



Pedagogická
fakulta
Faculty
of Education

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Pedagogická fakulta
Katedra aplikované fyziky a techniky

Diplomová práce

Plazmová modifikace materiálů pro medicínální účely

Vypracoval: Bc. Jan Matějčík
Vedoucí práce: Ing. Marta Horáková, Ph.D.

České Budějovice 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

.....

Datum

.....

Bc. Jan Matějček

Anotace

Předložená diplomová práce pojednává o výzkumu probíhající pod záštitou Katedry aplikované fyziky a techniky Pedagogické fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích, na kterém se autor práce aktivně podílel.

Práce je členěna na teoretickou část a část experimentální. Teoretická část obsahuje poznatky z oblasti přírodních polymerů, zejména celulózy, plazmových technologií a infračervené spektrometrie. Předmětem experimentální části diplomové práce je výzkum, který se zabývá funkcionalizací celulózy pomocí mikrovlnného plazmového výboje na aparatuře CX-22. V rámci předloženého výzkumu byla rovněž provedena optimalizace procesu funkcionalizace s kapalným prekurzorem hexametyldisiloxanem (HMDSO).

Klíčová slova:

ATR, celulóza, hexametyldisiloxan, infračervená spektrometrie, KBr, mikrovlnný výboj, plazma, plazmová modifikace, skenovací elektronová mikroskopie.

Annotation

This diploma thesis deals with the ongoing research under the auspices of the Department of Applied Physics and Technics Faculty of Education, University of South Bohemia in České Budějovice, in which the author of the work was actively participated.

The thesis is divided into theoretical and experimental part. The theoretical part contains information from natural polymers, especially cellulose, plasma technology and infrared spectrometry. The subject of the experimental part of the thesis is research that deals with the functionalization of cellulose using a microwave plasma discharge on the apparatus CX-22. In the present research was also conducted to process optimization of functionalization with the liquid precursor hexamethyldisiloxane (HMDSO).

Key words:

ATR, cellulose, hexamethyldisiloxane, infrared spectrometry, KBr, microwave discharge, plasma, plasma modification, scanning electron microscopy.

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval paní Ing. Martě Horákové, Ph.D. za odbornou a vstřícnou pomoc, trpělivost a veškerý čas, který mi věnovala při zpracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Pavlovi Černému, za umožnění přístupu a práce s plazmovou aparaturou.

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan MATĚJÍČEK**
Osobní číslo: **P13638**
Studijní program: **N7503 Učitelství pro základní školy**
Studijní obory: **Učitelství fyziky pro 2. stupeň základních škol**
Učitelství informatiky pro 2. stupeň základních škol
Název tématu: **Plazmová modifikace materiálů pro medicínální účely**
Zadávací katedra: **Katedra aplikované fyziky a techniky**

Zásady pro vypracování:

Student se v rámci této diplomové práce bude zabývat studiem vlivu plazmového výboje na materiály používané ve zdravotnictví. Zaměří se na ty materiály, jejichž konvenční úprava využívá neekologické chemické postupy a u nichž existuje potenciál nahradit tyto stávající postupy ekologičtějšími s využitím plazmových výbojů. Autor se u modifikovaných materiálů zaměří na takové vlastnosti, které na základě odborné rešerše vyhodnotí jako použitelné v biomedicínské oblasti. Zkoumané vlastnosti plazmově ošetřených materiálů porovná s vlastnostmi komerčně využívaných materiálů ošetřených konvenčními metodami.

Výsledky budou součástí společné publikace.

Rozsah grafických prací: podle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: cca 60-80 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická
Seznam odborné literatury:


1. SIOW, K., BRITCHER, L., KAMAR, S., GRIESSER, H.J.: Plasma methods for generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization. Plasma process and polymers. 2006, vol. 3.
2. PETRÁŇ, A.: Využití plazmových výbojů v biologii a lékařství. Liberec, 2012. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
3. ŠVACHOVÁ, V.: Modifikace celulózy pro medicínální účely. Brno, 2010. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně. Vedoucí práce Milan Alberti.
4. STILWELL, R.L., MARKS, M.G., SAFERSTEIN, L., WISEMAN, D.M.: Oxidized cellulose: chemistry, processing and medical applications, Drug Target. Recov. HandbookBiodegr. Polym. 7, 1997, p. 291-306.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Marta Horáková, Ph.D.
Katedra aplikované fyziky a techniky

Datum zadání diplomové práce: 29. května 2014
Termín odevzdání diplomové práce: 30. dubna 2015


Mgr. Michal Vančura, Ph.D.
děkan




prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 29. května 2014

Obsah

Úvod.....	10
1 Teoretické poznatky.....	11
1.1 Celulóza.....	11
1.1.1 Molekulární struktura.....	12
1.1.2 Vlastnosti.....	13
1.1.3 Strukturní modifikace celulózy.....	14
1.1.4 Využití celulózy.....	15
1.1.5 Mikrokrytalická celulóza.....	15
1.1.6 Karboxylovaná mikrokrytalická celulóza.....	16
1.1.7 Bakteriální celulóza.....	17
1.1.8 Oxidovaná celulóza.....	17
1.2 Plazmové technologie.....	19
1.2.1 Základní vymezení plazmatu.....	19
1.2.2 Definice plazmatu.....	19
1.2.3 Základní plazmatické parametry.....	20
1.2.4 Kritéria pro plazma.....	23
1.2.5 Plazmové výboje.....	23
1.2.6 Mikrovlnný výboj.....	24
1.2.7 Plazmová funkcionalizace.....	25
1.2.8 Povrchová energie.....	27
1.2.9 Hexametyldisiloxan.....	28
1.3 Infračervená spektrometrie.....	30
1.3.1 Metody FTIR měření.....	31
2 Experimentální část.....	33
2.1 Nízkotlaká plazmová aparatura.....	33
2.1.1 Systém čerpání plynů.....	34

