

Charakterizace povrchového náboje syntetických polymerních materiálů

Bc. Aleš Otáhal

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Aleš Otáhal**
Osobní číslo: **T13382**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Charakterizace povrchového náboje syntetických
polymerních materiálů**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte rešerši na zadané téma.
2. Studujte povrchový náboj syntetických polymerních materiálů.
3. Připravte pro charakterizaci vzorky o různých povrchových úpravách.
4. Porovnejte výsledky s dalšími metodami charakterizace povrchů.
5. Citujte použitou literaturu.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Mozetič M., Ostrikov K., Ruzic D.N., Curreli D., Cvelbar U., Vesel A., Primc G., Leisch M., Jousten K., Malyshev O.B., Hendricks J.H. Kóvér L., Tagliaferro A., Conde O., Silvestre J.A., Giapintzakis J., Buljan M., Radic N., Drazic G., Bernstorff S., Biederman H., Kylián O., Hanuš J., Milošević S., Galtayries A., Dietrich P., Unger W., Lehocký M., Sedlařík V., Stana-Kleinschek K., Drmota-Petrič A., Pireaux J.J., Rogers J.W., Anderle M.: Recent Advances in Vacuum Sciences and Applications, Journal of Physics D: Applied Physics, 47 (2014) 153001 (23pp).
2. Adamczyk Z., Warszynska-Szyk L., Zembala M. and Lehocký M.: In Situ Studies of Particle Deposition on Non-transparent Substrates, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 235 (2004) 65-72.
3. Adamczyk Z.: Particles at Interfaces: Interactions, Deposition, Structure, 2011, Academic Press, ISBN: 978-0-12-370541-9.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.

Institut zdravotnických studií

Datum zadání diplomové práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu 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, považuji 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, 28.4.2015


.....

²¹ 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 nevdělečně 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.

²² 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, užíje-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).

²³ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

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

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

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

ABSTRAKT

Povrchová charakterizace pomocí elektrokinetického potenciálu je novou metodou analýzy povrchů. Mezi hlavní výhody této metody řadíme především její rychlost měření a vynikající opakovatelnost výsledků. Tato metoda je vhodná pro charakterizaci syntetických polymerních materiálů. Jako reprezentativní vzorek pro měření byla použita PET fólie, kdy výsledky naměřených hodnot byly porovnány s jinými metodami jako měření kontaktních úhlů smáčení s výpočtem povrchové energie, rastrovací elektronové mikroskopie a rentgenové fotoelektronové spektroskopie.

Klíčová slova: elektrokinetický potenciál, povrchová úprava, plazmová modifikace, charakterizace povrchu

ABSTRACT

Sample characterization by streaming potential measurement is a novel method for surface analysis. The main advantage of that method is given by fast measurement with excellent reproducibility of results. This method is available for evaluation of surface modified materials based on synthetic polymer materials. PET foil was taken as the representative sample for measurement when the results were correlated to the other methods such as contact angle measurement with surface energy evaluation, scanning electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy.

Keywords: electrokinetic potential, surface treatment, plasma modification, surface characterization

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Mariánovi Lehockému, Ph.D. za užitečné rady při psaní této práce, také za odborné vedení v laboratořích, a za jeho trpělivost během naší spolupráce.

Hodně velké poděkování patří také mé rodině a mým blízkým za podporu a pomoc během celého studia, za poskytnutí finanční podpory a za vytváření příjemného zázemí. Bez těchto aspektů by to jinak nešlo.

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

Ve Zlíně, 28. dubna 2015.

.....

Aleš Otáhal

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERY – OBECNÉ ROZDĚLENÍ	12
1.1.1 Obecné rozdělení polymerů	12
1.1.1.1 Amorfní polymery	13
1.1.1.2 Semi-krystalické polymery	13
1.1.1.3 Přírodní polymery	13
1.1.1.4 Syntetické polymery	14
2 CHARAKTERIZACE POVRCHU	15
2.1 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ	15
2.2 ROZHRANÍ PEVNÁ FÁZE – KAPALINA - PLYN	16
2.2.1 Kontaktní úhel	16
2.2.1.1 Hystereze kontaktního úhlu	19
2.3 POVRCHOVÁ ENERGIE	20
2.3.1 Příklad stanovení povrchové energie pevných látek	20
2.3.2 Polární a nepolární složka povrchové energie	21
3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI KOLOIDNÍCH SOUSTAV – POVRCHOVÝ NÁBOJ	22
3.1 KOLOIDNÍ SOUSTAVA	22
3.1.1 Dělení koloidních soustav	22
3.2 ELEKTRICKÁ DVOJVRSTVA	23
3.3 ROVINA SKLUZU - POTENCIÁL ZETA	24
3.4 ELEKTROKINETICKÉ JEVY	26
3.4.1 Elektroosmóza	27
3.4.2 Elektroforéza	28
3.4.3 Proudový potenciál	29
3.4.4 Sedimentační potenciál	30
4 ELEKTROKINETICKÉ SÍLY PŮSOBÍCÍ U BIO – MAKROMOLEKULÁRNÍCH A MAKROMOLEKULÁRNÍCH SYSTÉMŮ	32
4.1 CHARAKTERISTIKA KOLOIDNÍCH SYSTÉMŮ	32
4.2 TEORIE DLVO – SÍLY DLVO	33
4.2.1 DLVO teorie	33
4.2.2 Síly DLVO	34
4.2.2.1 van der Waalovy síly	34
4.2.2.2 Elektrostatické síly	37
4.2.3 Síly „non-DLVO“	39
4.2.3.1 Bornovo odpuzování	39
4.2.3.2 Iontové můstky	40
4.2.3.3 Polymerní můstky	41
4.2.3.4 Stérické interakce	41
4.2.3.5 Hydrofobní interakce	42
4.2.3.6 Hydratační efekt	42

5	APLIKACE ELEKTROKINETICKÝCH JEVŮ	44
II	PRAKTICKÁ ČÁST	47
6	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	48
7	POUŽITÝ MATERIÁL.....	49
8	POUŽITÉ METODY	50
8.1	PLAZMOCHEMICKÉ REAKTORY PRO NÍZKOTEPLTNÍ PLAZMA	50
8.1.1	Postup měření - příprava a následná úprava vzorků	52
8.2	MĚŘENÍ POMOCÍ SYSTÉMU NA HODNOCENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE (SURFACE ENERGY EVALUTION SYSTEM „SEE SYSTÉM“).....	52
8.2.1	Postup měření.....	53
8.3	SURPASS - ELEKTROKINETICKÝ POVRCHOVÝ ANALYZÁTOR	53
8.3.1	Postup měření.....	55
8.4	SEM – RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	56
8.4.1	Postup měření.....	57
8.5	XPS – RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE	58
8.5.1	Postup měření.....	59
9	VÝSLEDKY A DISKUZE	60
9.1	MĚŘENÍ KONTAKTNÍCH ÚHLŮ.....	60
9.2	VYHODNOCENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ	65
9.3	SURPASS – ELEKTROKINETICKÝ POVRCHOVÝ ANALYZÁTOR.....	67
9.4	SEM – RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	70
9.5	XPS – RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE	72
	ZÁVĚR	74
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	76
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	82
	SEZNAM OBRÁZKŮ	88
	SEZNAM TABULEK.....	89

ÚVOD

Nárok na kvalitu a praktickou aplikovatelnost syntetických polymerů neustále vzrůstá, což vede k stále sofistikovanějším způsobům jejich povrchové úpravy. Cílem těchto povrchových úprav je zejména zachovat vhodné, především mechanické, vlastnosti zvolených syntetických polymerních materiálů a zušlechtní vlastností povrchové struktury. Úprava syntetických polymerních materiálů se jeví jako nejúčinnější nástroj pro tyto aplikace. Tato metoda konkuruje jiným možnostem povrchových úprav syntetických polymerních materiálů především z hlediska rychlosti, efektivity a environmentální šetrnosti.

Velká většina syntetických polymerních materiálů již za tímto účelem byla zkoumána. Z literatury však vyplývá, že elektrokinetické vlastnosti takto upravených materiálů zůstávají na okraji pozornosti. Z těchto důvodů byly v této práci zejména zkoumány. Pro úspěšnou charakterizaci syntetických polymerních materiálů na bázi PET je třeba popsat celou kinetiku plazmové úpravy v čase a tyto výsledky vzájemně porovnat s ostatními metodami. Měření elektrokinetických vlastností sebou přináší velmi výrazný posun v přesnosti měření, které již není závislé na pozorovateli, jako například měření kontaktních úhlů smáčení.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY – OBECNÉ ROZDĚLENÍ

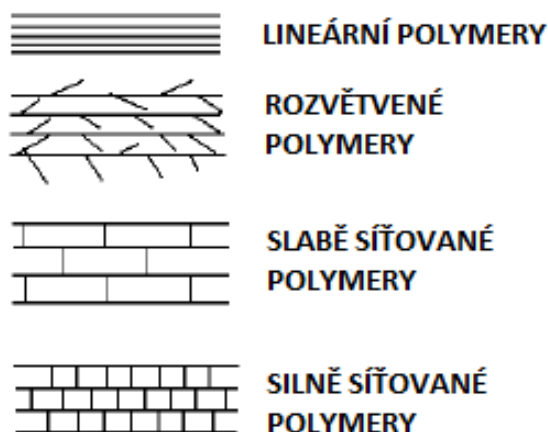
Polymery jsou látky, tvořené makromolekulami, pro které je charakteristické mnohonásobné opakování jednoho nebo více druhů atomů nebo skupin atomů (merů) navzájem spojených ve velkém počtu.

poly = mnoho; meros = část; monos = jediný; oligo = několik

Mery jsou pozůstatky ze spojujících se výchozích molekul – monomerů. Látka tvořená pouze několika konstitučními jednotkami (mery) se nazývá *oligomer* a velké množství opakujících se konstitučních jednotek se označuje jako *polymer* [1].

1.1.1 Obecné rozdělení polymerů

Polymery lze obecně rozdělit podle mnoha charakteristik, jako např. podle nadmolekulární struktury (amorfní, semikrystalický), struktury řetězce (lineární, větvený, síťovaný – viz. Obrázek 1), chemické povahy (polyestery, polyamidy, aj.), původu (přírodní, syntetický) a našla by se i celá řada jiných kritérií pro rozdělení.



Obrázek 1 - Tvary makromolekul

1.1.1.1 Amorfní polymery

Řetězce jsou ve zcela nahodilých konformacích, které se z energetických důvodů svinuly do tvaru statistických klubek. Nejsou schopny se vzájemně pravidelně ukládat v prostoru a tedy ani vytvářet určitou pravidelnou strukturu.

1.1.1.2 Semi-krystalické polymery

Řetězce jsou schopny pravidelného ukládání v prostoru a také dále vytváření struktury podobné nízkomolekulárním krystalickým látkám. U semi-krystalických polymerů vždy nacházíme fázi krystalickou a fázi amorfní, které jsou navzájem různě rozloženy. Pokud je krystalický podíl nízký, vytvářejí se shluky částí řetězců rovnoběžně orientované, které tzv. „plavou“ v amorfní fázi. Při vyšším nebo vysokém obsahu krystalické fáze pozorujeme vznik krystalických, plošných útvarů, nazývané lamely [2].

Jedno z nejzákladnějších rozdělení polymerů je na **přírodní a syntetické**. Syntetické se dále dělí na elastomery, termoplasty a reaktoplasty.

1.1.1.3 Přírodní polymery

Jsou výchozími látkami pro výrobu biodegradabilních výrobků. Mezi přírodní polymery se řadí látky polymerního charakteru vyskytující se v přírodě v živých organismech. Narozdíl od syntetických polymerů mají přírodní polymery jasně definovanou délku molekuly, vyznačují se pravidelnou stavbou z několika přesně definovaných základních jednotek a také mají definované prostorové uspořádání [3].

Existují čtyři hlavní typy [4]:

- polysacharidy (amylóza, celulóza, škrob)
- kaučuky (světlá krepa, suchý kaučuk, uzený kaučuk)
- polynukleotidy (kyselina ribonukleová a deoxyribonukleová)
- bílkoviny (kasein, keratin, kolagen, myosin)

1.1.1.4 Syntetické polymery

Polymery označované jako syntetické se v přírodě nevyskytují, ale vznikají činností člověka. Vyrábějí se chemickou syntézou a jejich výhodou je širší spektrum uplatnění. Oproti přírodním polymerům se mohou jejich vlastnosti modifikovat tak, aby vyhovovaly požadavkům dané aplikace. Ke zpracování a výrobě je možné využít poměrně velkého množství technologií [4].

Dělíme je na [5]:

- *termoplasty*: tepelným působením měknou a lze je opakovaně roztavit a ochlazením převést zpět do tuhého stavu; např.: PMMA, PET, PEEK, PEOX, PVC, PE, PP, PS, PTFE
- *reaktoplasty*: tepelným působením nevratně přecházejí do nerozpustného a netavitelného stavu, dříve označovány jako termosety; např.: fenoplasty, aminoplasty, PUR, pryskyřice
- *elastomery (kaučuky)*: polymery, rychle obnovující původní tvar a rozměry, které měly před deformací malým napětím; např.: BR, EPM, SBR, CR, IR, NBR.

Z hlediska polymerních biomateriálů, čili polymerů využívaných v medicíně v přímém kontaktu s živým organismem, se často můžeme setkat s dělením na tzv. resorbovatelné (např. polysacharidy, PLA, PDO) a neresorbovatelné (např. PMMA, PEEK, PUR).

2 CHARAKTERIZACE POVRCHU

2.1 Povrchové napětí

Povrchové napětí je definováno jako síla ležící v rovině tečny k povrchu kapalné fáze v místě jejího působení současně působící kolmo na délku myšleného řezu povrchem, vztáhnutá na tuto délku. Je označováno symbolem γ a jeho jednotkou je $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$.

Povrchové napětí je důsledkem existence vnitřního tlaku, vtahujícího molekuly do kapalné fáze. Při působení vnitřního tlaku jsou molekuly rozmístěny na hladině kapaliny, která je vtahována dovnitř a za daných podmínek se povrch snaží zmenšit na minimum. Tento tlak je způsoben tím, že molekuly jsou uvnitř kapalné fáze obklopeny symetrickým silovým polem a na povrchu fáze je nesymetrické silové pole. Povrchové napětí způsobuje to, že se kapalina na pevné podložce nerozteče, ale vytvoří kapky s co nejmenším povrchem, snaží se tedy zaujmout energeticky nejméně náročný tvar. Každá kapalina je nucená zmenšit povrch a proto se kapka snaží zaujmout kulový tvar, který má při stejném objemu nejmenší povrch a tedy i nejnižší hodnotu volné povrchové energie. Povrchové napětí i vnitřní tlak jsou tím vyšší, čím jsou silnější mezimolekulové interakce. Platí také, že s přibývajícím polaritou látky roste vnitřní tlak.

Práce potřebná k vytvoření jednotkové plochy povrchu vratnou izotermickou cestou se rovná Gibbsově energii, která připadá na jednotkovou plochu fázového rozhraní za konstantní teploty a tlaku. Je označována stejným symbolem jako povrchové napětí (γ) a její jednotkou je $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$. Povrchové napětí a povrchová (Gibbsova) energie se shodují pouze v případě jednosložkové kapaliny. Povrchové napětí se může měřit přímo a vyjádřit v jednotkách práce nebo energie na jednotku plochy (erg/cm^2), které je následně zjednodušeno na dyn/cm^2 ($\text{erg}/\text{cm}^2 = \text{dyn}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2 = \text{dyn}/\text{cm}$). Chemická definice povrchů uvažuje relativní příspěvky každé složky do povrchového napětí. Polární komponenta je složena z různých polárních molekulových interakcí zahrnujících vodíkové vazby, dipólovou energii a indukční energii, zatímco disperzní komponenta sestává z Londonových disperzních přitažlivých interakcí [6, 7, 8].

2.2 Rozhraní pevná fáze – kapalina - plyn

Pokud dojde ke styku kapaliny a povrchu pevné látky za přítomnosti plynné fáze, začnou se uplatňovat tři různé typy mezifázových energií.

Jedná-li se o mezifázovou energii kapaliny a pevné látky, pak se tato povrchová energie označuje γ_{ls} .

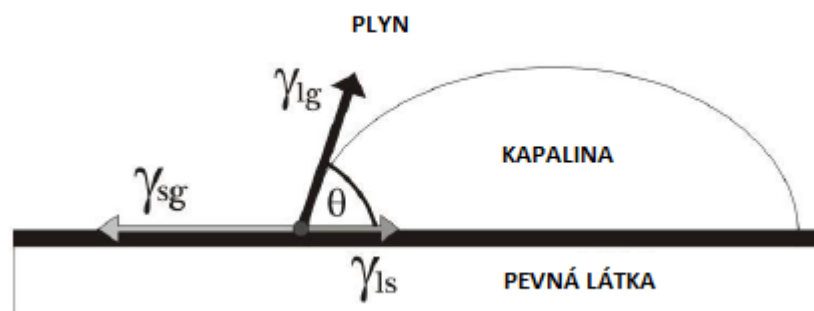
Pro rozhraní pevné a plynné fáze se jedná o povrchovou energii označovanou symbolem γ_{sg} .

Třetím typem energie je povrchové napětí kapaliny a jedná se o mezifázovou energii kapalina-plyn označovanou jako γ_{lg} .

Podle velikosti jednotlivých veličin dojde k uspořádání kapky kapaliny na pevném povrchu tak, jak je popsáno dále [9].

2.2.1 Kontaktní úhel

Kontaktní úhel Θ je kvantitativní veličina, která charakterizuje míru smáčení pevné látky látkou kapalnou. Je definován geometricky, a to jako úhel, který se vytvoří kapalinou na tří-složkovém rozhraní, kde mezi sebou interagují pevná látka, kapalina a plyn [8].

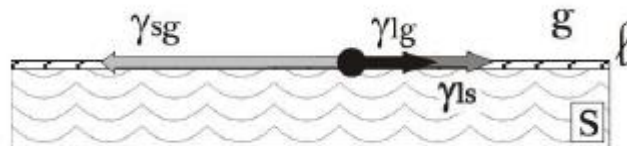


Obrázek 2 - Umístění kontaktního úhlu na sedící kapce mezi vektorem povrchového napětí γ_{lg} a vektorem mezifázové energie γ_{ls}

V případě kontaktu kapky kapaliny s pevným povrchem dojde ke styku tří fází, přičemž kapka zaujme tvar, jehož profil se nazývá linie smáčení, která podle vektorového součtu

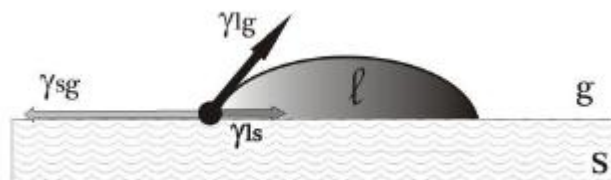
svírá s povrchem určitý úhel zvaný úhel smáčení nebo také kontaktní úhel. V závislosti na velikosti parciálních mezifázových energií mohou teoreticky nastat čtyři případy [10]:

a) *V případě dokonalého smáčení.* K tomuto případu dojde, když je výsledná velikost hodnoty povrchové energie rovna matematickému součtu mezifázové energie pevné látky/kapalině a hodnotě povrchového napětí kapaliny. V praxi dojde k roztečení měřené kapky po povrchu měřené pevné látky a tím ke vzniku mezifázového rozhraní pevná látka/kapalina a kapalina/plyn, což má za následek snížení hodnoty celkové povrchové energie. Hodnota kontaktního úhlu v tomto případě pak bude 0° .



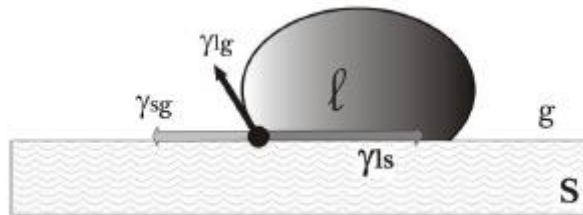
Obrázek 3 - Příklad dokonalého smáčení [10]

b) *V případě dobrého smáčení.* V tomto případě dojde k situaci, kdy výslednice povrchové energie nabývá větší hodnoty než aritmetický součet hodnot mezifázové energie pevná látka/kapalina a hodnoty energie povrchového napětí. Velikost kontaktního úhlu v tomto případě bude nabývat výsledných hodnot vyšších než 0° a zároveň nižších než 90° .



