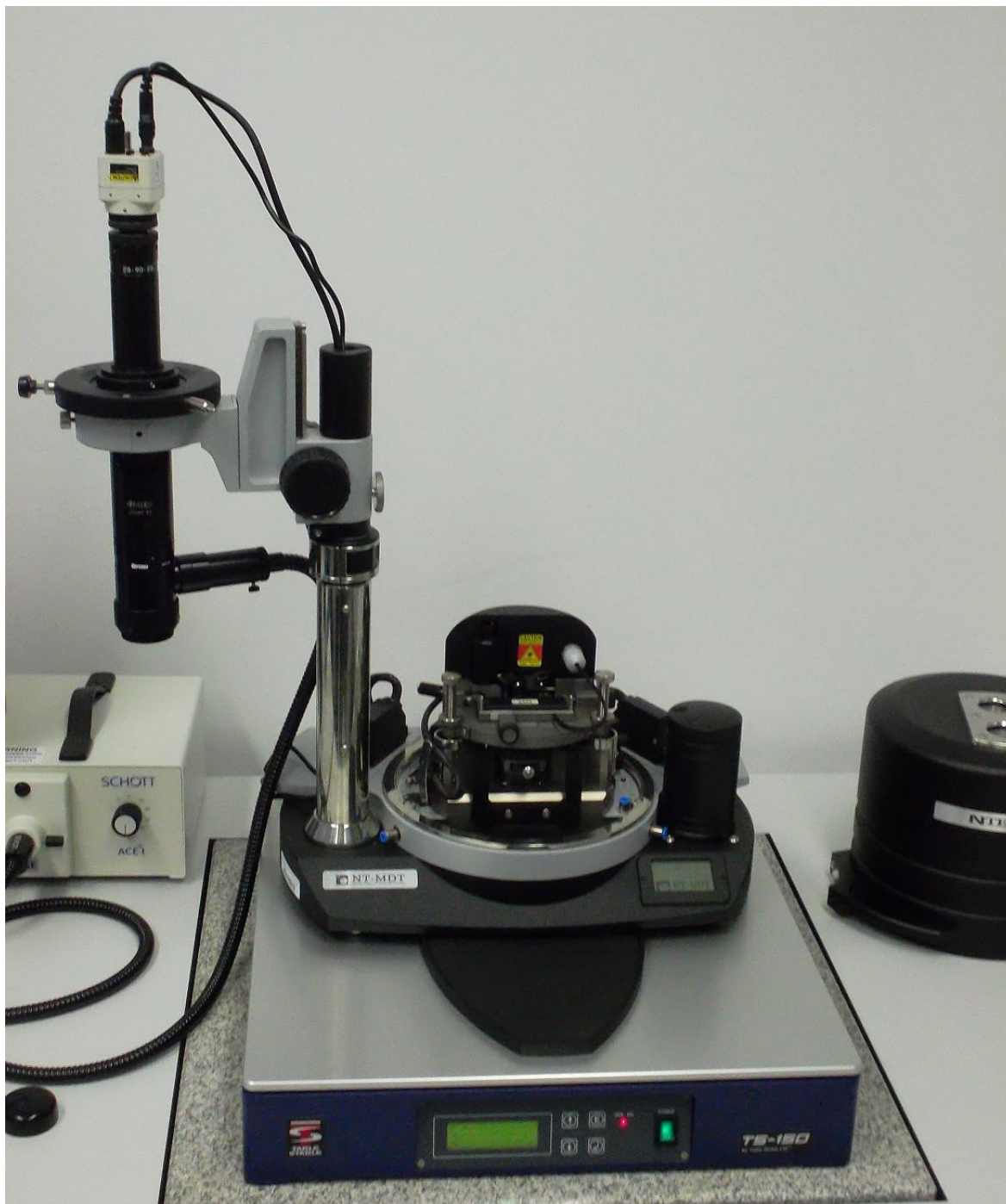
PŘÍLOHA I: POUŽITÉ PŘÍSTROJE



1 – Souprava pro měření kontaktního úhlu smáčení



2 – Plazmareaktor Femto



3 – Mikroskop atomárních sil