2.1.2	System zavádění plynů	35
2.1.3	Vakuová komora a mikrovlnný zdroj	35
2.1.4	Přídavná zařízení	36
2.2	Materiály	46
2.2.1	Pur-Zellin	46
2.2.2	Sterilux ES	46
2.2.3	Traumacel TAF Light	47
2.2.4	Mikrokrystalická celulóza	48
2.2.5	Hexametyldisiloxan	48
2.2.6	Bromid draselný (KBr)	48
2.3	Experimenty	49
2.3.1	Experimenty s plošnou celulózou	49
2.3.2	Experimenty s mikrokrystalickou celulózou	51
2.4	Vyhodnocení SEM	58
2.4.1	SEM plošné celulózy	59
2.4.2	SEM mikrokrystalické celulózy	62
2.5	Vyhodnocení na spektrofotometru	65
2.5.1	Vyhodnocení metodou ATR	66
2.5.2	Vyhodnocení metodou KBr	66
2.6	Diskuze	67
2.6.1	Experimenty s plošnou celulózou	68
2.6.2	Experimenty s mikrokrystalickou celulózou	68
2.6.3	Vyhodnocení SEM	71
2.6.4	Vyhodnocení na spektrofotometru	71
3	Závěr	73
4	Seznam použité literatury	75

Úvod

V současnosti jsou ze stran různých odvětví průmyslu kladeny na materiály vysoké požadavky (například ve zdravotnictví nebo v průmyslu). Důležitou roli při úpravách materiálu hraje hledisko ekonomické, jelikož poptávka po nejnižší ceně je značná. Díky nešetřivosti některých stávajících metod úpravy materiálů vůči životnímu prostředí je rovněž zohledňováno hledisko ekologické. To je důvodem, proč jsou stále více vyhledávány alternativní způsoby úprav materiálů. Mezi takové metody patří i plazmové modifikace. Přednostmi, kterými se plazmové modifikace vyznačují, jsou jejich ekologičnost, nezávadnost, efektivita a trvanlivost.

V současné době je pozornost ve vědě zaměřena ve velké míře na využití různých přírodních polymerů, a to jednak v průmyslu, ale i v environmentálních, ekologických a biomedicínských aplikacích. Nejrozšířenějším přírodním polymerem je celulóza, která je relativně dostupná a zároveň se vyznačuje řadou zajímavých a perspektivních vlastností. Mezi tyto vlastnosti patří mimo jiné i biodegradovatelnost a biokompatibilita, což jsou rozhodující vlastnosti materiálů pro nasazení do medicínské oblasti.

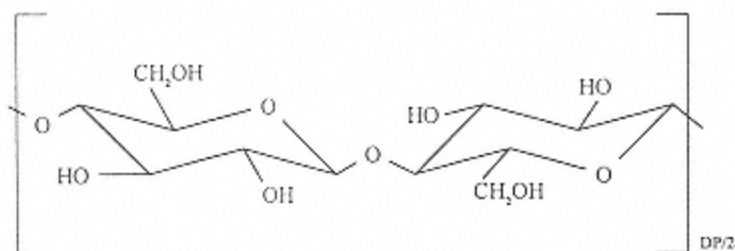
Celulóza jako taková si již našla široké uplatnění v medicíně. Různé chemické deriváty celulózy, které byly během posledních desetiletí objeveny a úspěšně připraveny našly uplatnění jako speciální zdravotnický materiál a při léčbě různých onemocnění. Mezi nejvýznačnější deriváty celulózy beze sporu patří oxidovaná celulóza.

Spojením předností výše uvedených plazmových technologií a přírodních polymerů je možné připravit perspektivní materiály pro medicínské využití. Tím se zabývá i tato práce.

1 Teoretické poznatky

1.1 Celulóza

Celulóza je nejrozšířenější biopolymer, který je zastoupen na Zemi. Svým chemickým složením se řadí mezi lineární polysacharidy. Je to látka bez chuti a zápachu. Slovo celulóza pochází z latinského slova cellula – buňka. Celulóza představuje elementární stavební materiál buněčných stěn fotosyntetizujících organismů. V přírodě se vždy vyskytuje v různém poměru s doprovodnými látkami typu pektocelulóza, lignocelulóza a kutošelulóza. Celulóza se skládá ze 44,44 % uhlíku, 6,17 % vodíku a 49,39 % kyslíku. Zápis jejího chemického vzorce je $(C_6H_{10}O_5)_n$. Strukturní vzorec celulózy je znázorněn na obrázku 1 [1, 2, 3, 4].



Obrázek 1: Strukturní vzorec celulózy [5]

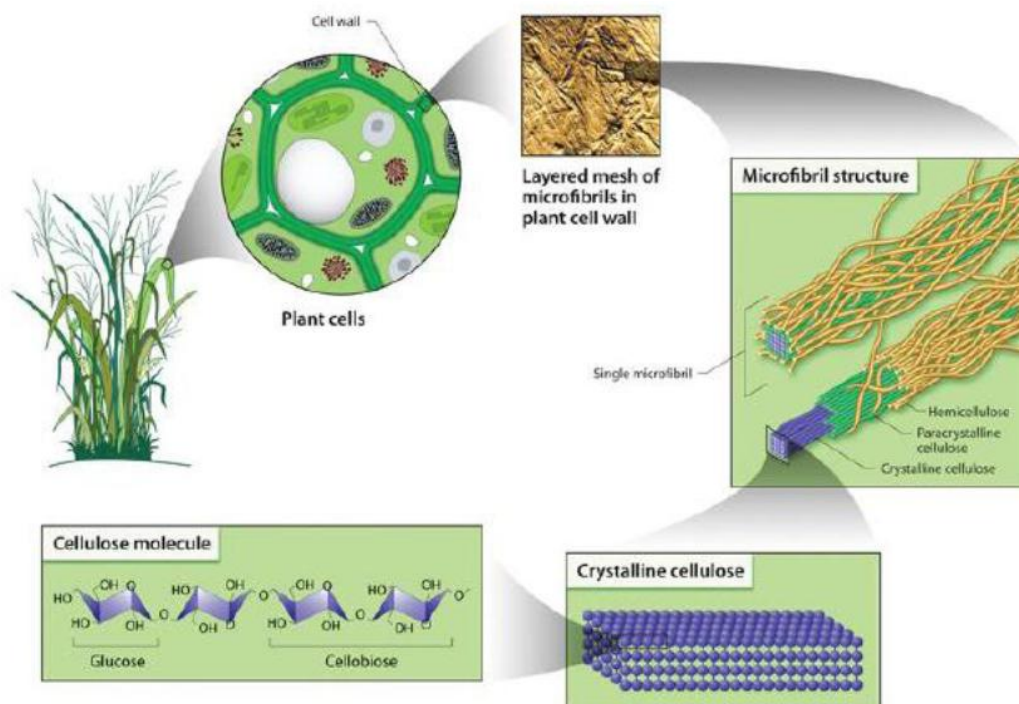
Jelikož se jedná o prakticky nevyčerpatelný zdroj obnovitelné bioenergie, je považována za značně důležitou. Tento přírodní polymer předčí všechny ostatní přírodní organické látky v množství a rozmanitosti zdrojů, ročně se ho vyprodukuje více než 10^{11} tun po celém světě. Celulóza se vyskytuje nejen jako základní složka buněčných stěn všech rostlin, ale lze ji nalézt i u hub a živých organismů. Obsah celulózy se u různých zdrojů výrazně liší. Suché mladé listy obsahují asi 10 % celulózy a staré listy mají tendenci obsahovat asi 20 % celulózy. Mezi hlavní zdroje celulózy se řadí bavlna a dřevo. U bavlny je výskyt celulózy téměř v čisté podobě. V dalších zdrojích je většinou celulóza doprovázena hemicelulózou, ligninem, pektiny, pryskyřicemi, tříslovinami či jinými látkami. V tabulce 1 je uvedeno procentuální zastoupení celulózy u některých rostlinných zdrojů [1,2, 6, 7].