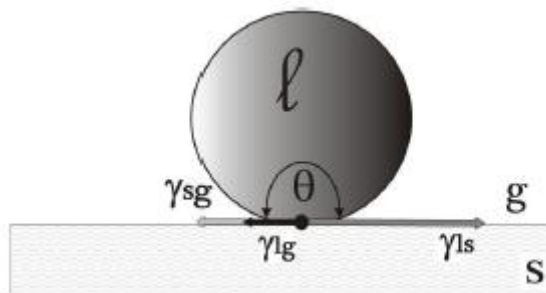
Obrázek 4 - Příklad dobrého smáčení [10]

c) *V případě špatného smáčení nebo také nesmáčení.* V případech, kdy je hodnota povrchové energie pevné látky nižší než součet hodnot zbylých dvou energií, dochází k tomu, že se měřená kapka nerozteče po povrchu, ale má tendenci zaujmout s povrchem pevné látky co nejmenší plochu. Hodnota kontaktního úhlu se bude pohybovat v intervalu od 90 do 180 stupňů.



Obrázek 5 - Příklad špatného smáčení [10]

d) *V případě dokonalého nesmáčení.* K tomuto případu dojde, pokud je hodnota povrchové energie rovna rozdílu hodnot mezifázové energie a povrchového napětí kapaliny. Hodnota kontaktního úhlu bude rovna 180°.



Obrázek 6 - Příklad dokonalého nesmáčení [10]

Podle velikostí jednotlivých složek se dá určit, zda je povrch smáčen či nikoliv. Povrchy, splňující podmínku rovnováhy do té míry, kdy je kapalina smáčí a tudíž je jejich hodnota kontaktního úhlu v rozmezí 0 až 90 stupňů, jsou označovány jako lyofilní. Lyofobními

povrchy jsou označovány θ , u nichž je hodnota kontaktního úhlu větší než 90° a tedy nemohou smáčet povrch pevné látky. V případě smáčení vodou jsou povrchy označovány buď jako hydrofilní, nebo hydrofobní [9].

Pokud jsou známy hodnoty povrchové energie γ_{sg} , hodnoty mezifázové energie rozhraní kapalina/pevná látka γ_{ls} a hodnoty povrchového napětí γ_{lg} , dá se pomocí rovnováhy, která vychází z jejich vektorového součtu, získat Youngova rovnice pro výpočet kontaktního úhlu:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}} \quad (1)$$

Tuto rovnici je možno pro výpočet kontaktního úhlu použít pouze v případě, pokud se jedná o rovnováhu na zcela čistém povrchu. V mnoha případech se používá místo hodnoty povrchové energie čistého povrchu γ_{sg} hodnota povrchové energie s naadsorbovanou párou γ_{s^0} , která má tuto hodnotu nižší. Při velkých rozdílech energie γ_{sg} a γ_{s^0} může dojít ke změně hodnot kontaktních úhlů smáčení [8].

2.2.1.1 Hystereze kontaktního úhlu

Hystereze kontaktního úhlu je dána rozdílem mezi hodnotami maximálního (postupujícího) a minimálního (ustupujícího) kontaktního úhlu. Může být charakteristikou při definování hrubosti, povrchových heterogenit a proměnlivosti.

Heterogenní povrchy mají na povrchu oblasti, na kterých bude docházet k bránění pohybu kontaktní linie. U chemicky heterogenních povrchů tyto oblasti představují plochy, na nichž se mění hodnota kontaktního úhlu. Při smáčení vodou dochází v lyofilních oblastech k přitahování vody a lyofobních částech ploch k odpuzování vody. Proto v lyofilní oblasti klesne hodnota kontaktního úhlu ustupující kapaliny, jelikož vzorek má snahu udržet vodu a současně vzroste kontaktní úhel v lyofobní oblasti důsledkem toho, že se kapalina snaží omezit dotykovou plochu s vodou [8]. Vše je zřetelné z obrázku 7.



Obrázek 7 - Vliv hystereze na hodnoty kontaktního úhlu po naklonění

2.3 Povrchová energie

Kovy a oxidy kovů mají rapidně vyšší povrchovou energii než polymerní materiály, které z technologického hlediska, zjednodušují metody přípravy povrchů. Naopak polymerní povrchy mají nízkou energii.

Povrchy pevných látek se mohou rozdělit do dvou kategorií, a to: povrchy s nízkou nebo vysokou povrchovou energií. Nízkoenergetické materiály jsou především tvořeny organickými sloučeninami včetně polymerů. Materiály s vysokou povrchovou energií jsou kovy a anorganické sloučeniny jako oxidy, křemičitany, oxid křemičitý, diamant a nitridy.

Materiály s nízkou energií, jako například olej, jsou spontánně absorbovány vysokoenergetickými povrchy, což v důsledku vyvolá redukci volné povrchové energie v systému. To znamená, že čistý povrch s vysokou energií vystavený normálnímu okolnímu prostředí nezůstane nadlouho čistý, protože absorpce vody z okolí a organických částic bude kontaminovat jeho povrch. Důsledkem toho se musí proces čištění povrchu zahrnout do mnoha operací přímo před aktuální aplikací adheziv nebo krycích vrstev, aby se předešlo vystavení čistého substrátu (adherentu) výrobnímu prostředí. Jiným způsobem může být aplikace ochranného filmu na čistý povrch, který se odstraní před adhezivním krytím.

2.3.1 Příklad stanovení povrchové energie pevných látek

Youngova rovnice (2) může být vypočtena měřením povrchového napětí kapaliny a kontaktního úhlu. V rovnici jsou dvě neznámé (γ_{sg} a γ_{ls}) a pro výpočet hodnoty γ_{sg} je potřeba znát hodnotu mezifázové energie. Pro stanovení hodnot povrchové energie pevných látek měřením kontaktních úhlů bylo vyvinuto mnoho modelů. Mezi významné modely

patří stavová rovnice, tání polymerů, komponenty povrchového napětí a kritické povrchové napětí [8].

$$\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} \quad (2)$$

2.3.2 Polární a nepolární složka povrchové energie

Wu navrhol rozdělit povrchovou energii na polární komponentu a nepolární komponentu. Dolní indexy p a d označují polární a disperzní komponentu. Pojetí aditivní podstaty komponent povrchové energie byl potvrzen Fowkesem a Mayerem. Polární komponenta povrchového napětí zahrnuje vodíkové vazby a rozdílné dipólové interakce. Pro zjednodušení úvah jsou komponenty shrnuty dohromady. Disperzní komponenta je tvořena nepolárními částmi povrchové energie. Dílčí polarita je definována rovnicí (4) a dílčí nepolaritu vystihuje rovnice (5).

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3)$$

$$X^p = \frac{\gamma^p}{\gamma} \quad (4)$$

$$X^d = \frac{\gamma^d}{\gamma} \quad (5)$$

Dílčí polarita se dá definovat jak pro kapalnou fázi, tak i pro pevnou fázi podle rovnic (4) a (5) [8].

3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI KOLOIDNÍCH SOUSTAV – POVRCHOVÝ NÁBOJ

Ve více heterogenních koloidních systémech s vodným prostředím nese fázové rozhraní elektrický náboj, který má velký význam pro stabilitu těchto systémů.

3.1 Koloidní soustava

Koloidní soustavy jsou jedním ze tří základních typů tzv. disperzních soustav, tedy soustav složených ze dvou základních částí – disperzní fáze (velikost částic 1 nm až 1000 nm) a disperzního prostředí. Dolní hranici této meze lze již považovat za molekulární rozměr. Horní hranice tohoto intervalu je dána tím, že na částice o větší velikosti než 1000 nm již nepůsobí translační složka Brownova pohybu.

Disperzní prostředí tvoří spojitou část disperzní soustavy, ve které je rovnoměrně rozptýlena disperzní fáze. Pokud obsahuje disperzní soustava dvě fáze, kde jedna tvoří disperzní fázi a druhá disperzní prostředí, tak tuto soustavu nazýváme *heterogenní (nestejnorodá)*. Mezi částicemi dispergované fáze a prostředím, které ji obklopuje, existuje určitá hranice (fázové rozhraní). Pokud disperzní soustava obsahuje dvě složky a jen jednu fázi, jde o soustavu *homogenní (stejnorodá)*. Složka disperzní fáze je ve složce tvořící disperzní prostředí rozptýlená v tak drobných částicích, že nemůžeme uvažovat o nějakém rozhraní mezi těmito částicemi a disperzním prostředím [11].

3.1.1 Dělení koloidních soustav

V koloidních soustavách můžeme podle velikosti dispergovaných částic disperzní fáze rozdělit disperzní soustavy na disperze *analytické, koloidní a hrubé*. Hrubé disperzní soustavy se dělí podle velikosti částic na *mikrodisperzní a makrodisperzní*. Koloidní soustavy můžeme klasifikovat i podle různých kritérií, např. jaká je velikost či tvar dispergovaných částic nebo skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze. Částice disperzní fáze mohou mít různou velikost. Tuto velikost vyjadřujeme *stupněm polydisperzity*, což je převrácená hodnota lineárního rozměru částice.

Soustavy, ve kterých mají všechny částice disperzní fáze stejnou velikost, se nazývají *monodisperzní* a pokud mají částice různou velikost, nazývají se *polydisperzní*. *Homodisperzní* soustavy obsahují částice stejného tvaru a soustavy s částicemi různého tvaru jsou *heterodisperzní*. Částice nebo soustavy můžeme podle tvaru rozdělit na *korpuskulární, lami-*

nární a fibrilárně disperzní. Korpuskulární částice jsou ve všech třech rozměrech *mikrodisperzní*. Laminární částice mají tvar destiček nebo lamel (dva rozměry mikrodisperzní). Fibrilární částice mají tvar tyčinek nebo vláken (jeden rozměr mikrodisperzní).

Dalším rozdělením koloidních soustav může být podle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí [11].

Tabulka 1 - Rozdělení koloidních soustav podle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí [11]

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Označení koloidní disperze
Plynné	plynná	netvoří koloid
	kapalná	aerosoly
	pevná	aerosoly
Kapalné	plynná	pěny
	kapalná	emulze
	pevná	lyosoly
Pevné	plynná	tuhé pěny
	kapalná	tuhé emulze
	pevná	tuhé soly

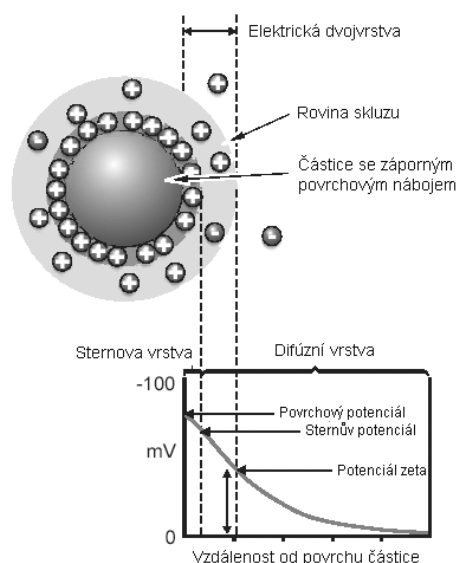
3.2 Elektrická dvojvrstva

Pokud je nabitý povrch ve styku s roztokem, přitahuje ionty opačného znaménka, tzv. protionty. Jejich náboj neutralizuje náboj povrchu, a tedy vzniká tak útvar, složený ze dvou vrstev, které jsou opačně nabitě, připomínající kondenzátor – *elektrická dvojvrstva*. Mezi nabitým povrchem a objemovou fází roztoku je rozdíl elektrických potenciálů. Znaménko potenciálu povrchu je stejné jako znaménko náboje povrchu. Vnitřní část dvojvrstvy je označena jako *vnitřní vrstva* nebo *nabitý povrch*. Buď je součástí tuhé fáze, nebo tvoří na povrchu adsorbovanou vrstvu o tloušťce jednoho iontu. Můžeme ji považovat za plochu, která nese elektrický náboj Q . Náboj, který se vztahuje na jednotku plochy povrchu, $\sigma = Q/A$, je tzv. *plošná hustota náboje*. Vnitřní vrstva přitahuje opačně nabitě ionty z roztoku, která tak vytvoří druhou vrstvu o stejné plošné hustotě náboje, ale s opačným znaménkem. Druhá, vnější vrstva, je k první, vnitřní vrstvě iontů vázána jak elektrickými silami, tak i adsorpčními silami. Existuje však více teorií např. Sternova teorie elektrické dvojvrstvy, ve které je elektrická dvojvrstva popsána trochu jinak [9].

3.3 Rovina skluzu - Potenciál zeta

Když se pevný povrch pohybuje v kapalině nebo opačně, je zde vždy vrstva přilehlá k povrchu, která se pohybuje stejnou rychlostí jako povrch. Vzdálenost od povrchu, kde se vrstva tekutiny šíří s pohybem částice, neboli jinak řečeno hraniční místo mezi mobilní a stacionární fází, tzv. rovina skluzu není přesně známa. Rovina skluzu hladkých povrchů se nachází v oblasti od povrchu, kde se nachází několik molekul kapaliny (vody), což je v rámci elektrické dvojvrstvy. Rovina skluzu se nachází v difúzní části elektrické dvojvrstvy a odděluje od sebe tenkou vrstvu kapaliny vázající se na pevný povrch ukazující elastické chování od zbytku kapaliny ukazující normální viskózní chování. Z toho vyplývá, že potenciál v rovině skluzu, nazýván také elektrokinetický potenciál či zeta potenciál ζ je nižší než Sternův potenciál Ψ_d . Jelikož největší část potenciálního poklesu v elektrické dvojvrstvě se nachází napříč Sternovou vrstvou, potenciál zeta nebude o moc nižší než Sternův potenciál.

Když je povrch pokrytý volně strukturovanou polymerní vrstvou, která propouští malé ionty, rovina skluzu je dále směrem ven od elektrické dvojvrstvy, v takovém případě je zeta potenciál značně menší než Sternův potenciál. Elektrokinetické jevy jsou určovány spíše elektrickými vlastnostmi na rovině skluzu než na samotném povrchu částice. Situace je více komplikovaná, když povrch obsahuje propustné zóny s fixovanými nabitými skupinami, například když je povrch pokrytý vrstvou polyelektrolytu. Takové vrstvy se často nacházejí v biologických površích, jako například ve stěnách bakteriálních buněk [12].



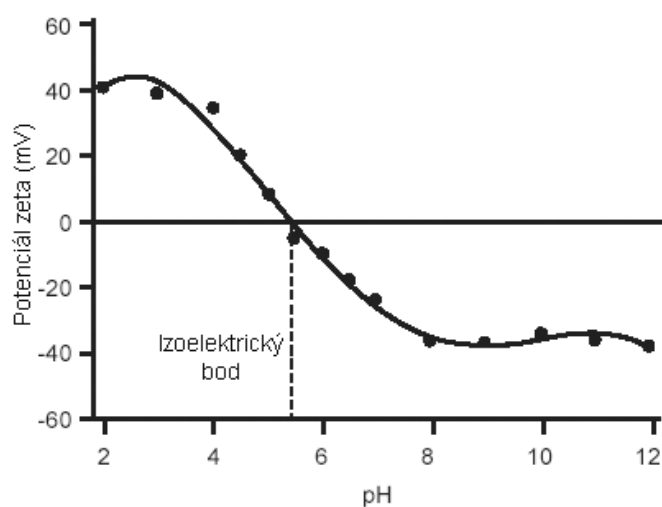
Obrázek 8 - Umístění jednotlivých vrstev, roviny skluzu a zeta potenciálu [13]

Stabilita hydrofóbních koloidů závisí na zeta potenciálu. Když je zeta potenciál vyšší než 50 mV nebo nižší než -50 mV, disperzní systém je velmi stabilní díky vzájemnému elektrostatickému odpuzování a když se zeta potenciál blíží nule, koagulace neboli tvorba větších sestav částic je velmi rychlá a způsobuje to rychlou sedimentaci, a to, i když je hustota povrchového náboje velmi vysoká, ale zeta potenciál nízký, jsou koloidy nestabilní. Také rychlost heterokoagulace (koagulace různých částic) závisí na zeta potenciálu obou typů částic. Z tohoto důvodu je zeta potenciál důležitý parametr charakterizující koloidní disperze [14].

Nejdůležitější faktor, který ovlivňuje potenciál zeta je pH. Hodnota potenciálu zeta sama o sobě bez uvedení pH je prakticky číslo nemající žádný smysl.

Představte si částici v suspenzi se záporným potenciálem zeta. Jestliže se k této suspenzi přidá více alkálie, pak částice budou inklinovat k tomu, aby získaly zápornější náboj. Jestliže se pak k této suspenzi přidává kyselina, dosáhne se bod, kde se záporný náboj neutralizuje. Jakékoliv další přidávání kyseliny může způsobit vytváření kladného náboje. Proto křivka zeta potenciálu proti pH bude kladná při nízkém pH, a nižší nebo záporná při vysokém pH.

Bod, kde vnesení prochází nulovým potenciálem zeta, se nazývá **izoelektrický bod** a z praktických důvodů je velmi důležitý. Normálně je to bod, kde je koloidní systém nejméně stabilní. Typické vnesení potenciálu zeta proti pH je ukázané na obrázku 9 [15].



Obrázek 9 - Vnesení potenciálu zeta na pH [15]

3.4 Elektrokinetické jevy

Elektrokinetické jevy se týkají pohybu nabitých (koloidních) částic nebo nabitých makroskopických povrchů vzhledem k okolnímu tekutému médiu, kterým je elektrolytický roztok. Jsou výsledkem pohybu a elektrických interakcí v elektrické dvojvrstvě. Elektrokinetické jevy mohou být klasifikovány na základě řízených sil a jejich následného pohybu. Řídící síla je buď zevně aplikována gradientem elektrokinetického potenciálu (elektrickým polem) nebo „mechanickým“ gradientem potenciálu (rozdíl tlaku, nebo gravitačních a odstředivých sil). S ohledem na pohyb existuje fáze pohyblivá/mobilní a fáze nehybná/stacionární. Tabulka 1 zahrnuje různé skupiny elektrokinetických jevů.

Při elektroosmóze dochází k pohybu vzhledem ke stacionárnímu nabitému pevnému povrchu pod vlivem elektrického pole, zatímco v elektroforéze se pohybují nabitě částice přes stacionární kapalnou fázi pod vlivem aplikovaného elektrického pole, kde se podle velikosti zachytávají. Elektroosmóza a elektroforéza jsou spouštěny pomocí zavedeného elektrického pole.

Proudový potenciál může být považován za opak elektroosmózy; vychází z přesunutí elektrolytu podél nabitého stacionárního povrchu pod vlivem tlakového rozdílu. Sedimentační potenciál je vzhledem k elektrickému poli vytvářen nabitými částicemi ve stacionární kapalině, což je zase opak elektroforézy [12].