Tabulka 1: Obsah celulózy u některých rostlinných zdrojů [1]

Zdroj	Obsah celulózy [%]
Dřevo	40-50
Bavlna	90-99
Juta	60-65
Sláma	40-50
Bakterie	20-30
Zelené řasy	20-40
Bambus	40-55
Konopí	70-75
Kůra stromu	20-30
Len	75-80

1.1.1 Molekulární struktura

Základní stavební jednotkou celulóзовého řetězce je biochemicky nejvýznamnější monosacharid, tedy D-glukóza (β -d-glukopyranóza), která patří mezi enantiomery glukózy. Vlastní stavební jednotkou je celobióza, což je disacharid tvořený dvěma molekulami β -d-glukopyranózy spojené v poloze 1-4. Tyto jednotky tvoří pomocí β -glykosidických vazeb polymery, které se vyskytují v různých polymeračních stupních a vytváří mikrofibrily. Dílčí mikrofibrilární útvary celulózy, které dosahují velikosti 2 – 20 nm, jsou propojeny podél osy neuspořádanými amorfními doménami. Mikrofibrily se shlukují do větších celků, tzv. makrofibril, které se spojují ve fibrily a tím tvoří základní složku buněčných stěn rostlin. Tímto způsobem vzniklé hierarchické vláknité struktury vykazují chování jako vyztužující prvky složeného systému. Tyto prvky jsou lokalizovány v matici tvořené hemicelulózou, ligninem, proteiny, pektiny a vosky. Mikrofibrilární struktura je znázorněna na obrázku 2. Zásadou své molekulární struktury je hydrofilní a hygroskopická, nerozpustná ve vodě a ve většině organických rozpouštědel, je asymetrická a biologicky odbouratelná [1, 8, 9, 10].



Obrázek 2: Schéma buněčné stěny a mikro fibrilární struktura [11]

Molekulová hmotnost je podmíněna zdrojem celulózy a způsobem její izolace z přírodních zdrojů. Jako příklad lze uvést molekulovou hmotnost bavlníkové celulózy, jež je $1,78-2,43 \cdot 10^6$, sulfítové buničiny $0,6 \cdot 10^6$ či viskózních vláken $0,23 \cdot 10^6$. Měrná hustota celulózy se pohybuje v intervalu $1530 - 1570 \text{ kg/m}^3$, a to při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [4].

1.1.2 Vlastnosti

Chemické vlastnosti

Jednotlivé monomerní jednotky celulózy obsahují tři hydroxylové skupiny, jednu primární na šestém uhlíku a dvě sekundární na druhém a třetím uhlíku, které reagují na různá chemická činidla odlišnými způsoby. V roztocích alkalických louhů celulóza bobtná a vzniká alkaliceulóza, při reakcích s organickými a anorganickými kyselinami vznikají estery a působením alkylačních činidel tvoří celulóza příslušné étery [3, 12].

Optické vlastnosti

Celulóza je opticky anizotropní, což se u krystalické celulózy projevuje dvojlomem světla nebo rentgenových paprsků. Roztoky celulózy jsou schopné stáčet rovinu polarizovaného světla [3].

Povrchové a elektrické vlastnosti

Celulóзовý vláknitý materiál získává při styku s vodou či vodnými a nevodnými roztoky elektrický náboj. Elektrický náboj vzniká buď adsorpcí kationtů nebo aniontů z kapalně fáze, nebo je výsledkem disociace povrchových ionizovaných skupin, které jsou obsaženy v celulóзовém materiálu. Celulóza je zpravidla nabitá záporně. To je patrně zapříčiněno tím, že celulóзовý materiál má kyselou povahu, čímž odštěpuje protony. Ionty v kapalně fázi vytvářejí proti vrstvě elektrických nábojů na povrchu celulózy druhou elektrickou vrstvu, jež je nabitá opačně [3].

Mechanická pevnost vláken

V rámci technického použití celulózy je základním faktorem mechanická pevnost celulóзовých vláken. Dlouhé makromolekuly uspořádané ve směru osy vlákna kladou odpor proti přetržení. Pevnost celulózy je tak dána dlouhými uspořádanými vlákny a zároveň soudržností mezi molekulami v amorfních oblastech. Celulóza není termoplastická ani tavitelná, při působení vyšších teplot dochází k tepelné degradaci. Rozklad celulózy probíhá při teplotách vyšších než 180 °C, bod tání se nachází v rozmezí 260 – 270 °C [12].

Sorpce a bobtnání

Vzhledem k obsahu hydroxylových skupin v řádech tisíců jednotek, které přitahují vodu, by měla být celulóza rozpustná ve vodě. Krystalické úseky celulóзовých makromolekul však vodu nepřijímají, neboť molekulární síly mezi řetězci jsou oproti přitažlivým silám mezi molekulami celulózy a vody silnější. Tyto části se neúčastní přijímání vody, čímž dochází k nerovnoměrnému bobtnání vlákna a krystalické oblasti se tak vzájemně posunují. Silného bobtnání celulózy lze dosáhnout použitím silných alkálií nebo kyselin, jelikož tato činidla naruší a uvolní krystalickou stavbu a voda začne pronikat rovněž do krystalických oblastí celulózy [13].