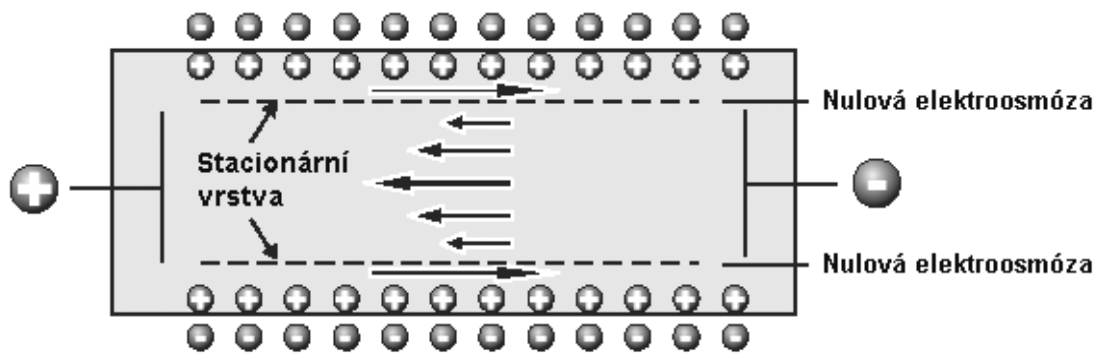
Tabulka 2 - Elektrokinetické jevy [12]

Působící síly	Mobilní fáze	Stacionární fáze	Měřené vlastnosti	Elektrokinetický jev
Elektrické pole	Kapalina	Porézní zátka, kapilára	Pohyb kapaliny	Elektroosmóza
Elektrické pole	Dispergované částice	Kapalina	Pohyb částic	Elektroforéza
Gradient tlaku	Kapalina	Porézní zátka, kapilára	Potenciální rozdíl, el. proud	Proudový potenciál Tokový proud
Gravitační a odstředivé pole	Dispergované částice	Kapalina	Potenciální rozdíl	Sedimentační potenciál

3.4.1 Elektroosmóza

U elektroosmózy je zapotřebí kapiláry nebo úzké štěrbiny mezi dvěma vedle sebe uspořádanými deskami, jejichž vnitřní stěny jsou nabitě a obsahují elektrolyt, což ilustruje obrázek 10.

Povrchový náboj je vyrovnáván opačným nábojem v roztoku elektrolytu. Uplatněním potenciálního rozdílu mezi dvěma konci kapiláry dává vzrůst elektrickému poli, což způsobuje, že se ionty v roztoku elektrolytu pohybují. V kapiláře, úzké štěrbině nebo v póru je více opačných než stejných iontů, tudíž se tyto ionty pohybují v jednom směru.



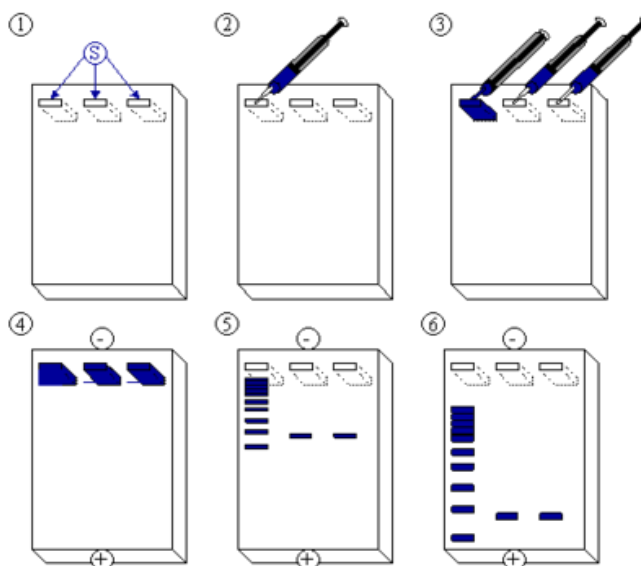
Obrázek 10 - Distribuce iontů v nabitě kapiláře [12]

Pohybující se ionty rozpohybují tekutinu, která se poté pohybuje stejným směrem jako ionty, tudíž každá tekutina se pohybuje pod vlivem elektrické síly. Nicméně pohyb tekutiny je zpomalen jejím vnitřním třením, to vede k ustálení stavu, kde třecí síla vyvažuje sílu elektrickou, tedy jejich součtem dostaneme nulu. Poté se tekutina pohybuje konstantní rychlostí [12].

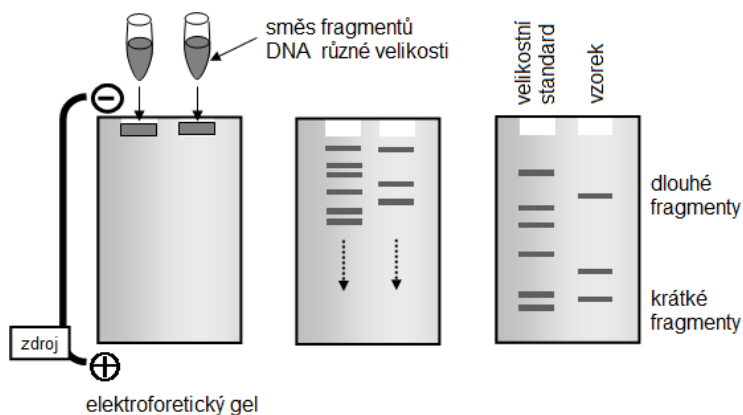
3.4.2 Elektroforéza

Je pohyb koloidních částic při aplikovaném elektrickém poli. Je to určitý jev pohybu jakékoliv zkoumané částice ve vztahu ke kapalině, která je pod vlivem elektrického pole.

To vyplývá ze skutečnosti, že částice vždy obecně projevuje svůj povrchový náboj, ať už kladný nebo záporný. Když aplikujeme elektrické pole, tak díky Coulombově síle se začnou částice pohybovat, čehož se využívá v mnoha oblastech, jako například při čištění odpadních vod, zkoumání velikosti různých proteinů, makromolekul polymeru nebo velikosti buněk nebo fragmentů DNA [16].



Obrázek 11 - Schéma gelové elektroforézy [17]



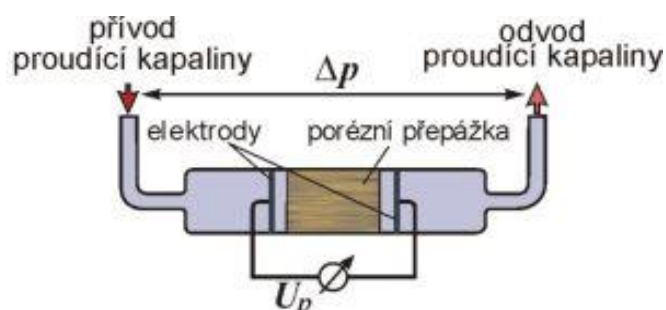
Obrázek 12 - Využití gelové elektroforézy pro stanovení velikosti fragmentů DNA nebo proteinů [18]

3.4.3 Proudový potenciál

Pokud je tekutina nucena protékat nabitým polem, vytváří se elektrické pole, tzv. proudový potenciál. Vznik proudového potenciálu je jev inverzní k elektroosmóze [5].

Stejně jako u elektroosmózy se použije kapilára nebo porézní zátka (nebo soubor kapilár) s elektrolytem. Vnitřní stěny kapiláry jsou nabitě a důsledkem toho je v roztoku přebytek opačně nabitých iontů a deficit stejně nabitých iontů. Tlakový rozdíl Δp mezi dvěma konci kapiláry způsobuje tok. Důsledkem toho se část elektrické dvojvrstvy v mobilní fázi přemístí ve směru roviny skluzu. Elektrický proud je tedy vyvolaný mechanickým napětím. Pokud elektrody umístěné na obou koncích kapiláry nebo porézní přepážky jsou propojeny tak, že mezi nimi je nízký odpor, může se začít měřit tokový proud. Pokud je ve vnějším okruhu mezi elektrodami velký odpor, proud je blokován a potenciální rozdíl, čili proudový potenciál je vyvíjen mezi dvěma elektrodami. Proudový potenciál způsobuje vedení proudu roztokem, který na základě rovnovážných podmínek kompenzuje proud spojený s migrací iontů [12].

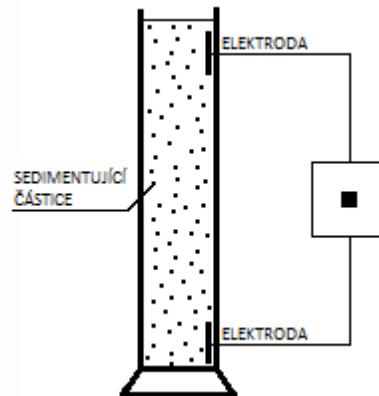
Měřič tokového proudu (SCM) je základním nástrojem pro monitorování koagulace během čištění odpadních vod. Stupeň srážení surové vody může být sledován použitím SCM k vytvoření dobré zpětné kontroly injektáže koagulačního činidla. Jakmile začne tokový proud odpadní vody narůstat, je do proudu vstříknuto více koagulačního činidla. Vyšší obsah tohoto činidla způsobuje srážení malých koloidních částic a následnou sedimentaci. Poté menší množství koloidních částic obsažených v proudu odpadní vody způsobí snížení tokového proudu. SCM toto rozpoznává a následně redukuje množství koagulačního činidla vstříkovaného do proudu odpadní vody [19].



Obrázek 13 - Schéma uspořádání při měření proudového potenciálu [20]

3.4.4 Sedimentační potenciál

Tento potenciál se vytváří tím, když se nabitě částice v suspenzi pohybují v jednom směru, a to ve směru působení síly, tedy sedimentují díky gravitačnímu poli, resp. silového pole centrifugy. Jak bylo zmíněno na úvod, sedimentační potenciál je opak proudového potenciálu [16].



Obrázek 14 - Měření sedimentačního potenciálu

Pohyb částic v gravitačním poli je závislý na jejich tvaru, hmotnosti a hustotě a závisí také na vlastnostech prostředí, ve kterém se daná částice pohybuje. Pokud je hustota částice větší než hustota kapaliny, částice začne klesat. Proti každé kulové částici pohybující se v kapalině pod vlivem gravitační síly F_g působí jak vztlačková síla F_{vztl} , tak viskozitní odporová síla F_{vis} , kterou lze vyjádřit Stokesovým vztahem:

$$F_{vis} = 6\pi r v \eta, \quad (1)$$

kde r = poloměr částice, η = dynamická viskozita prostředí, v = rychlost částice.

$$F_g = mg = V\rho_c g \quad (2)$$

$$F_{vztl} = V\rho_k g \quad (3)$$

$$F_g = F_{vztl} + F_{vis}, \quad (4)$$

kde m = hmotnost částice, V = objem částice.

Gravitační se dá s ohledem na vztlakovou sílu vyjádřit následovně:

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_c - \rho_k) g \quad (5)$$

Pokud částice dosáhnou při pohybu určité rychlosti, všechny síly vyrovnejí a z příslušného vztahu pro tuto rovnováhu platí:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_c - \rho_k) g = 6 \pi r v \eta, \quad (6)$$

můžeme zde určit hodnotu rovnovážné rychlosti sedimentace při působení gravitačního pole:

$$v = \frac{2r^2 (\rho_c - \rho_k) g}{9\eta}, \quad (7)$$

kde g = gravitační zrychlení, ρ_c = hustota částice, ρ_k = hustota kapaliny.

Rychlost sedimentace tedy roste s druhou mocninou velikosti částice a s rozdílem hustoty částice a prostředí a je nepřímo úměrná viskozitě prostředí. Kinetická stálost je závislá na poměru rychlosti difúze a sedimentace. Částice pod 100 nm jsou vlivem difúze (Brownova pohybu) působící proti sedimentaci, schopny udržet se v celém objemu disperzní fáze – jsou tedy kineticky (sedimentačně) stálé.

Časem dojde k rovnovážnému uspořádání částic v nádobě, kde největší částice se koncentrují nejbližší dna a nejmenší částice zůstávají vlivem Brownova pohybu rovnoměrně rozptýleny v celém objemu koloidní soustavy v nádobě. Pro urychlení ustavování této tzv. sedimentační rovnováhy jsou k dispozici odstředivky nebo lépe ultracentrifugy, kde je slabá gravitační síla nahrazena o několik řádů vyšší silou odstředivou, jejímž vlivem sedimentují i ty nejmenší koloidní částice, které by jinak zůstaly rozdispergovány v celém objemu [11].

4 ELEKTROKINETICKÉ SÍLY PŮSOBÍCÍ U BIO – MAKROMOLEKULÁRNÍCH A MAKROMOLEKULÁRNÍCH SYSTÉMŮ

Pokud jsou pevné částice dispergovány ve vodném médiu, dochází k tomu, že ionty se uvolňují do média. Ionty uvolněné z povrchu pevné částice mají opačný náboj. Může to být snadno ukázáno na příkladu, kdy se skleněný prášek rozmíchal ve vodě a následně bylo zjištěno, že vodivost vzrůstala v čase. Přítomností stejných nábojů částic v těsné blízkosti dochází k odpuzování, což udržuje částice od sebe oddělené.

Částice mající jen kladný náboj budou vykazovat repulsi. Naopak částice, které mají kladný a záporný náboj, se budou přitahovat. Distribuce iontů bude také závislá na koncentraci protiiontů nebo stejných iontů v roztoku. Experimenty ukazují, že dokonce i sklo ponořené do vody vyměňuje ionty s okolím.

Elektrický stav určitého povrchu (pevného nebo tekutého nebo makromolekul, jako jsou proteiny, DNA) závisí na prostorovém rozložení volných nábojů v jeho okolí. Tato nerovnoměrná distribuce nábojů je pojmenována jako elektrochemická dvojvrstva. Totéž najdeme u micelárních struktur nebo u polyelektrolytových molekul (DNA). Současné teoretické analýzy elektrochemické dvojvrstvy jsou založeny na fyzikálním modelu, ve kterém jsou klasifikovány tyto položky, a sice jedna vrstva je jako fixní náboj nebo povrchový náboj připojený k částici nebo pevnému povrchu. Druhá vrstva je více či méně difúzně distribuovaná v kapalném médiu v kontaktu s danou částicí [21].

4.1 Charakteristika koloidních systémů

Otázkou k pochopení je, za jakých podmínek bude koloidní systém zůstat rozptýlený a za jakých podmínek by se stal nestabilním. Je také potřeba vědět, za jakých podmínek se daná disperze stane nestabilní, kdy dojde ke koagulaci. Například, když je potřeba využít koagulace v čištění odpadních vod tak, aby většina pevných částic v suspenzi mohla být odstraněna. U dvou částic, které se blíží k sobě, existují odlišné působící síly, a to přitažlivé a odpuzivé. Pokud jsou přitažlivé síly větší než odpuzivé, dochází ke sloučení dvou částic. Avšak pokud jsou odpuzivé síly větší než přitažlivé, potom částice zůstanou oddělené.

Je důležité zmínit, že médium, ve kterém jsou tyto částice přítomny, bude také do určité míry k tomu přispívat, obzvláště jeho pH nebo iontová síla (koncentrace iontů) vykazují velmi specifické účinky.

Působící síly mohou být například van der Waalsovy, elektrostatické, stérické, hydratační a interakce polymer – polymer (pokud je v systému obsažen polymer).

V mnoha systémech se mohou přidat velké molekuly, jako třeba polymery, které když adsorbují na pevné částice, budou dávat zvláštní druhy kritérií pro stabilitu systému. Pouze velké velikosti poskytují stérickou překážku částicím, aby se přiblížily blíže. Je známo, že neutrální molekuly, jako jsou alkany, se přitahují navzájem hlavně kvůli van der Waalsovým silám. Van der Waalsovy síly vznikají z rychle se měnících dipólových momentů neutrálního atomu, což vede k polarizaci a následnému přitahování.

U nabitých molekul nebo částic budou působit jak van der Waalsovy síly, tak elektrostatické interakce. Van der Waalsovy síly, které fungují na krátké vzdálenosti, povedou k silným přitažlivým silám. Potenciál zmíněných sil působících mezi koloidními částicemi v elektrolytu hraje zásadní roli ve stabilitě a kinetice aglomerace v koloidních disperzích [22, 23].

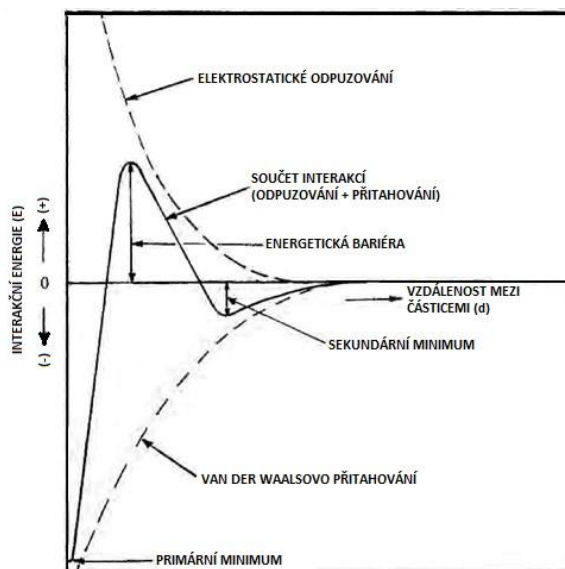
4.2 Teorie DLVO – síly DLVO

Závislost energie, která je spojená s překryvem elektrických dvojvrstev na vzdálenosti nabitých povrchů vyjadřuje teorie známá pod zkratkou DLVO. Tuto teorii vypracovali ruští autoři Derjaguin a Landau a nezávisle na nich holanďští koloidní chemici Verwey a Overbeek [9].

4.2.1 DLVO teorie

Podle této teorie je stabilita lyofobních koloidů definována energetickými změnami probíhajícími, pokud se k sobě částice navzájem přibližují. Tato teorie zahrnuje odhad velikostí interakcí při překrytí elektrických dvojvrstev (odpudivé síly) a van der Waalsových interakcí (přitažlivé síly) v rámci změny vzájemné vzdálenosti v čase. Jejich součtem se získá celková interakční energie (obrázek 15). Teoretické výpočty byly provedeny pro interakce mezi dvěma nabitými deskovými částicemi a mezi dvěma kulovými částicemi.

Výpočty pro interakce mezi deskovými částicemi se týkají stability tenkých filmů a souvisí s úspěchem experimentálních studií v této oblasti. Výpočty interakcí mezi dvěma kulovými částicemi se týkají stability disperzních systémů, které jsou v posledních letech intenzivně studované [24].



Obrázek 15 - Závislost interakční energie E na vzájemné vzdálenosti mezi částicemi podle DLVO teorie [25]

4.2.2 Síly DLVO

4.2.2.1 *van der Waalsovy síly*

Téměř všechny mezifázové jevy jsou v různé míře ovlivněny silami, které mají původ na atomové a molekulární úrovni interakcí v důsledku indukovaných nebo permanentních polarit vytvořených v molekulách elektrickým polem sousedících molekul díky okamžitým dipólům způsobených časově proměnnou „pozicí“ elektronů okolo jader. Tyto síly se skládají ze tří hlavních kategorií známé jako *Keesomovy interakce* (permanentní dipól/permanentní dipól), *Debyeovy interakce* (permanentní dipól/indukovaný dipól) a *Londonovy interakce* (indukovaný dipól/indukovaný dipól). Všechny společně jsou známé jako van der Waalsovy interakce a hrají významnou roli v určování materiálových vlastností a chování, které jsou důležité v koloidní a povrchové chemii [26]. Ještě než dojde k pokračování popisu molekulární úrovně van der Waalsových sil, je vhodné poznamenat fundamentální informace:

- van der Waalsovy síly jsou v součtu vždy přitažlivé (ačkoli Londonovy síly mezi dvěma makroskopickými tělesy ponořenými v médiu mohou být odpudivé, záleží na materiálových vlastnostech).
- Jsou relativně velkého dosahu ve srovnání s jinými silami na atomové nebo molekulární úrovni a mohou být v intervalu zhruba od 0,2 nm do více než 10 nm.
- Londonova síla je také často nazývána disperzní silou. Slovo „disperzní“ nemá nic společného s rolí Londonovy síly v koloidních disperzích, ale je to důsledek role tohoto typu interakční síly účinkující v rozptylu světla v oblasti viditelných a ultrafialových vlnových délek.
- Disperzní síla mezi dvěma atomy, molekulami nebo velkými tělesy je ovlivněna přítomností jiných sousedících částic. Nicméně stále připisujeme párové interakce mezi atomy v navzájem oddělených tělesech jako proces pro zvyšování interakcí. To je třeba vnímat jako aproximaci od odchylek poskytovaných sousedními atomy omezující přídavek těchto sil [26].

Van der Waalsovy síly jsou závislé na geometrii a na fyzikálních a chemických vlastnostech na sebe vzájemně působících těles. Nejběžnější vzájemně na sebe působící geometrie se mohou velmi často podobat typu koule-deska nebo typu deska-deska (dvě paralelní desky), nicméně mohou se také uvažovat i jiné geometrie [7]. Raději než síly se obvykle počítají energie, které se snadno navzájem převádějí, pokud přihlídneme k tomu, že síla je odvozena energie s ohledem na vzdálenost. Odpovídající energie je uvedena pro geometrie koule-deska (*sp*) a dvě desky (*pp*):

$$V_{wsp} = -\frac{AR}{6H}, \quad (8)$$

$$V_{wpp} = -\frac{A}{12\pi H^2}, \quad (9)$$

kde R je poloměr kulové částice, H je vzájemná vzdálenost a A je Hamakerova konstanta. Tato konstanta představující molekulární povahu interagujících subjektů je pojmenována po H. C. Hamakerovi [27], který rozšířil Londonovu teorii o interakci mezi pevnými tělesy za předpokladu přídavku molekulárních interakcí. Hamakerova konstanta pro interakce

dvou pevných těles stejného materiálu (i) ve vakuu může být počítána z molekulárních vlastností materiálu podle rovnice:

$$A_{ii} = 3/4\pi^2 N_i^2 \alpha^2 h\nu_0, \quad (10)$$

kde N_i je počet atomů na jednotku objemu, α je statická polarizovatelnost atomu i , h je Planckova konstanta a ν_0 je frekvence elektronu v základním stavu [28]. Pro interakce mezi dvěma odlišnými tělesy (1 a 2) ve vakuu je výsledná Hamakerova konstanta geometrickým průměrem jednotlivých konstant. Jestliže dva odlišné materiály 1 a 2 jsou ponořeny v médiu 3, celková Hamakerova konstanta bude vypadat takto:

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}). \quad (11)$$

Princip aditivity není striktně platný pro interakce pevných látek. V roce 1972 Viser představil přehled všech metod dostupných pro počítání Hamakerových konstant [28]. Dále je vhodné upozornit na práci Israelachviliho [29], která předpokládá zjednodušení výpočtu Hamakerovy konstanty z optických dat v ultrafialové oblasti a způsobu navrženého van Ossem [30], založeného na výpočtech založených na hodnotách volné povrchové energie. V závislosti na způsobu výpočtu založeného na volné povrchové energii se může Hamakerova konstanta počítat jako:

$$A_{ii} = \gamma_i^{LW} 0,24\pi H_0^2, \quad (12)$$

kde γ^{LW} je Lifshitz-van der Waalsova (nepolární) složka volné povrchové energie a H_0 je rovnovážná vzdálenost mezi interagujícími tělesy daná rovnováhou mezi Bornovým odpuzováním a van der Waalsovými přitažlivými silami. Výpočet navržený van Ossem je velmi jednoduchá metoda ve srovnání s výpočty, které jsou založené na optických vlastnostech, navržené Israelachvilim [29].

4.2.2.2 Elektrostatické síly

Odpudivé elektrostatické interakce mezi částicemi vznikají v důsledku nesaturovaných elektrických povrchových nábojů částic. Tyto náboje jsou všeobecně (ale ne vždy) záporné a vycházejí ze strukturálních aspektů. Při vyhodnocování interakce mezi nabitými částicemi v roztoku při různé iontové síle byla hojně využita teorie elektrické dvojvrstvy.

Stručně řečeno, Sternův model teorie elektrické dvojvrstvy říká, že na povrchu nabitě částice v koloidní suspenzi jsou silně vázané protiionty a molekuly vody. Tato statická vrstva se nazývá buď Sternova vrstva, nebo vnitřní - Helmholtzova rovina. Další rovina, která je vně povrchu částice a je propojena se Sternovou vrstvou je více difuzivní, vnější - Helmholtzova rovina, kde se nacházejí hydratované protiionty společně s molekulami vody, které se mohou orientovat volněji. Ačkoliv je známo, že potenciál na povrchu částice klesá se vzdáleností od částice, tento fakt se nedá změřit, kvůli interferenci protiiontů a molekul vody ve vnitřní a vnější Helmholtzové rovině. Může být určen pouze elektrokinetický, neboli potenciál zeta ζ . Ten je charakterizován jako potenciál v rovině, který odděluje částici a jeho vázané molekuly vody od volně se pohybujících molekul vody v roztoku. Tato rovina je označována jako rovina skluzu. Při využití elektroforézy se určí rychlost U , jakou se částice pohybuje v kapalném médiu v aplikovaném elektrickém poli a z Helmholtz-Smoluchowskiho rovnice může být získán ζ (za předpokladu, že je velikost částice mnohem větší než tloušťka dvojvrstvy a ζ je poměrně nízký) následně:

$$U_{EL} = \frac{\varepsilon \zeta E}{4\pi\eta}, \quad (13)$$

kde ε je dielektrická konstanta média, ζ je elektrický potenciál na rovině skluzu, E odpovídá aplikované intenzitě pole a η viskozitě média.

Na základě této rovnice můžeme předpokládat, že $\kappa a > 100$ a $\zeta < 50$ mV. Pro částice $a = 10\,000$ Å, $\kappa a \approx 180$. Pro velmi malé částice, například $a = 1000$ Å, iontová síla $\Gamma/2 = 0,01$, $1/\kappa = 56$ Å, dává $\kappa a = 18$. Tudíž hodnota ζ , která je vypočtena z von Smoluchowskiho rovnice je spolehlivější než Huckelova rovnice. Ty nejmenší částice mohou mít ζ o 20 % vyšší než se předpokládá, nicméně ζ který byl použit, byl mediánem Gaussovy distribuce pro všechny hodnoty ζ , které byly naměřeny.

Z potenciálu zeta ζ může být určen potenciál povrchu částice (ψ_0). V případě, že je ζ relativně nízký, jsou hodnoty těchto dvou veličin spojeny rovnicí:

$$\psi_0 = \zeta(1 + b/\alpha)e^{\kappa b}, \quad (14)$$

kde b je vzdálenost mezi povrchem nabitě částice a rovinou skluzu (obvykle nabývá hodnot okolo 5 Å), α je Stokesův poloměr částic a κ odpovídá obrácené hodnotě Debyeovy délky (Debyeova délka je tloušťka elektrické dvojvrstvy). Tato délka je určena rovnicí:

$$\kappa = \sqrt{4\pi e^2 \sum X_i^2 z_i^2 / \epsilon k T}, \quad (15)$$

kde e odpovídá náboji elektronu, z udává mocenství každého typu iontů, X je počet iontů každého typu na kubický centimetr objemu tekutiny, k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota [31].

Pro částice, které se nacházejí na stěně, je Debyeova délka v SI jednotkách určena rovnicí:

$$\kappa^2 = \frac{1000e^2 N_A}{\epsilon k T} \sum z_i^2 M_i, \quad (16)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta, z_i udává mocenství protiiontů a M_i jejich molaritu. $1/\kappa$ má rozměr délky a proto se nazývá tloušťkou elektrické dvojvrstvy, což je vždy spojováno s iontovou silou (I), která je pro symetrický elektrolyt dána vztahem:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 M_i. \quad (17)$$

Hodnoty potenciálu zeta malých částic jdou snadno získat pomocí mikro-elektroforézy. Stejně techniky se dá využít pro povrchy makroskopických těles po rozemletí. V jiném případě může být pro tato tělesa použito měření proudového potenciálu [27].

4.2.3 Síly „non-DLVO“

Přítomnost sil jiných než DLVO sil je dokázána celou řadou experimentů, ale z důvodu jejich komplexního charakteru tyto síly nemohou být snadno převedeny na exaktní matematické vyjádření a tudíž bývají zmíněny pouze za účelem vysvětlení odchylek od teoretických předpokladů [30].

4.2.3.1 Bornovo odpuzování

Toto odpuzování krátkého rozsahu pochází ze silných odpudivých sil mezi atomy, protože se jejich elektronové obaly navzájem překrývají. Přesný popis meziatomového potenciálu musí být založen na velkém množství mechanických úvah. Nicméně bylo navrženo množství zjednodušených přibližných analytických forem, ze kterých je široce využíván Lenard-Jonesův m - n potenciál:

$$V_{LJ} = \varepsilon_E \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \left[\left(\frac{\sigma_c}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma_c}{r}\right)^m \right], \quad (18)$$

kde r je meziatomová vzdálenost, σ_c průměr srážek a ε_E je hloubka primárního minima energie. Přitažlivá část je díky van der Waalsovým interakcím a odpudivá část se nazývá Bornovo odpuzování. Obecně je přípustná pro m hodnota 6, ale je zde menší shoda u hodnoty n (byla navržena celá čísla v rozmezí od 8 do 20, většinou se však používá číslo 12). Na úrovni teorie DLVO by skutečná formulace měla být součtem interakcí u všech molekul v systému podle Hamakera. Použitím této metody, Ruckenstein a Prieve určili následující formulaci pro Bornovo odpuzování u typu koule-deska:

$$V_B = \frac{A\sigma_c^6}{7650} \left[\frac{8a+h}{(2a+h)^7} + \frac{6a-h}{h^7} \right], \quad (19)$$

kde průměr srážky σ_c je typicky v řádech 0,5 nm.

Efekt Bornových interakcí nemusí mít velký význam ve vodných systémech, neboť přítomnost jakýchkoli hydratovaných iontů by mohla zabránit separaci povrchů od vzdáleností přibližně 0,3 nm [26, 27, 30, 31, 32, 33]. Souhrnně lze říct, že Bornovy repulse charakterizují především síly působící proti penetraci řetězců do molekulární struktury povrchů. Tato penetrace je obvykle vyvolána kapilaritou a van der Waalsovými silami. V praxi má význam především pro popis interakce buňka-substrát, která v jednotlivých případech závisí převážně na příspěvku Bornových sil.

4.2.3.2 Iontové můstky

Kladně nabitě ionty se mohou stát prostředníkem vazby mezi dvěma záporně nabitými povrchy. Dvojmocné (obecně vícemocné) kationty, jako Ca^{2+} a Mg^{2+} spojují ionty s největší účinností. Své využití nacházejí především při adhezi mikroorganismů. Bylo uvedeno již několik mechanismů, které měly vysvětlit roli bivalentních iontů v procesu adheze mikrobiálních buněk včetně utváření kationtové vazby mezi buňkou a substrátem a srážením polymerů, zprostředkovaným kationtem, mezi buňkou a substrátem. Van Oss přišel s teorií, že Ca^{2+} může snížit parametry monopolárního elektronového páru povrchového napětí mezi dvěma na sebe působícími tělesy, a tím snižuje jejich vzájemné odpuzování a jejich stupeň hydratace, což má za následek pokles hydratačního tlaku. Působení dalších kationtů nelze předem určit, zejména pokud se jedná o mikrobiální adhezi. Studie adheze bakterií rodu *Pseudomonas fluorescens* k měděným, mosazným a hliníkovým povrchům, ukázala, že se sedimenty začnou tvořit později, pokud jsou přítomny ionty Cu^{2+} a Zn^{2+} , jelikož mají zřetelný účinek, který inhibuje proliferaci a růst tohoto mikroorganismu [26, 27, 30, 31, 32, 33].

4.2.3.3 *Polymerní můstky*

Nezbytnou podmínkou polymerních můstků je přítomnost dostačujícího volného povrchu částice, aby se na něj mohly přichytit polymerní segmenty z řetězců, které jsou vázány na jiných částicích a zároveň musí mít polymerní můstky takový rozsah, aby mohly překlenout takovou vzdálenost, přes kterou působí mezičásticové odpuzování. Obecně se nejeftivnější flokulace vyskytuje u lineárních polymerů s velmi vysokou molekulární hmotností, a proto mohou vytvořit rozšířené smyčky a zakončení, což zvyšuje pravděpodobnost toho, že se na ně navážou jiné částice. Bylo také zjištěno, že existuje rozsah optimálního dávkování pro dosažení účinné flokulace. V nízkých dávkách není dostatek polymeru, aby vytvořily vhodné vazebné spoje mezi částicemi. Při nadměrném množství polymeru již není na povrchu částic dostatek místa, aby se k nim mohly připojit segmenty, a částice by se staly opět stabilizovanými, což může zahrnovat i stérické odpuzování.

Mnoho polymerních flokulantů je iontových (polyelektrolyty) a náboj polymeru vede k určitým komplikacím. V některých případech jsou aniontové polymery účinné u flokulace záporně nabitých částic, navzdory podobnému znaménku náboje. Nejvíce užívané flokulanty jsou na bázi polyakrylamidu, který může být hydrolyzován, takže amidové skupiny se přemění na skupiny karboxylových kyselin. Stupeň hydrolyzy, a tudíž i stupeň aniontové povahy, může být během výroby řízen a má důležitý vliv na účinnost flokulace [26, 27, 30, 31, 32, 33].

4.2.3.4 *Stérické interakce*

Stérické interakce mohou nastat mezi povrchy, které jsou pokryty polymerem, a v biologických systémech může hrát významnou roli, jelikož jsou zde vždy přítomny makromolekuly, jak volné, tak vázané na povrch buňky (polysacharidy, bílkoviny, glykoproteiny, lipopolysacharidy, kyseliny teichoové, atd.). Adsorpce takovýchto rozpustných makromolekul může nastat před jakoukoliv patrnou mikrobiální adhezí, která vede k tzv. formování povrchu.

Potenciální energie interakce mezi dvěma nenabitými povrchy pokrytými polymerní vrstvou je komplexní. Nemnoho stávajících matematických modelů zahrnuje určité parametry, kterých je obtížné dosáhnout. Tudíž se někdy předpokládané hodnoty nemusí rovnat hodnotám naměřených experimentálně.

Tyto modely v podstatě zvažují aditivní příspěvek na základě tří podmínek:

- podmínka míchání, která se vztahuje ke koncentraci polymerního segmentu v zóně interakce
- podmínka elasticity, která se týká ztráty konfigurační entropie polymerů
- podmínka adsorpce nebo vytváření vazeb (důležité při krátkém dosahu)

Komplexnost narůstá, když jsou povrchové vrstvy elektricky nabitě nebo když jsou polymery polyelektrolytem [26, 27, 30, 31, 32, 33].

4.2.3.5 *Hydrofobní interakce*

V případě, že povrch nemá žádné polární nebo iontové skupiny nebo vazebná místa pro vodík, nepřitahuje vodu a povrch se nazývá hydrofobním. Povaha vody v kontaktu s takovýmto povrchem bude rozdílná od povahy běžné, při velkém zředění. Běžná voda je značně strukturovaná kvůli vodíkovým můstkům mezi molekulami. Kooperativní povaha těchto vazeb má za příčinu formování vcelku rozsáhlých shluků molekul vody vázaných vodíkem, ačkoliv se jedná o velmi přechodnou povahu, jelikož se nepřetržitě formují a rozpadají v reakci na kolísání tepelné energie. Přítomnost hydrofobního povrchu může zabránit přirozené tendenci vody strukturovat se tím, že vytvoří bariéru, která zabrání nárůstu těchto shluků molekul vody v daném směru. Tudíž voda, která se nachází uzavřená v mezeře mezi dvěma takovými povrchy, nebude schopna tvořit shluky větší než určité velikosti. V případě, že se voda nachází v úzké mezeře, může způsobit vážné omezení a vede tak ke zvýšení volné energie vody v porovnání s vodou s velkým zředěním. Jinými slovy by mohlo mezi hydrofobními povrchy dojít k přitahování v důsledku migrace molekul vody z mezery směrem k většímu zředění vody, kde mají neomezené možnosti vytvářet vodíkové vazby a mít nižší volnou energii [26, 27, 30, 31, 32, 33].

4.2.3.6 *Hydratační efekt*

Existuje celá škála důvodů, proč se povaha vody, která se nachází blízko povrchu, velmi liší od povahy vody ve velkém množství. Jelikož má většina částic a povrchů povrchový náboj a nachází se zde iontové povrchové skupiny, lze očekávat, že dojde k hydrataci těchto skupin díky podobnosti s ionty v roztoku. Některé částice, zejména ty biologického pů-

vodu, mají na povrchu různé druhy hydrofilních látek, jako jsou proteiny a polysacharidy. Ty mohou obsahovat docela velké množství vázané vody, která hraje určitou roli v interakci takovýchto částic.

Snaze o kontakt dvou částic s hydratovanými povrchy bude bránit odpudivá interakce, která se liší od odpuzování elektrické dvojvrstvy. Toto hydratační odpuzování vzniká především díky tomu, že se povrch chce stát dehydratovaný, pokud má dojít ke skutečnému kontaktu částic. To vyžaduje práci, a tudíž také nárůst volné energie systému.

Přímý důkaz hydratačního efektu pochází z měření síly mezi tenkými vrstvami slídy, které jsou od sebe odděleny různými roztoky elektrolytu. Při nízké iontové síle, se odpor nachází v očekávané exponenciální podobě při interakci dvojvrstev, nicméně v případě, že je koncentrace soli vyšší než 1 mM je zjevná dodatečná, monotonická síla s nízkým rozsahem v důsledku adsorbovaných hydratovaných kationtů. Dodatečná síla se zvětšuje se stupněm hydratace protiiontů ($\text{Li}^+ \approx \text{Na}^+$, K^+ , Cs^+) a snižuje se téměř exponenciálně v rozsahu 1,5 – 4 nm, s délkou rozpadu řádově v jednotce nanometru. Experimenty na tenkých povrchově aktivních filmech také dokázaly přítomnost hydratačního efektu. [26, 27, 30, 31, 32, 33].

5 APLIKACE ELEKTROKINETICKÝCH JEVŮ

Mnoho praktických aplikací používajících disperzní systémy se vztahují k jejich koloidní stabilitě. V některých případech se upřednostňuje, aby systém agregoval co nejvíc, v jiných případech tomu musí být zabráněno. Bez ohledu na požadovaný stav, zeta potenciál může sloužit jako užitečný parametr k ukázení koloidní stability. Všechny ostatní faktory zůstávají konstantní. Tedy čím vyšší je zeta potenciál, tím stabilnější bude systém.

Například průmyslové a domácí odpadní vody obsahují různé pevné a tekuté částice, které jsou koloidně stabilní, často kvůli tomu, protože jsou pokryty nabitými biologickými povrchově aktivními látkami. Pro většinu z těchto částic, H^+ a OH^- ionty jsou náboje-určující ionty a tudíž je koloidní stabilita citlivá na pH. Úpravou pH může být dosaženo nízkých hodnot zeta potenciálu u většiny materiálů, takže k agregaci snadno dochází a materiály mohou být odstraněny sedimentací nebo filtrací. Ve skutečnosti, aby došlo k agregaci, by bylo nejlepší, aby některé komponenty měly kladné hodnoty zeta potenciálu a jiné záporné.

U některých ovocných džusů, například u pomerančového nebo rajčatového přispívá koloidní stabilita k žádoucí neprůzračnosti džusu. To může být ještě zlepšeno některými dalšími přísadami, které zvýší zeta potenciál dispergovaných částic. Také šampóny a vlasové kondicionéry přidáním určitých makroiontů, které mají velký zeta potenciál, mohou adsorbováním pomoci k nárůstu vlasového objemu.

Elektroosmóza může být využita ke zlepšení životního prostředí odstraněním polutantů z kontaminované půdy. Voda, která je vstřikována do půdy vytvoří potenciální rozdíl mezi elektrodami umístěnými na obou stranách kontaminované půdy a je tedy nucena protékat skrz zrnitou půdu, čímž strhává s sebou znečišťující látky. Elektroosmóza může být také použita k odstranění vody z porézních materiálů, jako jsou zeminy a kaly. Kromě toho také elektroosmóza zahrnuje elektrodialýzu pro odsolování vodných roztoků. Pod vlivem elektrického pole elektrolytické vodné roztoky jsou transportovány skrz kationty a anionty propouštějící membrány, které jsou vystaveny střídavému poli. Ionty jsou shromažďovány na membráně, která má stejný náboj a tímto způsobem je roztok separován do frakce zbavené elektrolytu a do frakce, která je o elektrolyt obohacená.