1.1.3 Strukturní modifikace celulózy

Celulóza I – přírodní celulóza

OH – skupiny přírodní celulózy jsou takřka všechny vázány vodíkovými můstky. Celulóza typu I se tedy vyznačuje velkým počtem vodíkových můstků. Dalšími vlastnostmi jsou vysoký obsah krystalického podílu, snížená chemická reaktivita, sorpce a bobtnání. Dále popisujeme horší barvitelnost a rozpustnost, vysokou pevnost a specifickou hmotnost. Přírodní celulóza vykazuje krystalizaci v různých mřížkách.

Attala a Vanderhart demonstrovali existenci dvou různých krystalických forem I_α a I_β . Celulóza I je směsí právě těchto krystalických forem a jejich poměr pak ovlivňuje fyzikální vlastnosti. Celulóza I_α krystalizuje v triklinické soustavě, celulóza I_β v monoklinické soustavě [14, 15, 16].

Celulóza II – regenerovaná celulóza

Celulóza II se od předchozího typu celulózy liší volnějším uspořádáním molekul. Její molekuly jsou tak spojeny nižším počtem vodíkových můstků a mají menší stupeň asymetrie. Regenerovaná celulóza, rovněž nazývaná viskóza, má méně zřetelnou krystalickou strukturu, je reaktivnější a rozpustnější, lépe se barví, má větší bobtnání a sorpci. Vlastnosti celulózy tohoto typu jsou závislé na podmínkách přípravy a stupni rozrušení její přírodní struktury. Regenerovaná celulóza lze připravit vysrážením vzorků, rozložením derivátů celulózy, mechanickým rozdrčením přírodní celulózy a hydrolyzou silnými kyselinami [14].

Celulóza III, IV

Nabobtnáním celulózy I nebo II v kapalném amoniaku, bezvodném monoethylaminu nebo monoethylaminu vzniká celulóza III. Působením vyšší teploty a tlaku na celulózu III vzniká celulóza IV. Oba typy vykazují rozdílnou velikost a úhel krystalického elementárního útvaru. Chemická reaktivita celulózy je závislá na její nadmolekulové struktuře. Amorfni části celulózy s neuspořádaným systémem makromolekul jsou lehce přístupné pro chemická činidla a vodu. Naopak krystalická část s uspořádanou strukturou makromolekul je málo reaktivní a těžce přístupná pro chemická činidla [14].

1.1.4 Využití celulózy

Celulóza a rovněž deriváty celulózy jsou často využívány v humánní a veterinární medicíně, například při vnějších aplikacích (hemostatické prostředky) nebo jako součást medikamentů a prostředků s vymezeným způsobem uvolňování aktivních složek. Celulóza se rovněž používá v různých odvětvích průmyslu, například v potravinářství [17].

1.1.5 Mikrokrystalická celulóza

Mikrokrystalická celulóza (Cellulosum microcrystallium, MCC) je chemicky čištěná, částečně depolymerizovaná celulóza připravovaná působením minerálních kyselin na α -celulózu. α -celulóza se získává jako buničina z vláknitého rostlinného materiálu.

Celulózu tvoří milióny mikrovláken, na nichž rozlišujeme krystalickou a parakrystalickou (amorfní) část. Krystalickou část utvářejí těsné svazky lineárně uspořádaných řetězců. Vedenou hydrolýzou je možné odstranit amorfní části řetězce. Po následném přečištění filtrací a sprejovým sušením se získají suché porézní mikrokristaly – MCC. Změnou podmínek hydrolýzy, rozměňování a sušení vzniká více typů mikrokristalické celulózy. Jednotlivé typy se liší velikostí částic, obsahem vody, zdánlivou hustotou a tokovými vlastnostmi [18, 19, 20].

Mikrokristalická celulóza je stabilní, bílý či téměř bílý krystalický prášek, bez chuti a bez zápachu, chemicky inertní a biodegradabilní. MCC je prakticky nerozpustná ve vodě, ve zředěných kyselinách a organických rozpouštědlech. Obecně je MCC považována za netoxickou a nedráždivou látku. Během zacházení s mikrokristalickou celulózou nejsou potřeba žádná speciální opatření. V závislosti na okolnostech a množství používané látky, se doporučuje použití ochranných rukavic, protiprachové masky a ochrana očí [18, 19, 20].

MCC se využívá v potravinářském průmyslu, déle jako dietní doplňková látka a hojně je využívána ve farmaceutickém průmyslu např. jako plnivo při výrově léčiv [5, 21].

1.1.6 Karboxylovaná mikrokristalická celulóza

Karboxylovaná mikrokristalická celulóza (CMCC) je bílá krystalická látka, která je v porovnání s vlákninou či oxidovanou celulózou bělejší a stabilnější. CMCC je možné připravit jednostupňovým nebo dvoustupňovým procesem [22].

Jednostupňový proces byl vyvinut z přírodní celulózy v 45-55% kyselině dusičné představující katalyzátor oxidace celulózy. Dvoustupňový proces spočívá v oxidaci celulózy pomocí plynného oxidu dusičitého za pokojové teploty. Následná hydrolýza oxidovaných vláken vede k vytvoření mikrokristalického stavu za pomoci horké zředěné kyseliny dusité a dusičné společně s přidavkem vody. Voda vstupuje do chemické reakce s nadbytkem oxidů dusíku sorbovaných celulózou, tím dochází k tvorbě dusných a dusnatých kyselin. Tyto kyseliny plní funkci katalyzátorů během hydrolytického procesu destrukce celulózy. Po odstranění dusitanů a dusičnanů se karboxylovaná mikrokristalická celulóza využívá v mokřém stavu pro přípravu hydrogelů nebo se suší při teplotě 60 °C [21, 22].

CMCC se stejně jako mikrokristalická celulóza využívá ve farmaceutickém průmyslu. Hydrogely karboxylované mikrokristalické celulózy mají detoxikační

účinky. CMCC je schopný vzájemného souladu s látkami, jakými jsou například vitamíny, minerály nebo oleje [23].