Při transportu (apolárních) kapalin by mělo být zabráněno proudovým potenciálům, například při transportu oleje v potrubí. Zejména v systémech s nízkou specifickou elektrickou vodivostí roztoku by takový transport mohl vést k velkým proudovým potenciálům, které by mohly způsobit explozi. Stejná situace nastává, když je obilí přepravováno v silech.

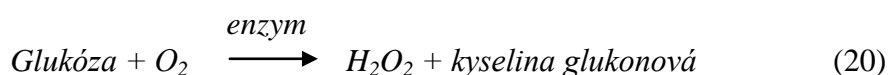
Elektroforéza se využívá v biochemii a molekulární biologii k charakterizaci anebo k oddělování směsi makroiontů, jako jsou proteiny, fragmenty DNA a tak podobně. Může to být provedeno v roztocích (v kapiláře), ale častěji na vlhkém filtračním papíře nebo v gelu například z polyakrylamidu, který se využívá jako migrační médium. Ve stacionární fázi, jako je například papír nebo gel, se ke zlepšení separace využije pH gradientu. Poté každá frakce přestane migrovat v hodnotě pH, při které se daná frakce nachází v izoelektrickém bodě, čili molekula je neutrální. Tato technika je známá jako izoelektrická fokusace.

Příkladem průmyslového využití elektroforézy je elektroforetické potažení vrstvou a elektroforetické zobrazování (imaging). V prvním případě tzv. elektrodepozice je materiál, který má být pokryt, přeměněn na elektrodu s opačným nábojem než mají částice, a proto tyto částice přilnou k povrchu.

Tato technika se zejména využívá k pokrývání povrchů, u kterých je jinak tento proces složitější, jako třeba u obrazovek, žárovek, vnitřních stěn plechovek od potravin a u karosérií aut. Elektroforetické zobrazování v tekutém prostředí je relativně novou technikou, která využívá koloidní částice dispergovaných pigmentů v tekutině, ke kterým může být přidána barva a tím selepší kontrast. Tato technika se využívá u plochých obrazovek a v zařízeních na kopírování [12].

Biologické senzory

V posledních desetiletích byla široká škála dostupných senzorů komerčně vyráběna pro detekci a analýzu biologických molekul v krvi a moči. Ve skutečnosti se tento trend stává více a více běžným pro různé biologické testy. Například stanovení a kontrola cukru v krvi je velmi důležitým využitím pro diabetiky. Mikrosenzor je založen na selektivní reakci mezi glukózou a enzymem (glukózooxidáza), podle rovnice uvedené níže.



Elektroda je kalibrována pomocí roztoku standardu (různé od 2 do 40 mmol glukózy na litr). Bylo zjištěno, že citlivost a spolehlivost s použitím jen malé kapičky krve (méně než 10 μ l) je velmi vysoká, tedy i vhodná pro diabetické kontroly [34, 35].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Na základě zadaných úkolů byly stanoveny následující cíle praktické části této diplomové práce:

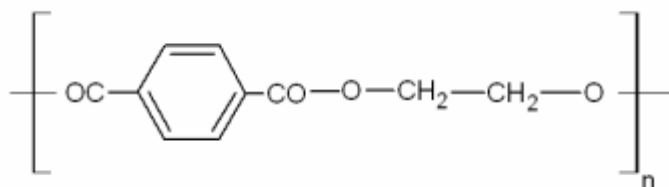
- 1) Provedení povrchové úpravy PET fólie v plazmochemických reaktorech o frekvencích 40 kHz, 13,56 MHz a 2,46 GHz a časech 6, 12, 18, 30, 42, 60, 120, 300, 600, 1200 sekund.
- 2) Stanovení statických kontaktních úhlů smáčení pro 3 odlišné kapaliny, a to pro deionizovanou vodu, diiodomethan a ethylenglykol.
- 3) Vypočítání povrchové energie a jejích jednotlivých složek pomocí SEE Systému způsobem Acid-Base.
- 4) Zjišťování zeta potenciálu upravované a neupravované fólie v závislosti na pH a na době modifikace analyzérem SurPASS.
- 5) Sledování modifikovaných povrchů pomocí SEM.
- 6) Charakterizace modifikovaných povrchů pomocí XPS.

7 POUŽITÝ MATERIÁL

Použitý materiál v experimentální části - PET fólie.

Polyethyltereftalát (PET)

Polyethyltereftalát je nejvýznamnější syntetický termoplastický semikrystalický lineární polyester, který se vyrábí polykondenzací kyseliny tereftalové a ethylenglykolu a probíhá ve dvou fázích. V první fázi se dimethyltereftalát reesterifikuje ethylenglykolem na bis (2-hydroxyethyl)tereftalát. Ve druhé fázi se provádí polyesterifikace za vydestilování nadbytečného ethylenglykolu za sníženého tlaku [4].



Obrázek 16 - Strukturní vzorec PET

Vlastnosti:

- velmi dobrá pevnost a možnost protažení $\sigma_p = 60\text{MPa}$, $\varepsilon_p = 100 - 300 \%$
- modul pružnosti: 2000 - 2700 MPa
- hustota: $\rho = 1,33 - 1,38 \text{ g/cm}^3$
- molární hmotnost (M_w): 19 000 – 66 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- teplota tání a teplota skelného přechodu: $T_m = 264 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_g = 72 - 81 \text{ }^\circ\text{C}$
- použití: $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ až $+130 \text{ }^\circ\text{C}$; nasákavost vody: 0,2 %
- krystalinita: 30 – 40 %

Má podobné vlastnosti jako PA, ale lepší stálost na světle, je fyziologicky inertní, chemicky odolný a má dobré bariérové vlastnosti vůči kyslíku a oxidu uhličitému. PET je výjimečně tvarově stálý, s dobrými mechanickými vlastnostmi, je oděruvzdorný a vykazuje nízký koeficient tření. Je vhodný na vytlačování, vstřikování a dloužení [4].

8 POUŽITÉ METODY

8.1 Plazmochemické reaktory pro nízkoteplotní plazma

Plazma, také někdy nazýváno čtvrtým skupenstvím hmoty, je podle definice kvazineutrální soubor částic obsahující volné nosiče nábojů, který vykazuje kolektivní chování, což znamená, že elektricky nabitě částice dokážou ovlivňovat pohyb dalších částic na poměrně dlouhou vzdálenost. O plazmatu se hovoří jako o čtvrtém skupenství hmoty, protože se svými vlastnostmi výrazně odlišuje od plyných, kapalných a pevných látek, dá se říct, že je to plyn s vyšším stupněm ionizace, ale nemůžeme označovat jakýkoliv ionizovaný plyn za plazma, protože každý plyn je v malém procentu ionizován. Obsahuje tedy volné elektricky nabitě částice (ionty a elektrony) způsobující jeho vodivost. Plazma se jeví jako nenabitá tekutina, která musí mít v průměru stejné množství kladných a záporně nabitých částic. Plazma je tedy ionizovaný plyn, který se navenek jeví jako elektricky neutrální. V objektu, kde působí plazma, se nosiče náboje (elektrony a atomy iontů) pohybují nezávisle na sobě. Takový útvar je elektricky vodivý a jako celek reaguje na vnější magnetické nebo elektrické pole. Slovo plazma pochází z řečtiny a znamená „něco zformovaného“. Plazma samotné také svítí – je to dáno excitovanými molekulami, které při přechodu zpět do základního stavu uvolňují energii v podobě fotonů.

Plazmatem může být například sluneční vítr, což je nepřetržitý proud částic od Slunce. Na Zemi se s plazmatem setkáváme například při různých výbojích, jiskrách nebo v podobě blesku. Plazma, se kterým se můžeme setkat na Zemi při atmosférickém tlaku, má teplotu několik tisíc stupňů Celsia. Lze tedy těžko využít její vlastnosti pro každodenní aplikace. Koncem devadesátých let předminulého století byla vyvinuta technologie, která dokáže připravit plazma za pokojové teploty a běžného tlaku.

Nízkoteplotní plazma má malý podíl ionizovaných částic, asi jedno procento. Teplota iontů je blízká okolní teplotě, ale rychlost pohybu elektronů odpovídá teplotám až několik desítek tisíc stupňů Celsia, což je možné zjistit z viditelných spekter výboje. Největší výhodou nízkoteplotního plazmatu je to, že nabízí prakticky neomezené možnosti pro úpravu povrchové struktury a chemického složení daného polymeru [36].

Plazmochemický reaktor umožňuje úpravu materiálů v atmosférách Ar, N₂, vzduchu, kyslíku a jejich směsí. Povrchu PET fólie byl modifikován v mikrovlnném (2,46 GHz), radiofrekvenčním (13,56 MHz) a vysocefrekvenčním výboji (40 kHz) ve vertikálních reaktorech.

rech s paralelními elektrodami a vzdušné atmosféře s průtokem plynu 20 sccm (standardní kubický centimetr za minutu).



Obrázek 17 - Plazmochemický reaktor Diener Electronic Pico

Druhy plazmatu: [37]

- **Slabě ionizované plazma**

Poměr ionizovaných částic k celkovému objemu je velmi malý. U ionizovaných částic dochází ke srážkám s molekulami plynu.

- **Silně ionizované plazma**

Zde převládají ionizované částice, kde dochází ke srážkám téměř výhradně mezi nimi.

- **Nízkoteplotní plazma**

Zde patří veškerá námi používaná plazmata v průmyslu. Teplota elektronů je v řádech 10⁴-10⁵ K. Může vzniknout elektrickými výboji v plynu.

- **Vysokoteplotní plazma**

Plně ionizované plazma. Teplota částic je kolem 1 MK.

8.1.1 Postup měření - příprava a následná úprava vzorků

Pro experimentální část diplomové práce bylo připraveno celkem 31 vzorků z PET fólie o rozměrech zhruba 5×5 cm. U každého ze tří typů plazmochemických reaktorů Diener Electronic Pico o různých frekvencích bylo použito 10 vzorků při různých časech v reaktoru, a to při 0 s, 6 s, 12 s, 18 s, 30 s, 42 s, 60 s, 120 s, 300 s, 600 s, 1200 s. Jak již bylo zmíněno (viz. 8.1), všechny tyto vzorky se upravovaly ve vertikálních reaktorech s paralelními elektrodami o frekvencích 2,46 GHz, 13,56 MHz a 40 kHz při vzdušné atmosféře a průtoku plynu 20 sccm.

8.2 Měření pomocí systému na hodnocení povrchové energie (Surface Energy Evaluation System „SEE Systém“)

Tento přístroj umožňuje měření statických kontaktních úhlů smáčení a následné vyhodnocení volné povrchové energie a jejich součástí. Také se SEE Systém dá využít pro snímání časového vývoje kapky. Dá se tedy říci, že lze popsat i kinetiku různých procesů, např. nasákavosti.

Měření probíhá tak, že se měřená kapka testované kapaliny umístí na povrch pevné látky (vzorku) pomocí mikropipety o objemu maximálně 10 μ l a zobrazí se pomocí barevné CCD kamery (obrázek 18). Nasnímané snímky jsou poté zobrazeny v programu a pomocí SEE softwaru jsou na povrch kapky přiřazeny body tak, aby co nejlíp kopírovaly její tvar, a taktéž se vyznačí rozhraní mezi pevnou látkou a kapalinou. Metodou nejmenších čtverců je přiřazena kružnice, která by se měla co nejvíce blížit tvaru kapky. Kontaktní úhel smáčení je potom vyhodnocený jako tangenta oblouku, který tvoří povrch kapky, resp. kružnice, s rozhraním mezi kapalinou a pevnou látkou. Kapka by měla být co nejmenší, řádově v jednotkách až desítkách μ l, aby bylo působení gravitační síly, které způsobuje deformaci kapky, co nejmenší. Malé kapky svým tvarem lépe odpovídají kružnici, a tedy vyhodnocení bude přesnější. Tímto způsobem se naměří kontaktní úhly pro různé kapaliny, nejčastěji však pro ethylenglykol, diiodomethan a deionizovanou vodu. SEE software dále také umožňuje výpočet průměrných kontaktních úhlů a povrchové energie na základě nejčastěji užívaných modelů, resp. teorií (např. Fowkesova teorie, Acido-bazická teorie, Zismanova teorie nebo OWRK teorie) [38].



Obrázek 18 - Surface Energy Evaluation System (SEE Systém)

8.2.1 Postup měření

Z každého upraveného vzorku (dle 8.1.1) byly nastříhány 3 pásy o délce 5 cm a šířce asi 1 cm. Poté se postupně pásy umísťovaly na místo určené pro vzorky a pro každou ze tří kapalin byl použit jeden pásek. Na každý pásek se mikropipetou o objemu 10 μ l nanášela používaná kapalina (v našem případě voda, ethylenglykol a diiodomethan) vždy po pěti kapkách od každé kapaliny rovnoměrně na každý pásek. Následně byla pomocí CCD kamery a SEE softwaru 6.3 vyhodnocována data kontaktních úhlů a nakonec spočítána povrchové energie. Tento způsob se opakoval pro všech 31 vzorků.

8.3 SurPASS - elektrokinetický povrchový analyzátor

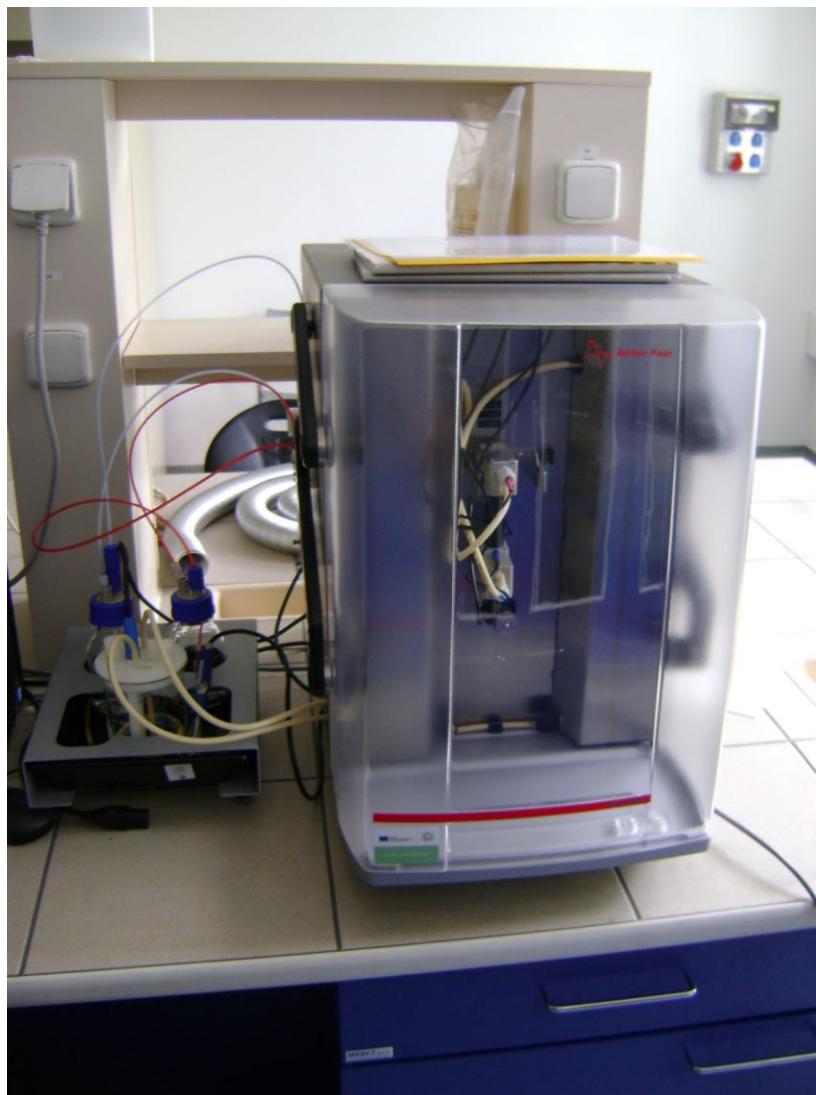
Elektrokinetický analyzátor nachází uplatnění v chemickém a materiálovém výzkumu a umožňuje zdokonalit a upravit povrchové charakteristiky a navrhnout nové specializované materiálové vlastnosti, např. polymerů, textilu, keramiky, skla nebo povrchově aktivních látek. Přístroj umožňuje sledování elektrokinetických efektů na rozhraní pevná látka/kapalina u vzorků pevných materiálů prakticky jakékoliv velikosti a tvaru. Pomocí něj se dají analyzovat i biomateriály, které přijdou do styku s tělem nebo mimo něj, např. umělé implantáty, krevní vaky, katétrů, kontaktní čočky atd.

Primární informací SurPASS je to, že umožňuje stanovit zeta potenciál a studovat adsorpční procesy kapaliny na pevném povrchu pomocí měření proudového potenciálu nebo tokového proudu makroskopických pevných látek.

Zředěný roztok elektrolytu cirkuluje skrz měřicí buňky obsahující pevný vzorek, čímž vytváří tlakový rozdíl. Nastane relativní pohyb nábojů v elektrické dvojvrstvě a tím dojde ke zvýšení proudového potenciálu. Tento proudový potenciál nebo popřípadě tokový proud je detekován elektrodami umístěnými na obou stranách vzorku. Současně se stanovuje vodivost elektrolytu, teplota a hodnota pH. Isoelektrický bod, který poskytuje hodnotnou informaci o povrchových vlastnostech a elektrostatických interakcích, je určován plně automaticky. Pro analýzu biomateriálů jsou použity různé roztoky simulující fyziologické podmínky. Rovněž skluzu, která se nachází v difúzní části elektrické dvojvrstvy oddělující od sebe stacionární a mobilní fázi nábojů, je přiřazován na tomto rozhraní zeta potenciál. Aplikací vnější síly paralelně k rozhraní pevná látka/kapalina vede k relativnímu pohybu mezi stacionární a mobilní fází a také k oddělení nábojů, čímž získáme hodnotu zeta potenciálu. Zeta potenciál je mezifázová vlastnost a je mimořádně důležitá pro pochopení chování pevných látek v mnoha technických procesech a poskytuje rovněž informaci o náboji a adsorpčních charakteristikách pevných povrchů. Díky integrované titrační jednotce může být zeta potenciál určován zcela automaticky v závislosti na pH hodnotě.

Potenciál zeta je indikátorem pro tvorbu náboje na rozhraní pevná látka/kapalina. Povrchový náboj se vytváří interakcí pevného povrchu s vodou. V přítomnosti vody jsou povrchové vlastnosti reprezentovány povrchovými funkčními skupinami, které způsobují to, že se povrch chová jako slabá kyselina nebo zásada. Proto je tvorba povrchového náboje závislá na hodnotách pH vodného roztoku elektrolytu. Nahromadění nositelů nábojů na rozhraní pevná látka/kapalina (tvorba elektrické dvojvrstvy) je založeno na:

- disociaci molekulárních povrchových skupin, adsorpci iontů nebo povrchově aktivních složek, jako jsou polyelektrolyty nebo povrchově aktivní látky, na pevný povrch
- rozpouštění iontů – rozsah těchto procesů závisí na chemickém složení a fyzikální struktuře pevné látky a na složení okolní kapaliny; tvorba elektrické dvojvrstvy, velikost a znaménko zeta potenciálu jsou proto popsány těmito vlastnostmi pevných a kapalných látek [39, 40].