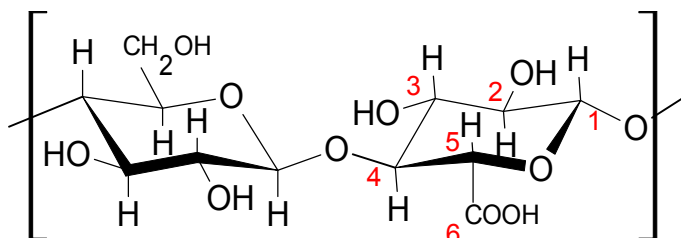
1.1.7 Bakteriální celulóza

Bylo zjištěno, že celulózu jsou schopné produkovat bakterie, jako jsou gramnegativní bakterie *Acetobacter xylinum* či *Gluconacetobacter xylius*. Tímto způsobem vyprodukovaná celulóza se označuje jako bakteriální. Bakteriální celulóza, produkovaná bakterií *Gluconacetobacter xylius*, je lineární glukózou obsahující na svém povrchu koncentraci 0,01 % dusíku, 45,2 % kyslíku a 54,79 % uhlíku [24, 25].

Výroba a uvedení na trh nového materiálu, který by sloužil k péči o rány, je složitá. Podmínkou je, aby byl netoxický, nevyvolával subfebrilie či febrilie. Zároveň musí být biokompatibilní, musí poskytovat bariéru proti infekci, vytvářet a udržovat v ráně vlhké prostředí, umožnit přenos léku do rány a snižovat bolest. Nanostruktura bakteriální celulózy jí poskytuje vysokou mechanickou pevnost a vhodné fyzikální vlastnosti. Bakteriální celulóza je díky své biokompatibilitě, hydrofilnosti, vysoké krystalinitě a vysoké síle v tahu vhodným materiálem pro biomedicínální aplikace. Její mikrovlákna vytvářejí velkou plochu, která je schopná pojmout velké množství vody. Vytváří tak biofilm, jenž je vhodný pro vytvoření biologického obvazu. Ten se může použít jako prozatímní náhrada kůže při léčbě popálenin, odřenin, kožních poranění apod. Klinické studie prokázaly, že je rovněž účinný při léčbě bércových vředů [26].

1.1.8 Oxidovaná celulóza

Produktem řízené oxidace vysoce kvalitní celulózy eventuálně viskózy je oxidovaná celulóza neboli také oxycelulóza. Selektivní oxidací uhlíku C-6 vzniká látka zvaná 6 – karboxycelulóza. Její strukturní vzorec je znázorněn na obrázku 3 [27].



Obrázek 3: Strukturní vzorec 6 – karboxycelulózy [27]

Komerčně je oxidovaná celulóza dostupná v textilní podobě – pletenina nebo v podobě prášku. Pro medicínální využití byla oxycelulóza zavedena ve dvou typech, kterými jsou oxidovaná celulóza z přírodní celulózy a regenerovaná celulóza z viskózy.

Oba typy obsahují 16 až 24 % charakteristických karboxylových skupin. Oxycelulóza patří díky svým hemokoagulačním schopnostem mezi hojně využívaná hemostatika. Dalšími vlastnostmi jsou plná vstřebatelnost, atraumatičnost, hypoalergenost a biokompatibilita. Biokompatibilita je ovlivněna jednak stupněm oxidace a jednak celkovou strukturou polysacharidového řetězce. U oxidované celulózy byly také potvrzeny baktericidní účinky k rozsáhlému spektru aerobních i anaerobních patogenů. Antimikrobiální účinek oxycelulózy je podmíněn počtem karboxylových skupin. Čím více karboxylových skupin obsahuje, tím je antimikrobiální účinek vyšší [27, 28, 29].

Výrobní postup oxidované celulózy spočívá ve čtyřech základních operacích, které jsou předmětem řady patentů. Jedná se o oxidaci celulózy, stabilizaci oxycelulózy, neutralizaci oxycelulózy a závěrečné práce, jako jsou impregnace, sušení, sterilizace a adjustace. Oxidace se uskutečňuje za přítomnosti plynného nebo kapalného oxidu dusičitého nebo směsí oxidů dusíku, které vznikly rozkladem alkalického dusitanu kyselinou dusičnou. Oxidace v kapalně fázi je snadněji regulovatelná, přispívá k dokonalejšímu kontaktu činidel s materiálem a konečný produkt je homogennější. Naopak mezi nevýhody se řadí složité strojní vybavení, drahé vstupní suroviny a jejich složitou regeneraci [30].

Kromě hojného využití v medicíně se oxycelulóza využívá rovněž v kosmetice a farmacii. Působením ionizace se zvyšuje hustota negativního náboje na polymeru. Následkem je vzájemná odpudivost řetězců oxidované celulózy. Díky tomu mohou reakční skupiny integrovat s molekulami vody a oxycelulóza bobtná. Se zvyšující se ionizací se rozpustnost oxycelulózy zvyšuje. Popsaná vlastnost umožňuje využít tuto celulózu jako nosič léků. Karboxylové skupiny na řetězcích polymeru, které jsou ionizované, slouží jako místo pro zachycení léčivé látky [31].

Oxycelulóza jako hemostatikum

Oxidovaná celulóza je jako vstřebatelné hemostatikum známo již od druhé světové války. Vzhledem ke svým hemostatickým, antioxidačním, biodegradabilním a rány hojícím účinkům je oxidovaná celulóza vhodná při léčení krvácivých stavů. Díky svým kyselým vlastnostem materiál oxycelulózy absorbuje vodu a tím bobtná. Následkem tohoto procesu dochází ke stlačení místa krvácení. Mimo tekutiny se vychytávají také krevní proteiny, krevní destičky a buňky. Vytvořená pseudosraženina zabraňuje proudění krve a stává se matricí pro tvorbu pevné fibrinové sraženiny. Výzkumy prokázaly, že na hemostatickou účinnost mají vliv pletené vzory a hustota vláken. Bylo

zjištěno, že hemostáza probíhá zřetelně rychleji u netkané oxycelulózy než u tkané a dále, že hmotnost materiálu u netkané formy oxycelulózy nemá na tuto funkci vliv. U tkaných forem materiálů je vhodné menší povrch kompenzovat více vrstvami [28].

1.2 Plazmové technologie

1.2.1 Základní vymezení plazmatu

Plazma se označuje za čtvrté skupenství hmoty. Objevu tohoto skupenství docílil William Crookes ve výbojové trubici roku 1879. Prvotně nazval tento stav zářící hmotou. Pojmenování plazma dostala tato hmota až v roce 1928 od Irvinga Langmuira, kterému tato zářící hmota nejspíše připomínala krevní plazmu [32].

Aby se plyn stal plazmatem, je nutné dodat mu nějakým způsobem energii. Jedním ze způsobů je dodání energie ve formě tepla. Druhým způsobem vzniku plazmatu je, že plynu bude dodána energie elektromagnetická a bude tak generován plazmový výboj mezi elektrodami (např. indukčně nebo pomocí mikrovlnného záření) [33, 34, 35].

Způsob jak se může plazma rozdělit do skupin je dělení podle teploty. Rozdělení je vidět v tabulce 2 [36].

Tabulka 2: Dělení plazmatu podle teploty. T_i , T_n , T_e označují teploty iontů, neutrálních částic a elektronů [36]

Druhy plazmatu	Teplota
Neteplotní plazma	$T_i \approx T_n \approx 300 \text{ K}$, $T_i \ll T_e \approx 10^5 \text{ K}$
Nízkoteplotní plazma	$T_i \approx T_n \approx T_e \approx 2 \cdot 10^4 \text{ K}$
Vysokoteplotní plazma	$T_i \approx T_e \approx 10^7 \text{ K}$

Dále je možné plazma rozdělit na izotermické a anizotermické. Pro izotermické plazma platí, že teplota elektronů, iontů i neutrálních částic je stejná. Naproti tomu neizotermické plazma má teplotu elektronů vyšší než teplotu ostatních částic. Vznik izotermického nebo anizotermického druhu závisí zejména na způsobu dodání energie plazmatu. Izotermicita se většinou spojuje s vysokou teplotou plazmatu, není to ale podmínkou. Naopak pro neizotermické plazma platí, že v přírodě samovolně zaniká a pro technické účely se tak musí uměle udržovat. [37, 38].

1.2.2 Definice plazmatu

Pod pojmem hmota v plazmatickém stavu si lze představit velmi zjednodušeně ionizovaný plyn. Tato představa ale není přesná, jelikož v určité míře ionizace se může

vyskytovat každý plyn, a přesto nebude v plazmatickém stavu. Pro přesnější určení tohoto stavu se nejčastěji používá tato definice:

Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování.

Pro úplné pochopení této definice je zapotřebí ujasnění pojmů kolektivní chování a kvazineutralita [32, 39].

Na molekuly, které jsou elektricky neutrální, nepůsobí žádná elektromagnetická síla a gravitační síla je zanedbatelná. Jejich pohyb je tedy definován srážkami, proto se takovéto molekuly pohybují nerušeně do té doby, než se srazí s jinou molekulou. U plazmatu, kde se naopak nacházejí nabitě částice, je pohyb ovlivňován dalšími faktory. Při pohybu nabitých částic může docházet k lokálním koncentracím kladného nebo záporného náboje. Tyto koncentrace zapříčiňují vznik elektrických polí, které poté ovlivňují pohyb ostatních nabitých částic i ve vzdálených místech. Toto chování se nazývá kolektivním. Do pojmu nabitě částice u plazmatu patří více částic než jen protony a elektrony, protože směs částic vytvářejících plazma je velmi rozmanitá:

- elektrony,
 - kationty,
 - anionty,
 - radikály,
 - neionizované molekuly a atomy,
 - excitované molekuly a atomy,
 - kvanta elektromagnetického záření (fotony) různých vlnových délek atd.
- [32, 35, 39, 40].

Makroskopickou vlastností plazmatu je kvazineutralita. Předpona kvazi- znamená téměř nebo skoro. Kvazineutralita říká, že v celkovém objemu plazmatu by měl být takový počet záporných i kladných částic, aby plazma bylo jako celek téměř elektricky neutrální. Zároveň nesmí být natolik neutrální, aby se všechny elektromagnetické síly v plazmatu ztratily [41, 42].

1.2.3 Základní plazmatické parametry

Veličiny, které charakterizují plazma a umožňují jeho popis a rozdělení nazýváme plazmatické parametry. Mezi elementární patří Debyeova délka, stupeň ionizace plazmatu, teplota, hustota nabitých částic, hustota plynu, distribuční funkce energie elektronů, plazmová frekvence atd. [35].

Stupeň ionizace plazmatu

Stupeň ionizace plazmatu se řadí mezi nejdůležitější parametry popisující plazma. Udává poměr ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic v daném systému. Jeho přibližnou hodnotu je možné získat ze Sahovy rovnice a je především závislí na teplotě:

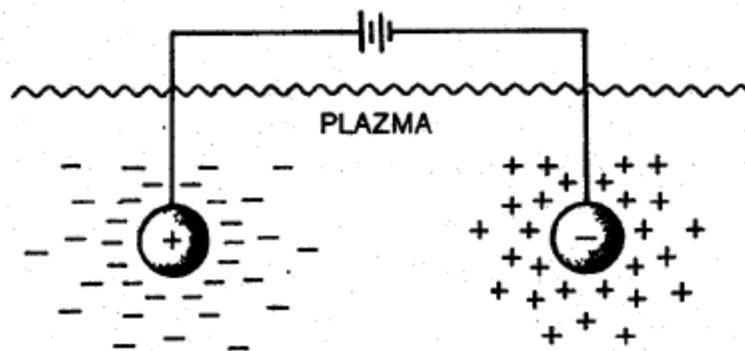
$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/KT} \quad (1),$$

kde n_i je hustota ionizovaných částic, n_n je celková hustota částic, T je teplota plynu v Kelvinech, U_i je ionizační energie plynu a K je Boltzmannova konstanta.

Ionizační energie plynu je energie, která musí být dodána jednomu atomu, aby došlo k ionizaci, tj. odtržení valenčního elektronu. Stupeň ionizace vzduchu pokojové teploty je velmi nízký, řádově 10^{-122} [35].