Obrázek 19 - Elektrokinetický analyzátor SurPASS

8.3.1 Postup měření

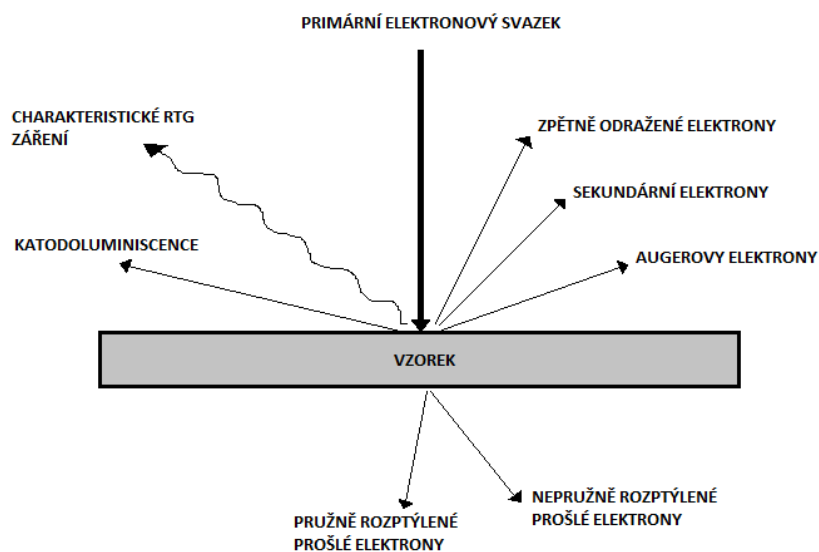
Z připravených modifikovaných fólií (dle 8.1.1) byly nastříhány vzorky o velikosti minimálně $5,5 \times 2,5$ cm. Dále musely být vzorky umístěny proti sobě a odděleny distanční vložkou. Jeden vzorek se opatřil otvory, protože roztok elektrolytu musel procházet i skrz analyzovaný vzorek. Byl připraven vodný roztok elektrolytu z 0,001 M KCl, 0,05 M HCl a 0,05 M NaOH. Vzorky byly upnuty ve vertikální poloze pomocí knoflíků upínací buňky. Po otevření ochranného krytu elektrokinetického analyzátoru se vzaly měřicí elektrody a vložily do děr upínací buňky (červená barva – levá strana, modrá barva - pravá strana). Na počítači se zapnul program VisioLab a mohlo začít měření. Vyplnil se popis vzorku a byly zkontrolovány nebo upraveny podmínky (pH titrace). Pro pH titraci muselo být definováno

nastavení, titrační kapaliny byly zařazeny do levé a pravé stříkačky a následně se vybrala levá nebo pravá stříkačka titrační jednotky elektrokinetického analyzátoru pro kyselinu nebo zásadu kvůli změně pH roztoku elektrolytu. Poté se zadal rozdíl pH, kterého bylo třeba dosáhnout v titračním programu. Titrační jednotka byla naplněna kapalinou (bez bublinek) a titrační špičky (konce hadic, ze kterých byly přiváděny kapaliny) byly zavedeny v kádince uvnitř elektrolytu. Minimální a maximální hodnota pH určovala konec titrace v závislosti na použité titrační kapalině (kyselina nebo zásada).

8.4 SEM – Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronový mikroskop (dále SEM) je přístroj určený k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Je ho možné do jisté míry považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle, na rozdíl od něho je výsledný obraz tvořen pomocí sekundárního signálu - odražených nebo sekundárních elektronů, které jsou usměrňovány magnetickými nebo elektromagnetickými čočkami. Díky tomu je zobrazení v SEM považováno za nepřímou metodu. Zdrojem elektronů může být žhavené wolframové vlákno. Elektrony jsou vytrhovány z hrotu katody na základě termoemise. Velkou předností SEM v porovnání se světelným mikroskopem je jeho velká hloubka ostrosti, v důsledku které lze z dvojrozměrných fotografií ze SEM nalézt jistý trojrozměrný aspekt. Další předností těchto mikroskopů je, že v komoře preparátů vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších, např. rtg záření, Augerovy elektrony, katodoluminiscence, které nesou mnoho dalších informací o vzorku. Při jejich detekci je možné určit např. prvkové složení preparátu v dané oblasti a při porovnání s vhodným standardem určit i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků.

Odlišný princip je u tzv. FE SEM (Field Emission SEM), kde jsou elektrony emitovány za studena díky tunelovému jevu. Vytržené elektrony jsou urychlovány rozdílem potenciálů (0,5 – 30 kV) a fokusovány. Po dopadu na vzorek se v důsledku nepružných a pružných srážek generuje pestrá paleta signálů, které lze detekovat; nejběžněji se detekují sekundární elektrony (SE) a elektrony zpětně odražené (BSE) [41, 42].



Obrázek 20 – Schéma interakce elektronového svazku se vzorkem

8.4.1 Postup měření

Vzorek musí být vodivý. Vzorky, které nejsou vodivé, je potřeba pokrýt tenkou vrstvou kovu případně jiného vodivého materiálu. Většinou se používá zlato. Lze ale nanést i vrstvu grafitu, případně jiné látky zabezpečující vodivost.

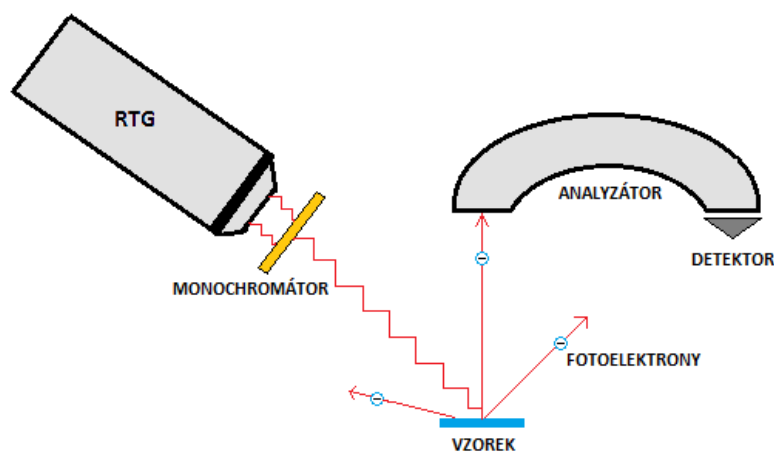
Vzorek se umístí do evakuované nádoby. Poté se do ní přivede argon a díky elektrickému poli ztratí elektron, čímž se nabíjí kladně. Takto nabitý argon je přitahován ke zlatému nánosu, který je nabit záporně. Argon funguje jako stěrka a stírá atomy zlata, které pak usadají na povrch vzorku.

Vzorek o velikosti zhruba 1×1 cm s dobou úpravy 300 sekund v plazmochemickém reaktoru o frekvenci 13,56 MHz byl umístěn na kovový držák opatřený oboustrannou lepicí páskou, na kterou se měřený vzorek přilepil a následně byl vložen do přístroje Vega II Te-scan. Experiment probíhal již zcela automaticky, pouze bylo nutné vzorek přiblížit na požadované zvětšení (30 000 krát), provést fokusaci a snímek uložit do požadované složky.

8.5 XPS – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) někdy také označována jako elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA) je technika pro analýzu povrchové chemie materiálu. XPS může měřit jak empirický vzorec nebo prvkové složení, tak i to, jakými vazbami jsou atomy s okolím vázány. Metoda také umožňuje určit tloušťku velmi tenkých vrstev a pomocí úhlově závislých měření také rozložení sledovaných atomů v závislosti na hloubce pod povrchem vzorku. Pracuje se v podmínkách velmi nízkých tlaků nezbytných pro provoz žhavých katod a elektronových násobičů, zajišťujících dostatečně dlouhé volné dráhy elektronů pro jejich pohyb v systému vzorek-detektor. Principem je to, že analyzovaný vzorek je ozařován svazkem rentgenových paprsků, kde dojde k excitaci elektronů atomů, a v případě, že je jejich vazebná energie nižší než energie rentgenových paprsků, dojde k emitaci z velmi tenké horní vrstvy povrchu analyzovaného vzorku za současného měření kinetické energie emitovaných fotoelektronů.

Jde tedy o detekci fotoelektronů, které jsou emitovány z hloubky 1-10 nm. Tato hloubka je zhruba dvacet atomových vrstev. Fotoelektronové spektrum je zaznamenáváno počítáním vystřelených elektronů v rozsahu jejich kinetických energií. Každý elektron, který je emitován z atomu, má určitou charakteristickou kinetickou energii, která je měřena hemisférickým analyzátozem a poté zobrazena ve spektru ve formě pík při dopadu do detektoru. Intenzity a energie fotoelektronových pík umožňují identifikaci a kvantifikaci všech povrchových prvků. Pomocí XPS se dají měřit všechny prvky kromě vodíku a helia. Jedná se o povrchově nedestruktivní techniku. Hloubkové analýzy se docílí, pokud je využito leptání vzorku pomocí iontového bombardování [43, 44].



Obrázek 21 - Schéma uspořádání fotoelektronového spektrometru

Jedno měření trvá řádově několik minut až hodin podle toho, jakého rozlišení potřebujeme docílit. Celý systém pracuje v podmínkách ultra vysokého vakua, tedy řádově 10^{-7} až 10^{-9} Pa. Jako zdroj rentgenového záření se převážně využívá rentgenka, konkrétně čáry Al K_{α} s energií 1486,6 eV a šířkou čáry 0,85 eV nebo Mg K_{α} s energií 1253,6 eV a šířkou čáry 0,7 eV [44].

8.5.1 Postup měření

Z každého modifikovaného vzorku (dle 8.1.1) byly nastříhány čtverečky o velikosti zhruba 1×1 cm. Měření bylo provedeno na přístroji TFA XPS Physical Electronic. Hodnota ultra vakua byla přibližně 10^{-8} Pa a atomy analyzovaných vzorků byly excitovány monochromatickým rentgenovým zářením Al K_{α} s energií 1486,6 eV. Detektor byl umístěn pod úhlem 45° . Měření probíhalo ve Slovinsku na spolupracující instituci (Jožef Stefan Institut). Vyhodnocení již probíhalo na naší fakultě.

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

9.1 Měření kontaktních úhlů

Měření kontaktního úhlu smáčení probíhalo na přístroji „SEE System“ (Surface Energy Evaluation System). Mezi hlavní výhody tohoto přístroje řadíme zejména to, že nanosená kapka je snímána díky difúznímu světlu. Tím lze docílit, že v průběhu měření nedojde k zahřívání kapky, a tím její deformaci, případně k vypařování kapky. Získané obrázky byly vyhodnoceny manuálně a v tabulkách jsou uvedeny jejich průměrné hodnoty. Z nich pak byly vypočteny i příslušné hodnoty povrchových energií.

Ze získaných hodnot je zřejmé následující. Pro PET fólie upravené ve výboji o frekvenci 40 kHz je patrný značný pokles kontaktního úhlu, zejména pro deionizovanou vodu již po šesti sekundách úpravy v plazmatu. S narůstajícím časem lze vidět i další pokles hodnot kontaktního úhlu, který z původních přibližně 70° klesá až na přibližně 14°. Takto dramatický pokles si lze vysvětlit tím, že úprava v plazmatu velmi výrazně mění povrchové charakteristiky vzorku, zejména jeho chemické složení, kdy tato úprava generuje na povrchu studovaného polymerního substrátu funkční skupiny odpovědné za zvýšenou smáčivost. Pro hodnoty povrchové energie lze naopak konstatovat nárůst této hodnoty s dobou plazmové úpravy. Pro vzorek upravený při frekvenci 13,56 MHz lze konstatovat přibližně totéž, nicméně je z výsledků patrné, že efektivita úpravy při této frekvenci je oproti 40 kHz nižší, což je v souladu s literaturou. Lze si taktéž povšimnout mírných oscilací v hodnotách kontaktního úhlu s časem plazmové úpravy, která je dána zejména tím, že již krátká doba úpravy postačí k maximálně dosažitelné úpravě povrchu a s narůstajícím časem dochází vždy jen k ablaci a opětovné modifikaci daného vzorku. Pro hodnoty povrchové energie nelze uzavřít obdobným závěrem, jako v případě plazmové úpravy při frekvenci 40 kHz, neboť celková povrchová energie dosahuje lokálního minima přibližně kolem jedné minuty času opracování a dále stoupá. V případě PET fólií upravených ve výboji o frekvenci 2,46 GHz platí totéž, co pro předchozí vzorky s tím, že hodnoty se blíží vzorkům upraveným při frekvenci 40 kHz, a to i pro hodnoty povrchové energie. Uvedené výsledky jsou zpracovány ve formě následujících tabulek 3 až 10.

Tabulka 3 - Kontaktní úhly neupraveného vzorku PET fólie

Doba úpravy (s)	Kapalina	Kontaktní úhel Θ (°)	Chyba kontaktního úhlu Θ (°)
0	Deionizovaná voda	70,8	7,0
	Dijodomethan	24,6	7,1
	Ethylenglykol	49,8	6,9

Tabulka 4 - Kontaktní úhly vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 40 kHz

Doba úpravy (s)	Kapalina	Kontaktní úhel Θ (°)	Chyba kontaktního úhlu Θ (°)
6	Deionizovaná voda	31,4	6,2
	Dijodomethan	19,4	2,2
	Ethylenglykol	10,6	4,2
12	Deionizovaná voda	28,3	2,8
	Dijodomethan	20,0	7,2
	Ethylenglykol	8,2	3,1
18	Deionizovaná voda	26,4	4,2
	Dijodomethan	19,3	2,3
	Ethylenglykol	8,7	3,2
30	Deionizovaná voda	25,9	3,7
	Dijodomethan	18,0	1,8
	Ethylenglykol	11,0	3,4
42	Deionizovaná voda	25,9	4,5
	Dijodomethan	18,0	1,1
	Ethylenglykol	9,8	2,7
60	Deionizovaná voda	25,7	4,5
	Dijodomethan	17,2	2,1
	Ethylenglykol	8,9	4,9
120	Deionizovaná voda	25,3	7,3
	Dijodomethan	17,1	2,6
	Ethylenglykol	7,9	2,8
300	Deionizovaná voda	23,8	7,3
	Dijodomethan	16,1	2,0
	Ethylenglykol	7,2	3,1
600	Deionizovaná voda	17,3	3,4
	Dijodomethan	13,7	1,4
	Ethylenglykol	7,1	2,6
1200	Deionizovaná voda	13,9	3,2
	Dijodomethan	13,4	0,6
	Ethylenglykol	6,9	1,3

Tabulka 5 - Kontaktní úhly vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 13,56 MHz

Doba úpravy (s)	Kapalina	Kontaktní úhel Θ (°)	Chyba kontaktního úhlu Θ (°)
6	Deionizovaná voda	38,6	8,2
	Dijodomethan	27,6	4,4
	Ethylenglykol	36,2	3,4
12	Deionizovaná voda	32,5	8,6
	Dijodomethan	25,8	3,5
	Ethylenglykol	15,7	8,3
18	Deionizovaná voda	26,4	9,9
	Dijodomethan	25,3	9,7
	Ethylenglykol	13,1	6,2
30	Deionizovaná voda	45,5	3,9
	Dijodomethan	26,9	9,7
	Ethylenglykol	17,4	2,2
42	Deionizovaná voda	45,6	1,7
	Dijodomethan	29,2	4,6
	Ethylenglykol	17,8	2,4
60	Deionizovaná voda	42,2	6,0
	Dijodomethan	27,6	2,7
	Ethylenglykol	17,4	1,6
120	Deionizovaná voda	39,8	2,7
	Dijodomethan	26,7	4,9
	Ethylenglykol	13,4	1,6
300	Deionizovaná voda	36,3	8,6
	Dijodomethan	24,5	2,7
	Ethylenglykol	11,1	1,9
600	Deionizovaná voda	31,5	6,1
	Dijodomethan	25,4	5,1
	Ethylenglykol	16,2	5,0
1200	Deionizovaná voda	27,0	3,6
	Dijodomethan	22,3	1,2
	Ethylenglykol	9,0	2,6

Tabulka 6 - Kontaktní úhly vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 2,46 GHz

Doba úpravy (s)	Kapalina	Kontaktní úhel Θ (°)	Chyba kontaktního úhlu Θ (°)
6	Deionizovaná voda	32,0	5,5
	Dijodomethan	20,9	2,4
	Ethylenglykol	16,5	3,0
12	Deionizovaná voda	31,3	2,4
	Dijodomethan	17,9	5,7
	Ethylenglykol	14,3	3,5
18	Deionizovaná voda	29,3	4,1
	Dijodomethan	17,8	9,8
	Ethylenglykol	12,7	5,3
30	Deionizovaná voda	27,3	2,9
	Dijodomethan	19,6	7,3
	Ethylenglykol	12,1	4,7
42	Deionizovaná voda	25,4	3,7
	Dijodomethan	18,6	4,6
	Ethylenglykol	11,1	3,1
60	Deionizovaná voda	24,2	2,0
	Dijodomethan	18,3	0,6
	Ethylenglykol	11,3	9,7
120	Deionizovaná voda	24,7	6,3
	Dijodomethan	17,4	8,7
	Ethylenglykol	9,5	6,7
300	Deionizovaná voda	20,9	1,7
	Dijodomethan	18,8	1,4
	Ethylenglykol	10,4	1,1
600	Deionizovaná voda	15,4	1,7
	Dijodomethan	17,7	2,1
	Ethylenglykol	10,5	1,9
1200	Deionizovaná voda	13,9	5,2
	Dijodomethan	15,1	1,8
	Ethylenglykol	9,5	2,9

9.2 Vyhodnocení povrchové energie připravených vzorků

Tabulka 7 - Povrchová energie pro neupravený vzorek PET fólie

Doba úpravy (s)	γ^{total} [mJ/m ²]	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]	γ^+ [mJ/m ²]	γ^- [mJ/m ²]
0	52,4	46,3	6,1	0,6	16,4

Tabulka 8 - Povrchová energie vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 40 kHz

Doba úpravy (s)	γ^{total} [mJ/m ²]	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]	γ^+ [mJ/m ²]	γ^- [mJ/m ²]
6	54,9	48,0	7,0	0,2	55,1
12	55,5	47,8	7,7	0,3	58,8
18	57,0	48,0	9,0	0,3	61,4
30	58,8	48,3	10,4	0,4	62,8
42	58,3	48,3	10,0	0,4	62,3
60	58,6	48,6	10,0	0,4	62,3
120	58,6	48,6	10,3	0,4	62,7
300	59,7	48,8	10,8	0,5	64,3
600	63,7	49,4	14,3	0,7	71,2
1200	64,9	49,4	15,5	0,8	74,1

Tabulka 9 - Povrchová energie vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 13,56 MHz

Doba úpravy (s)	γ^{total} [mJ/m ²]	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]	γ^+ [mJ/m ²]	γ^- [mJ/m ²]
6	63,1	45,2	17,9	1,3	60,5
12	51,9	45,9	6,0	0,2	55,2
18	54,3	46,1	8,3	0,3	62,6
30	46,0	45,5	0,5	0,0	35,9
42	45,7	44,6	1,2	0,0	35,8
60	46,1	45,2	0,9	0,0	41,1
120	46,4	45,5	0,9	0,0	43,2
300	49,1	46,3	2,7	0,0	47,9
600	53,0	46,0	7,1	0,2	57,0
1200	54,9	47,1	7,8	0,3	60,6

Tabulka 10 - Povrchová energie vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 2,46 GHz

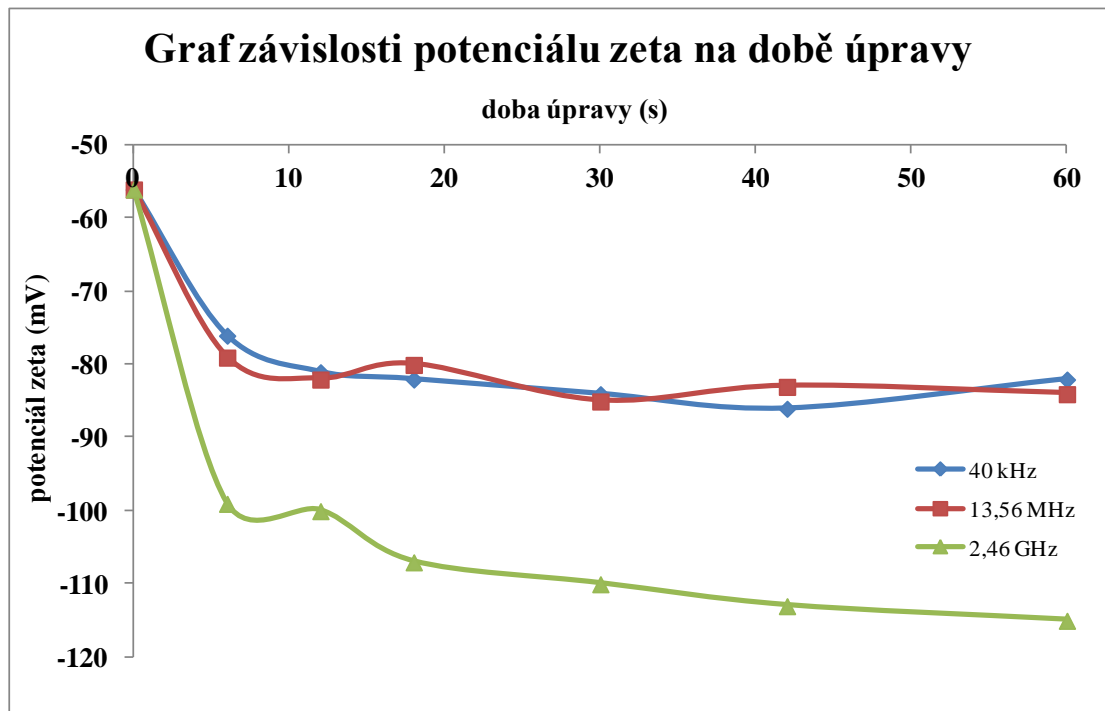
Doba úpravy (s)	γ^{total} [mJ/m ²]	γ^{LW} [mJ/m ²]	γ^{AB} [mJ/m ²]	γ^+ [mJ/m ²]	γ^- [mJ/m ²]
6	56,1	47,5	8,6	0,3	56,5
12	57,3	48,4	8,9	0,4	56,7
18	57,7	48,4	9,3	0,4	58,8
30	57,5	47,9	9,6	0,4	61,2
42	58,7	48,2	10,5	0,4	63,4
60	59,5	48,3	11,3	0,5	64,9
120	59,2	48,5	10,7	0,5	63,7
300	60,4	48,1	12,3	0,6	68,4
600	63,3	48,4	14,9	0,8	73,8
1200	64,9	49,1	15,8	0,8	74,7

9.3 SurPASS – elektrokinetický povrchový analyzátor

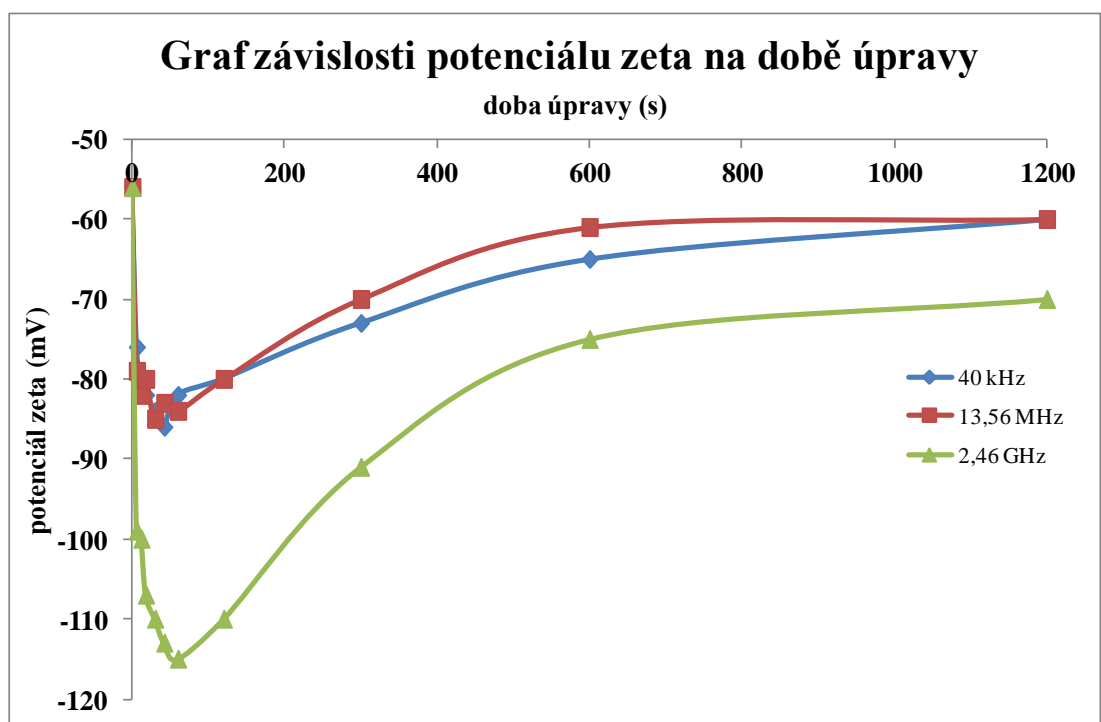
Elektrokinetický potenciál byl měřen pomocí přístroje SurPASS. Jde o elektrokinetický analyzátor, který měří vliv pH a iontové síly na zeta potenciálu. V našem případě byly měřeny závislosti zeta potenciálu na době úpravy v plazmatu a dále závislosti zeta potenciálu na pH prostředí. Uvedené výsledky jsou graficky zpracovány (obrázek 22 – 24).

Z naměřených hodnot je zřejmé, že plazmová úprava má velmi výrazný vliv na elektrokinetické vlastnosti studovaného materiálu. Již velmi krátká úprava vede k významnému snížení hodnoty zeta potenciálu z původních přibližně -50 mV na hodnotu okolo -80 mV pro výboje o frekvenci 40 kHz a 13,56 MHz a pro 2,46 GHz hodnoty nabývají přibližně -110 mV. Doba plazmové úpravy delší než dvě minuty hodnotu zeta potenciálu již dále nesnižuje, nýbrž pozvolna zvyšuje, a to pro vzorky upravené při všech frekvencích.

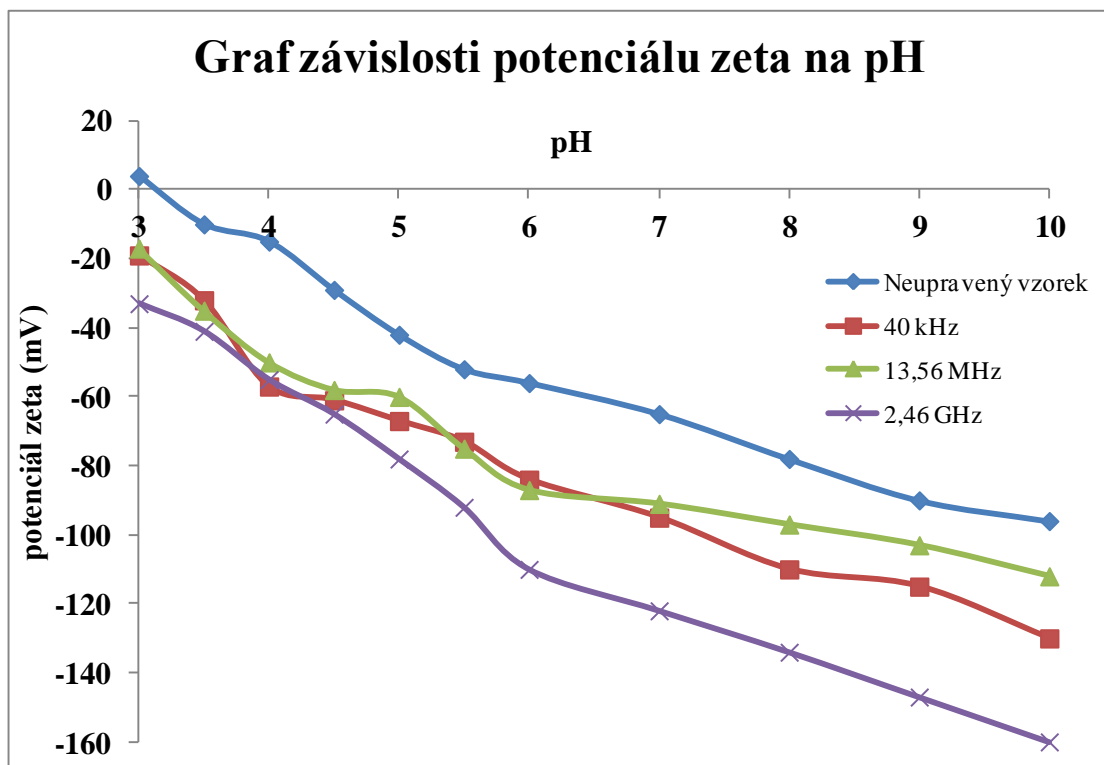
Při porovnání vzorků v závislosti zeta potenciálu na hodnotě pH docházíme k obdobným trendům, kdy s narůstajícím pH dochází k přibližně lineárnímu poklesu hodnoty zeta potenciálu. Z grafů je opět patrná podobnost hodnot mezi vzorky upravenými při frekvenci 40 kHz a 13,56 MHz. Pro vzorek opracovaný při frekvenci 2,46 GHz byly naměřeny hodnoty zeta potenciálu ještě nižší, což koreluje se získanou závislostí zeta potenciálu na době úpravy v plazmatu.



Obrázek 22 - Graf závislosti potenciálu zeta na době úpravy plazmatem v čase 0 až 60 s



Obrázek 23 - Graf závislosti potenciálu zeta na době úpravy plazmatem v čase 0 až 1200 s

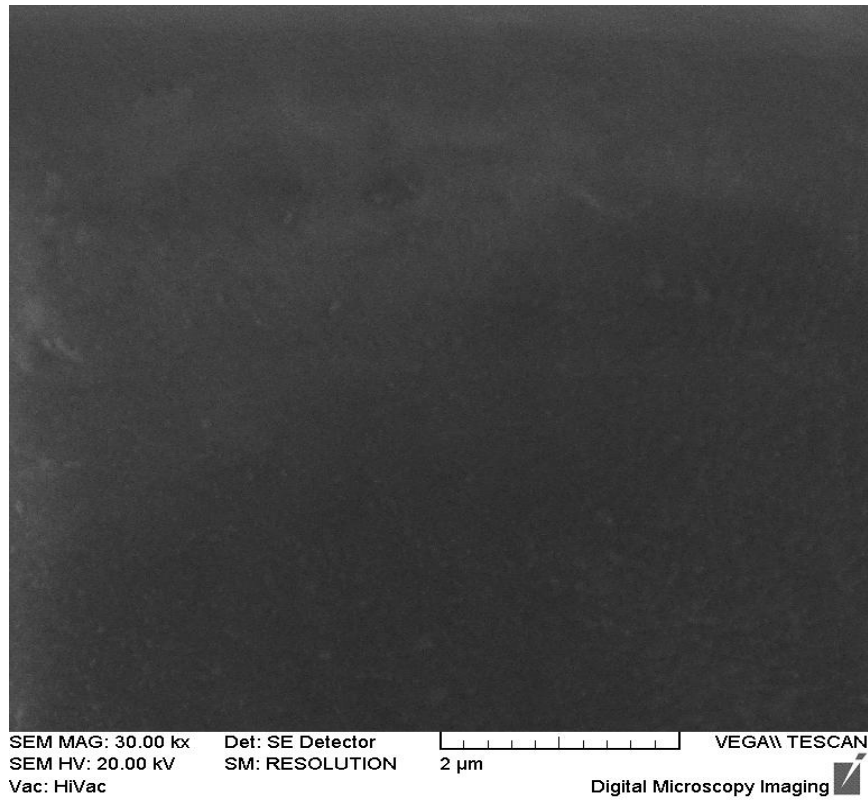


Obrázek 24 - Graf závislosti potenciálu zeta na pH

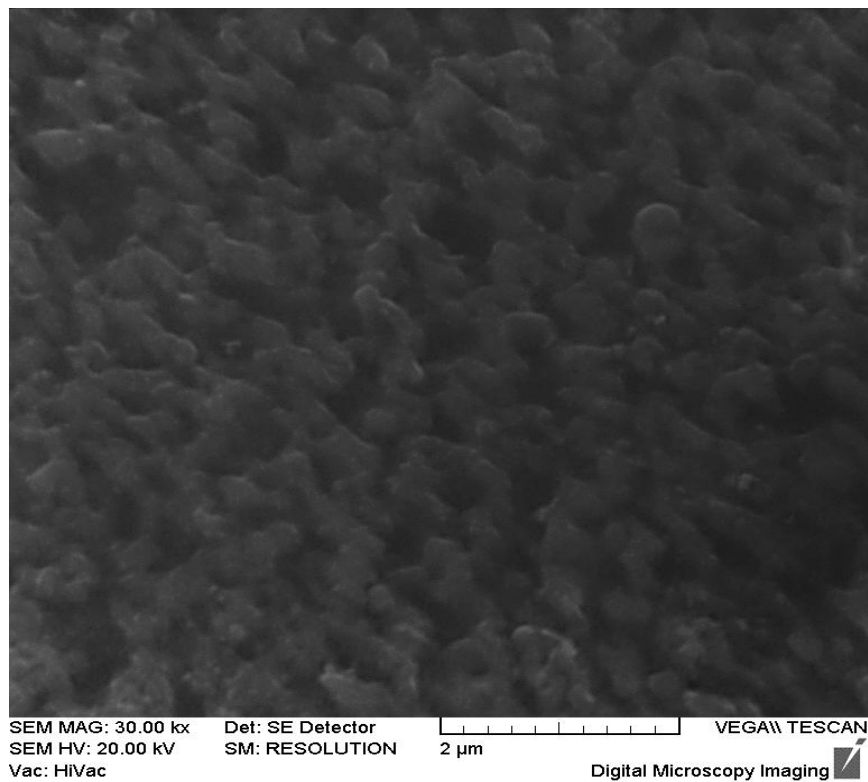
9.4 SEM – Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie byla použita pro vizualizaci topografické struktury povrchu vzorku. Z důvodu obsazenosti přístroje bylo možné porovnat neupravený vzorek a vzorek po úpravě v plazmatu o frekvenci 13,56 MHz s dobou úpravy 300 sekund. Tyto obrázky jsou následně uvedeny (obrázek 25 a 26).

Z uvedených obrázků plyne, že úprava PET fólie v nízkoteplotním plazmatu má za následek výraznou změnu v topografii povrchové struktury měřeného vzorku. V případě neupraveného vzorku lze pozorovat poměrně hladkou povrchovou strukturu, kdy případné drobné nerovnosti mohou být způsobeny během zpracovatelského procesu. K jiným závěrům však lze dojít v případě vzorku opracovaného. Topografie povrchu došla výrazné změny, kdy při daném zvětšení drsnost vzorku vizuálně velmi výrazně narostla. Tento jev je v souladu s literaturou a dokládá to, že povrchovou úpravou syntetických polymerních materiálů lze docílit nejen změny chemické struktury povrchu materiálů, ale i jejich povrchové topografie. Tohoto efektu se v praxi využívá kupříkladu ke zlepšení procesu tisku, lepení, interakce s buňkami a mnoha jiných.



Obrázek 25 - Neoplazmovaný vzorek PET fólie



Obrázek 26 - Plazmovaný vzorek PET fólie při frekvenci 13,56 MHz a době 300 s

9.5 XPS – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie byla měřena na našem partnerském pracovišti ve Slovinsku. Účelem této metody je zejména zjistit zastoupení jednotlivých prvků (případně funkčních skupin) na povrchu měřeného vzorku. V důsledku nákladnosti měření byly zvoleny vybrané série vzorků pro analýzu. U těchto vzorků bylo zkoumáno zastoupení C1s, N1s a O1s a vzájemné poměry N/C a O/C. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce (tabulka číslo 11).

Z naměřených výsledků plyne, že neupravený vzorek PET vykazuje přítomnost uhlíku a kyslíku, což odpovídá teoretickým předpokladům. Vodík touto metodou nelze detekovat, a proto ve výsledcích absentuje. Po plazmové úpravě v atmosféře vzduchu při frekvenci 40 kHz dochází k rozdílům v chemickém složení povrchové struktury zkoumaného vzorku. Hodnota kvantifikující obsah uhlíku se snížila z původních přibližně 73 % zastoupení na zhruba 62 % po již 6 sekundách úpravy v plazmatu. Delší doba plazmové úpravy hodnotu procentuálního zastoupení uhlíku dále snižuje, ovšem ne již tak významně. Se stejným trendem naopak vzrůstá poměrné zastoupení kyslíku ve funkčních skupinách povrchu zkoumaného materiálu, kdy z původních přibližně 27 % hodnota roste až na konečných asi 41 %. V případě zastoupení dusíku dochází k jeho inkorporaci do povrchových funkčních skupin taktéž již po krátké úpravě v plazmatu. Hodnota procentuálního zastoupení dusíku osciluje kolem 1 %. Lze tedy uzavřít tím, že úprava PET v nízkoteplotním plazmatu je způsobila změnit chemické složení povrchové struktury. K inkorporaci polárních funkčních skupin však může dojít i z dalšího důvodu. Je to dáno tím, že úpravou PET fólie v nízkoteplotním plazmatu dojde ke generaci volných radikálů na povrchu a ty pak mohou interagovat s atmosférou vzduchu i po vyjmutí z plazmového reaktoru. Pro PET vzorek opracovaný při frekvencích 13,56 MHz a 2,46 GHz lze konstatovat přibližně stejné závěry. S tím rozdílem, že efektivita úpravy při těchto frekvencích se z naměřených výsledků jeví oproti reaktoru pracujícího při 40 kHz jako méně efektivní. Nejprehlednějším ukazatelem změn v chemické struktuře povrchu lze označit poměr O/C, který je taktéž přítomen v následující tabulce.

Tabulka 11 - Výsledky měření pomocí metody XPS

Vzorek	C1s	N1s	O1s	N/C	O/C
neupravený PET	72,9	0,0	27,1	0,000	0,372
PET 40 kHz, 6 s	61,8	1,2	37,0	0,019	0,599
PET 40 kHz, 30 s	58,9	0,9	40,2	0,015	0,683
PET 40 kHz, 120 s	58,3	0,7	41,0	0,012	0,703
PET 40 kHz, 600 s	57,9	0,8	41,3	0,014	0,713
PET 13,56 MHz, 6 s	67,9	0,9	31,2	0,013	0,459
PET 13,56 MHz, 30 s	66,8	0,8	32,4	0,012	0,485
PET 13,56 MHz, 120 s	66,2	0,9	32,9	0,014	0,497
PET 13,56 MHz, 600 s	65,8	0,8	33,4	0,012	0,508
PET 2,45 GHz, 6 s	68,3	0,8	30,9	0,012	0,452
PET 2,45 GHz, 30 s	64,2	0,7	35,1	0,011	0,547
PET 2,45 GHz, 120 s	63,9	0,8	35,3	0,013	0,552
PET 2,45 GHz, 600 s	63,6	0,9	35,5	0,014	0,558

ZÁVĚR

Výsledky této diplomové práce lze shrnout následovně:

- Ke splnění cílů práce bylo nezbytné připravit plazmově opracované vzorky syntetického polymerního materiálu PET. Tohoto bylo dosaženo jejich úpravou v nízko-plotním plazmatu o frekvencích 40 kHz, 13,56 MHz a 2,46 GHz. Takto připravené vzorky byly dále porovnávány pomocí měření statického kontaktního úhlu smáčení, povrchové energie, elektrokinetického potenciálu zeta, rastrovací elektronové mikroskopie a rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Největší důraz byl kladen na měření elektrokinetického potenciálu a další metody byly zvoleny ke srovnání získaných výsledků.
- Měření kontaktních úhlů smáčení a výpočet povrchové energie:

Z naměřených hodnot je patrný značný pokles kontaktního úhlu pro PET fólie upravené ve výboji o frekvenci 40 kHz, zejména pro deionizovanou vodu již po šesti sekundách úpravy v plazmatu. S narůstajícím časem lze vidět i další pokles hodnot kontaktního úhlu, který z původních přibližně 70° klesá až na přibližně 14°.