Debyeova délka

U plazmatu je dále popisována Debyeova stínící délka. Jde o míru stínící vzdálenosti neboli tloušťku stěnové vrstvy. Udává schopnost odstínit elektrické potenciály vložené do plazmatu. Pro snazší pochopení a vysvětlení se často používá jako příklad dvojice vodivých koulí vložených do plazmatu, spojených s baterií takovým způsobem, aby vytvářeli elektrické pole, viz. obrázek 4. Vznik tohoto pole proto umožní, že koule přitahují částice s opačným elektrickým nábojem. Za předpokladu, že by plazma bylo zcela studené, tudíž by neexistovaly žádné tepelné pohyby, tak by v nábojovém oblaku byl stejný počet nábojů jako na kouli. Elektrické pole by bylo soustředěno uvnitř nábojového oblaku, vně oblaku by žádné elektrické pole nebylo a došlo by tak k dokonalému odstínění od okolí. V plazmatu ale k tepelným pohybům dochází, a proto mají tyto částice na okraji oblaku, kde je elektrické pole slabé, dostatek energie k překonání elektrostatické potencionální jámy. Okraj oblaku se proto posouvá o poloměr, na němž se polohová energie přibližně rovná násobku Boltzmannovy konstanty a teploty plynu (KT) částic. Stínění tak není úplné. Při neúplném stínění mohou potenciály velikosti KT/e pronikat do plazmatu, kde způsobí vznik elektrického pole [39].



Obrázek 4: Debyeovo stínění [39]

Rovnice pro výpočet Debyeovy stínící délky:

$$\lambda_D \equiv \left(\frac{\varepsilon_0 K T_e}{n e^2} \right)^{1/2} \quad (2),$$

kde ε_0 je permitivita vakua, n označuje hustotu nabitých částic a e je náboj elektronu. Rovnice nám říká, narůstá-li hustota nabitých částic, tak λ_D se zmenšuje, protože v každé vrstvě plazmatu narůstá počet elektronů. Stínící schopnost plazmatu narůstá. Naopak s narůstající $K T_e$ Debyeova délka vzrůstá [35, 39].

Další tvary rovnice, které se používají, jsou tyto:

$$\lambda_D = 69 \left(\frac{T}{n} \right)^{1/2} m \quad (3),$$

$$\lambda_D = 7,4 \times 10^3 \left(\frac{K T}{n} \right)^{1/2} m \quad (4).$$

Plazmatický parametr

Předchozí mechanismus Debyeova stínění platí pouze za předpokladu, že je v nábojovém oblaku dostatečné množství částic. Například pokud se v oblasti stínící vrstvy vyskytují pouze jedna či dvě nabitě částice, tak pojetí Debyeova stínění není platné. Plazmatem se může nazývat ionizovaný plyn pouze tehdy, když je počet částic v Debyeově sféře mnohem větší než jedna ($N_D \gg 1$). Debyeovou sférou se rozumí koule o poloměru λ_D . Vzorec pro výpočet počtu částic v Debyeově sféře je:

$$N_D = n \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 = 1,38 \times 10^6 \frac{T^{3/2}}{n^{1/2}} \quad (5).$$

Plazmová frekvence

Dalším základním plazmatickým parametrem je plazmová frekvence. Každá částice v plazmatu přirozeným způsobem osciluje na tzv. plazmové frekvenci. Nejtypičtější je

plazmová frekvence elektronů. Její rozsah nejčastěji nabývá v rozsahu radiových vln nebo optických frekvencí [35].

1.2.4 Kritéria pro plazma

Z plazmatických parametrů je možné určit požadavky, které musí ionizovaný plyn splňovat, aby se mohl nazývat plazmatem. Prvním požadavkem je, že ionizovaný plyn musí mít hustotu nábojů tak vysokou, že Debyeova délka je mnohem menší než velikost systému L .

$$\lambda_D \ll L \quad (6).$$

Druhý požadavek je, že počet částic v Debyeově sféře je mnohem větší než jedna.

$$N_D \gg 1 \quad (7).$$

Třetím požadavkem pro ionizovaný plyn, aby se spíše choval jako plazma, než jako neutrální plyn je, že součin frekvence přirozených oscilací plazmatu (ω) a střední doby mezi srážkami s neutrálními atomy (τ) musí být větší než jedna [35, 39].

$$\omega\tau > 1 \quad (8).$$

1.2.5 Plazmové výboje

Pro laboratorní podmínky je výhodnější použít plazma neizotermické (viz kapitola 1.2.1). Toto plazma je za pomoci elektrického pole generováno uměle a je možné ho rozdělit na dvě základní skupiny podle tlaku. Plazma může být produkováno za atmosférického tlaku (tzv. atmosférické plazma) nebo v plazmovém reaktoru za sníženého tlaku (tzv. nízkotlaké plazma) [43, 44].

Atmosférické výboje mají tu výhodu, že jsou produkovány v prostředí za běžného atmosférického tlaku. Aparatury, které produkují tento typ výboje, jsou jednodušší, levnější a jejich provoz je i méně náročnější.

Naopak pro generování nízkotlakého výboje je nutné použít aparatury s vakuovými systémy, které zajistí pracovní prostor s nižším tlakem, než je atmosférický tlak. Odčerpáním plynů z pracovního prostoru dojde ke snížení koncentrace částic a tím i ke snížení počtu srážek mezi jednotlivými částicemi. Použití pracovního prostředí s nižším tlakem má proto za následek zvýšení střední volné dráhy částic (řádově z mikrometrů na centimetry). Střední volná dráha je jedna z klíčových fyzikálních veličin charakterizující výboj [40].

1.2.6 Mikrovlnný výboj

Mikrovlnný výboj vzniká působením elektromagnetického pole, které má vyšší frekvenci, než je plazmová frekvence iontů i elektronů. Plazmová frekvence je dána rovnicí:

$$\omega_{p,e}^2 = \frac{n \cdot q_e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e} \quad (9),$$

kde $\omega_{p,e}^2$ je plazmová frekvence, n je koncentrace daných částic, q_e je náboj elektronu, ε_0 je permitivita vakua a m_e je hmotnost elektronu [36, 40].

Na změny budícího elektromagnetického pole nestíhají zcela reagovat ani elektrony, pokud jsou překročeny elektronové plazmové frekvence. Tyto frekvence se pohybují v rozsahu řádově ve stovkách MHz až 10 GHz. Mikrovlnné zdroje, které jsou nejdostupnější, pracují na frekvenci 2,45 GHz [45].