Pro hodnoty povrchové energie lze naopak konstatovat nárůst této hodnoty s dobou plazmové úpravy. Pro vzorek upravený při frekvenci 13,56 MHz lze říci přibližně totéž, nicméně je z výsledků patrné, že efektivita úpravy při této frekvenci je oproti 40 kHz nižší. V případě plazmové úpravy při frekvenci 40 kHz celková povrchová energie dosahuje lokálního minima přibližně kolem jedné minuty času opracování a pak dále stoupá. U PET fólií upravených ve výboji o frekvenci 2,46 GHz platí totéž, co pro předchozí vzorky s tím, že hodnoty se blíží vzorkům upraveným při frekvenci 40 kHz, a to i pro hodnoty povrchové energie.

- SurPASS – elektrokinetický povrchový analyzátor:

Již velmi krátká úprava vede k významnému snížení hodnoty zeta potenciálu z původních přibližně -50 mV na hodnotu okolo -80 mV pro výboje o frekvenci 40 kHz a 13,56 MHz a pro 2,46 GHz hodnoty nabývají přibližně -110 mV. Doba plazmové úpravy delší než dvě minuty hodnotu zeta potenciálu již dále nesnižuje, nýbrž pozvolna zvyšuje, a to pro vzorky upravené při všech frekvencích.

Při porovnání vzorků v závislosti zeta potenciálu na hodnotě pH docházíme k obdobným trendům, kdy s narůstajícím pH dochází k přibližně lineárnímu poklesu hodnoty zeta potenciálu. Z grafů je opět patrná podobnost hodnot mezi vzorkami upravenými při frekvenci 40 kHz a 13,56 MHz. Pro vzorek opracovaný při frekvenci 2,46 GHz byly naměřeny hodnoty zeta potenciálu ještě nižší.

- Rastrovací elektronová mikroskopie:

Úprava PET fólie v nízkoteplotním plazmatu má za následek výraznou změnu v topografii povrchové struktury měřeného vzorku. V případě neupraveného vzorku lze pozorovat poměrně hladkou povrchovou strukturu, kdy případné drobné nerovnosti mohou být způsobeny během zpracovatelského procesu. K jiným závěrům však lze dojít v případě vzorku opracovaného. Topografie povrchu došla výrazné změny, kdy při daném zvětšení drsnost vzorku vizuálně velmi výrazně narostla.

- Rentgenová fotoelektronová spektroskopie:

Z naměřených výsledků plyne, že neupravený vzorek PET vykazuje přítomnost uhlíku a kyslíku, což odpovídá teoretickým předpokladům. Po plazmové úpravě v atmosféře vzduchu při frekvenci 40 kHz dochází k rozdílům v chemickém složení povrchové struktury zkoumaného vzorku. Hodnota kvantifikující obsah uhlíku se snížila z původních přibližně 73 % zastoupení na zhruba 62 % po již 6 sekundách úpravy v plazmatu. Delší doba plazmové úpravy hodnotu procentuálního zastoupení uhlíku dále snižuje, ovšem ne již tak významně. Se stejným trendem naopak vzrůstá poměrné zastoupení kyslíku ve funkčních skupinách povrchu zkoumaného materiálu, kdy z původních přibližně 27 % hodnota roste až na konečných asi 41 %. V případě zastoupení dusíku dochází k jeho inkorporaci do povrchových funkčních skupin taktéž již po krátké úpravě v plazmatu. Hodnota procentuálního zastoupení dusíku osciluje kolem 1 %. Lze tedy uzavřít tím, že úprava PET v nízkoteplotním plazmatu je způsobilá změnit chemické složení povrchové struktury. Pro PET vzorek opracovaný při frekvencích 13,56 MHz a 2,46 GHz lze konstatovat přibližně stejné závěry, s tím rozdílem, že efektivita úpravy při těchto frekvencích se z naměřených výsledků jeví oproti reaktoru pracujícího při 40 kHz jako méně efektivní.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [2] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární Chemie I*. UTB ve Zlíně, Fakulta technologická, 2005, 106 s.
- [3] KLÁSEK, Antonín. *Nauka o polymerech II - Biopolymery*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1980. 115 s.
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [5] MLEZIVA, Josef, J. ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [6] WU, Souheng. *Polymer interface and adhesion*. New York: M. Dekker, c1982, xiii, 630 p. ISBN 0824715330.
- [7] HIEMENZ, Paul C. *Principles of colloid and surface chemistry*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, c1986, xv, 815 p. ISBN 0824774760.
- [8] EBNESAJJAD, Sina, EBNESAJJAD, Cyrus. *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2006. 260 p. ISBN 0-8155-1523-5.

- [9] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-7080-579-x.
- [10] POLÁŠEK, R. *Měření povrchové energie práškových materiálů*. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Fakulta přírodovědecká, 2010.
- [11] KVÍTEK, L., PANÁČEK, A. *Základy koloidní chemie*. Olomouc, 2007. [online]. [cit. 2014-03-15]. Dostupné z WWW: <<http://fch.upol.cz/skripta/kol/koch.pdf>>.
- [12] NORDE, Willem. *Colloids and Interfaces in Life Sciences and Bionanotechnology*. 2nd rev. & expanded ed. Boca Raton, FL: CRC Press, c2011, xvii, 477 p. ISBN 14-398-1718-9.
- [13] NanoComposix Europe. *Zeta Potential*. [online]. [cit. 2014-01-19]. Dostupné z WWW: <<http://nanocomposix.eu/pages/characterization-techniques#zeta-potential>>.
- [14] Zeta. *About Zeta Potential*. [online]. [cit. 2014-01-19]. Dostupné z WWW: <<http://zeta-potential.sourceforge.net/zeta-potential.shtml>>.
- [15] Krystalografická společnost. *Zeta potenciál*. [online]. [cit. 2014-01-19]. Dostupné z WWW: <<http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/zeta.htm>>.
- [16] SCHELUDKO, A. *Colloid Chemistry*. New York: Elsevier, 1966.
- [17] Agarose Gelelectrophorese. *Gel Electrophoresis*. [online]. [cit. 2014-02-29]. Dostupné z WWW: <<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Agarose-Gelelektrophorese.png>>.

- [18] Molekulární biologie VFU Brno. *Gelová elektroforéza*. [online]. [cit. 2014-02-29]. Dostupné z WWW: <http://mmp.vfu.cz/opvk2011/?title=popis_metod-gelova_elektroforeza&lang=cz>.
- [19] EDNEY, D. *Introduction to the Theory of the Streaming Current Meter*. [online]. [cit. 2014-03-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.waterhouse-bc.ca/Theory%20of%20the%20Streaming%20Current%20Monitor.pdf>>.
- [20] Vydavatelství VŠCHT. *Proudový potenciál*. [online]. [cit. 2014-03-11]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_elektrokinetickych_jevu.html>.
- [21] BIRDI, K. S. *Introduction to Electrical Interfacial Phenomena*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2010, xi, 167 p. ISBN 14-200-5369-8.
- [22] BIRDI, K. S. *Handbook of surface and colloid chemistry*. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press, c2003, 765 p. ISBN 0849310792.
- [23] ADAMSON, A. W., GAST, A. P. *Physical chemistry of surfaces*. 6th ed. New York: Wiley, c1997, xxi, 784 p. ISBN 0471148733.
- [24] SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, c1992, vi, 306 p. ISBN 0750611820.
- [25] Mineral nanoparticles: Electrokinetics Part 2 (what-when-how). *DLVO Theory and the Interaction Energy Curves*. [online]. [cit. 2014-03-29]. Dostupné z WWW: <<http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/mineral-nanoparticles-electrokinetics-part-2-nanotechnology/>>.

- [26] HIEMENZ, P. C., RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3rd ed., rev. and expanded. Boca Raton: Taylor & Francis, c1997, xix, 650 p. ISBN 0824793978.
- [27] OLIVEIRA, R. Understanding adhesion: A means for preventing fouling. *Experimental Thermal and Fluid Science*. [online]. 1997, vol. 14, issue 4, s. 316-322 [cit. 2015-04-07]. DOI: 10.1016/s0894-1777(96)00134-3.
- [28] VISSER, J. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 1972, vol. 3, issue 4, s. 331-363 [cit. 2015-03-26]. DOI: 10.1016/0001-8686(72)85001-2.
- [29] ISRAELACHVILI, Jacob N. Measurement of forces between surfaces immersed in electrolyte solutions. *Faraday Discussions of the Chemical Society* [online]. 1978, vol. 65, s. 20-24 [cit. 2015-04-05]. DOI: 10.1039/dc9786500020.
- [30] VAN OSS, C. J. *Interfacial Forces in Aqueous Media*. New York: M. Dekker, c1994, viii, 440 p. ISBN 0824791681.
- [31] VAN OSS, C. J., GIESE, R. F., COSTANZO, P. M. DLVO and Non-DLVO Interactions in Hectorite. *Clays and Clay Minerals*. [online]. 1990, vol. 38, issue 2, s. 151-159 [cit. 2015-04-07]. DOI: 10.1346/ccmn.1990.0380206.
- [32] VAN DE VEN, Theo G. M. *Colloidal hydrodynamics*. London: Academic Press, 1989. ISBN 0127107703.

- [33] ELIMELECH, M., GREGORY, J., JIA, X., WILLIAMS, R. A. *Particle Deposition and Aggregation – Measurement, Modelling and Simulations*. Boston: Butterworth-Heinemann, 1995, xv, 441 p. ISBN 0750607432.
- [34] CHATTORAJ, D., BIRDI, K. S. *Adsorption and the Gibbs Surface Excess*. New York: Plenum Press, c1984, xiii, 471 p. ISBN 0306413345.
- [35] BIRDI, K. S. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, c2009, xiv, 756 p. ISBN 0849373271.
- [36] LAROUSSE, M. a F. LEIPOLD. Evaluation of the roles of reactive species, heat, and UV radiation in the inactivation of bacterial cells by air plasmas at atmospheric pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*. [online]. 2004, vol. 233, issues 1-3, s. 81-86 [cit. 2015-04-21]. DOI: 10.1016/j.ijms.2003.11.016.
- [37] MASARYKOVA UNIVERZITA. 4. *Plazmochemické reakce*. [online]. [cit. 2014-04-05]. Dostupné z WWW: <http://is.muni.cz/th/77987/prif_m/plasmochemie.pdf>.
- [38] BURŠÍKOVÁ, Vilma. *Surface energy evaluation of plasma treated materials by contact angle measurement*. 1st ed. Brno: Masaryk University, 2004, 70 s. ISBN 80-210-3563-3.
- [39] Anton Paar. *SurPASS – Electrokinetic Analyzer for Solid Samples*. [online]. [cit. 2014-04-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.anton-paar.com/corpen/products/details/electrokinetic-analyzer-for-solid-surface-analysis-surpass/surface-analysis/>>.

- [40] Anton Paar. *Surface Characterization of Biomaterials*. [online]. [cit. 2014-04-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.anton-paar.com/corpen/products/details/electrokinetic-analyzer-for-solid-surface-analysis-surpass/surface-analysis/>>.
- [41] Elektronová mikroskopie pro biology. *Skenovací elektronový mikroskop*. [online]. [cit. 2014-04-05]. Dostupné z WWW: <<http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>>.
- [42] Laboratory experiment. *Synthesis and Electron Microscopy Studies of Zinc Oxide (ZnO) Nanowires*. [online]. [cit. 2014-04-05]. Dostupné z WWW: <<http://research.pbsci.ucsc.edu/chemistry/li/teaching/chem146C/Synthesis%20and%20Electron%20Microscopy%20Studies%20of%20Semiconductor%20Zinc%20oxide%20%28ZnO%29%20Nanowires.pdf>>.
- [43] Thermo Scientific. *XPS*. [online]. [cit. 2014-04-11]. Dostupné z WWW: <<http://xpssimplified.com/whatisxps.php>>.
- [44] Seal Laboratories – Evans Analytical Group. *How XPS Works*. [online]. [cit. 2014-04-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.seallabs.com/how-xps-works.html>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ν_0	Frekvence elektronu v základním stavu
γ_i^{LW}	Lifshitz-van der Waalsova (nepolární) složka volné povrchové energie
γ_{sg}	Povrchová energie pro rozhraní pevná fáze/plyn
γ_{ls}	Povrchová energie pro rozhraní kapalina/pevná fáze
γ_s^0	Povrchová energie s neadsorbovanou párou
cos	Cosinus
γ_{lg}	Povrchové napětí pro rozhraní kapalina/plyn
γ	Povrchové napětí, Povrchová energie
γ^{total}	Celková povrchová energie
ε_E	Hloubka primárního minima energie
Ψ_0	Potenciál povrchu částice
γ^{AB}	Složka povrchové energie spojená s acido-bazickými interakcemi
γ^-	Složka povrchové energie způsobená elektron-akceptorovým příspěvkem
γ^+	Složka povrchové energie způsobená elektron-donorovým příspěvkem
γ^{LW}	Složka povrchové energie způsobená Lifshitz – van der Waalsovými přitažlivými silami
%	Procento
°C	Stupeň celsia
A	Plocha povrchu
Å	Angström
A	Hamakerova konstanta

A_{ii}	Hamakerova konstanta dvou pevných těles stejného materiálu
Al	Hliník
Ar	Argon
b	Vzdálenost mezi povrchem nabitě částice a rovinou skluzu
BR	Polybutadienový kaučuk
BSE	Zpětně odražené elektrony
Ca^{2+}	Vápenatý kationt
cm	Centimetr
CR	Polychloropren
Cs^+	Cesný kationt
Cu^{2+}	Měďnatý kationt
dyn.cm^{-1}	Starší jednotka povrchového napětí (dyn na centimetr)
E	Interakční energie, Intenzita pole
e	Náboj elektronu
EPM	Etylen-propylenový kaučuk
erg/cm^2	Jednotka energie na centimetr čtverečný
ESCA	Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
eV	Elektronvolt
FE SEM	Field Emission rastrovací elektronová mikroskopie
F_g	Gravitační síla
F_{vis}	Viskozitní odporová síla
F_{vztl}	Vztlaková síla
g	Gravitační zrychlení
g.cm^{-3}	Gram na centimetr krychlový
g.mol^{-1}	Gram na mol
GHz	Gigahertz

h	Planckova konstanta
H	Vzájemná vzdálenost částic
H^+	Vodíkový kationt
H_0	Rovnovážná vzdálenost mezi interagujícími tělesy
H_2O_2	Peroxid vodíku
HCl	Kyselina chlorovodíková
I	Iontová síla
IR	Polyisopren
$J.m^{-2}$	Joule na metr čtverečný
k	Boltzmannova konstanta
K	Kelvin
K^+	Draselný kationt
KCl	Chlorid draselný
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt
K_α	Energetická hladina elektronů
Li^+	Lithný kationt
m	Hmotnost částice
M	Molární
Mg	Hořčík
Mg^{2+}	Hořečnatý kationt
MHz	Megahertz
M_i	Molarita protiiontů
mJ/m^2	Milijoule na metr čtverečný
MK	Megakelvin
$mmol$	Milimol

MPa	Megapascal
mV	Milivolt
M_w	Molární hmotnost
$N.m^{-1}$	Newton na metr
N_2	Dusík
N_A	Avogadrova konstanta
Na^+	Sodný kationt
NaOH	Hydroxid sodný
NBR	Butadien-akrylonitrilový kaučuk
N_i	Počet atomů na jednotku objemu
nm	Nanometr
O_2	Kyslík
κ	Obrácená hodnota Debyeovy délky
OH^-	Hydroxidový aniont
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
Pa	Pascal
PA	Polyamid
PDO	Polydioxanon
PE	Polyetylén
PEEK	Polyéteréterketon
PEOX	Polyetylénoxid
PET	Polyetyléntereftalát
pH	Potenciál vodíku
PLA	Polylaktid
PMMA	Polymetylmetakrylát
PP	Polypropylén

PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluoretylén
PUR	Polyuretan
PVC	Polyvinylchlorid
Q	Elektrický náboj
R	Poloměr kulové částice
r	Poloměr částice, Meziatomová vzdálenost
s	Sekunda
SBR	Butadien-styrenový kaučuk
sccm	Standardní kubický centimetr za minutu
SE	Sekundární elektrony
SEE	Surface Energy Evaluation
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
T	Termodynamická teplota
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
U_{EL}	Rychlost elektroforézy
V	Objem částice
v	Rychlost částice
V_B	Bornovo odpuzování u typu koule-deska
V_{LJ}	Lenard-Jonesův m-n potenciál
X	Počet iontů každého typu na cm^3 objemu tekutiny
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
z	Mocenství každého typu iontů
z_i	Mocenství protiiontů
Zn^{2+}	Zinečnatý kationt

α	Statická polarizovatelnost atomu, Stokesův poloměr
Δp	Tlakový rozdíl
ε	Dielektrická konstanta
ε_p	Protažení
ζ	Zeta potenciál
η	Dynamická viskozita prostředí
Θ	Úhel Théta
μl	Mikrolitr
π	Číslo Pi
ρ_ε	Hustota částice
ρ_k	Hustota kapaliny
σ	Plošná hustota náboje
σ_c	Průměr srážek
σ_p	Pevnost v tahu
Ψ_d	Sternův potenciál

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Tvary makromolekul.....	12
Obrázek 2 - Umístění kontaktního úhlu na sedící kapce mezi vektorem povrchového napětí γ_{lg} a vektorem mezifázové energie γ_{ls}	16
Obrázek 3 - Příklad dokonalého smáčení [10].....	17
Obrázek 4 - Příklad dobrého smáčení [10]	17
Obrázek 5 - Příklad špatného smáčení [10]	18
Obrázek 6 - Příklad dokonalého nesmáčení [10].....	18
Obrázek 7 - Vliv hystereze na hodnoty kontaktního úhlu po naklonění	20
Obrázek 8 - Umístění jednotlivých vrstev, roviny skluzu a zeta potenciálu [13].....	24
Obrázek 9 - Vynesení potenciálu zeta na pH [15]	25
Obrázek 10 - Distribuce iontů v nabitě kapiláře [12]	27
Obrázek 11 - Schéma gelové elektroforézy [17]	28
Obrázek 12 - Využití gelové elektroforézy pro stanovení velikosti	28
Obrázek 13 - Schéma uspořádání při měření proudového potenciálu [20]	29
Obrázek 14 - Měření sedimentačního potenciálu	30
Obrázek 15 - Závislost interakční energie E na vzájemné vzdálenosti mezi částicemi podle DLVO teorie [25]	34
Obrázek 16 - Strukturní vzorec PET.....	49
Obrázek 17 - Plazmochemický reaktor Diener Electronic Pico	51
Obrázek 18 - Surface Energy Evaluation System (SEE Systém).....	53
Obrázek 19 - Elektrokinetický analyzátor SurPASS	55
Obrázek 20 - Interakce elektronového svazku se vzorkem	57
Obrázek 21 - Schéma uspořádání fotoelektronového spektrometru.....	58
Obrázek 22 - Graf závislosti potenciálu zeta na době úpravy plazmatem v čase 0 až 60 s.....	68
Obrázek 23 - Graf závislosti potenciálu zeta na době úpravy plazmatem v čase 0 až 1200 s.....	68
Obrázek 24 - Graf závislosti potenciálu zeta na pH	69
Obrázek 25 - Neoplazmovaný vzorek PET fólie	71
Obrázek 26 - Plazmovaný vzorek PET fólie při frekvenci 13,56 MHz a době 300 s.....	71

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Rozdělení koloidních soustav podle skupenství disperzní fáze a disperzního prostředí [11].....	23
Tabulka 2 - Elektrokinetické jevy [12]	26
Tabulka 3 - Kontaktní úhly neupraveného vzorku PET fólie	61
Tabulka 4 - Kontaktní úhly vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 40 kHz	62
Tabulka 5 - Kontaktní úhly vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 13,56 MHz	63
Tabulka 6 - Kontaktní úhly vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 2,46 GHz	64
Tabulka 7 - Povrchová energie pro neupravený vzorek PET fólie	65
Tabulka 8 - Povrchová energie vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 40 kHz	65
Tabulka 9 - Povrchová energie vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 13,56 MHz.....	66
Tabulka 10 - Povrchová energie vzorků PET fólie upravených ve výboji o frekvenci 2,46 GHz.....	66
Tabulka 11 - Výsledky měření pomocí metody XPS	73