Podle zjištění Ferreira a Loureira je dáno, že tvar rozdělení energie elektronů argonového výboje je závislí na poměru ν/ω , kde ν je srážková frekvence. Výsledkem jejich práce bylo, že měrný výkon na jeden elektron při jednotkovém tlaku pro udržení stabilního argonového výboje klesá se stoupající budící frekvencí ω . Z toho dále vyplývá, že se za daných podmínek intenzita vyzařovaného světla zvyšuje a taktéž se zvyšuje efektivita ionizace a excitace horních energetických hladin atomů a iontů argonu [46].

V teorii a Loureira dále pokračoval Werthamer, který předpokládal, že teorie pro argon je přibližně shodná i pro molekulové plyny. Zjistil, že rozdělení energie elektronů blíží se Maxwellovskému rozdělení platí pro poměr ν/ω blíží se nule. Naopak ne-Maxwellovské rozdělení je pro poměr $\nu/\omega > 1$, kde je větší počet nízkoenergetických elektronů na úkor vysokoenergetických elektronů [47].

Mikrovlnný výboj umožňuje generovat více elektronů s vyšší energií v porovnání s jinými typy nízkotlakých výbojů jako je například výboj radiofrekvenční. S tím souvisí i vyšší stupeň ionizace plynu. Plazma, které vzniklo tímto typem výboje, má vyšší koncentraci elektricky nabitých částic a vyšší teplotu. Díky tomu je možno docílit vyšší efektivity použití tohoto výboje. S touto pozitivní vlastností je ale spojena i negativní vlastnost, a to vyšší teplota. U některých materiálů může tato vyšší teplota způsobit jejich degradaci [48].

V laboratorních podmínkách se pro pracovní tlaky používají hodnoty v rozmezí desítek až stovek Pascalů, nejčastěji však kolem 100 Pa. Za pracovní tlaky jsou považovány jak interní, tak i molekulové plyny. Výkonu budícího mikrovlnného zdroje

se většinou využívá od jednotek Wattů až po stovky kW, nejčastěji však v řádu stovek Wattů [36, 40, 49, 50].

1.2.7 Plazmová funkcionalizace

V plazmatu vznikají, důsledkem různých typů srážek částic, různé typy aktivních částic. Mezi tyto částice patří ionty, elektrony, excitované atomy, radikály atd. Mohou ovlivňovat chemické reakce či se jich aktivně účastnit, mohou ulpívat na povrchu substrátu. To umožňuje funkcionalizovat materiály a získávat tak nové vlastnosti povrchu [40, 48, 51, 52].

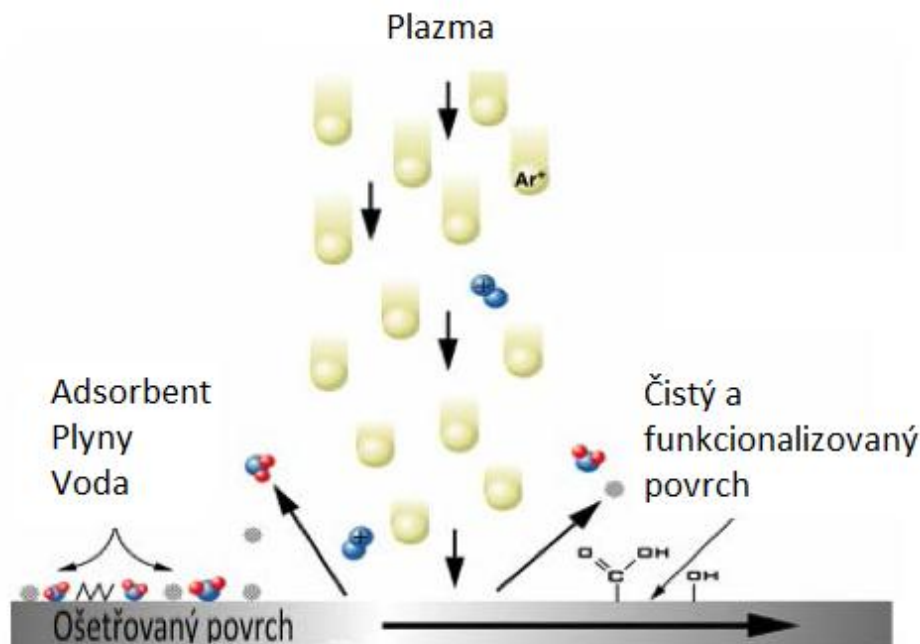
Změny povrchu materiálu lze provádět různými způsoby plazmových procesů. Jedná se o polymeraci, plazmové leptání, funkcionalizaci atd. Polymerace zahrnuje fragmentaci a na ní navazující depozici organických monomerů. Plazmové leptání, ovlivňující zejména topografii zpracovávaného povrchu, vzniká následkem iontového ataku povrchu materiálu a radiací ultrafialovým zářením, které vzniká v plazmatu. Polymerace a proces plazmového leptání může probíhat současně [52, 53, 54].

Interakce plazmatu s povrchy materiálů se používá z důvodu modifikace. Modifikovat lze téměř všechny povrchy kovů, polymerů, keramických i kompozitních materiálů. Nejčastěji se však používá u polymerů. Možnými důvody modifikace jsou například zvýšení povrchové energie materiálů, úprava smáčivosti, adheze, barvitelnosti, chemické odolnosti, snížení tření, změna tvrdosti nebo indexu lomu. Dalšími možnostmi využití plazmové modifikace je ošetření povrchů, které přijdou do styku s krevní plazmou. Mohou se tedy ošetřovat cévní štěpy, katétry, srdeční záklopký, membrány atd. [48, 52, 55, 56].

Podstatou plazmové povrchové funkcionalizace je generování funkčních skupin na povrchu ošetřeného materiálu. Mezi tyto funkční skupiny patří skupiny aminové (NH_2), hydroxylové ($-\text{OH}$), karboxylové ($-\text{COOH}$), karbonylové ($-\text{C}=\text{O}$), esterové ($-\text{CO}-\text{O}$), aldehydové ($-\text{CHO}$) a peroxidové ($\text{H}-\text{O}-\text{O}$). Jaká funkční skupina bude generována, závisí na použití pracovního plynu. Nejvíce používanými plyny jsou O_2 , He, Ar, CO_2 , N_2 , NH_3 a vzduch [48, 52, 55].

Netečné neboli inertní plyny, jako je třeba argon, zapříčiňují převážně fyzikální změny na povrchu substrátu, kterými jsou například odprašování nebo čištění povrchů. Zároveň však nedochází k navazování chemických skupin. Jestliže plazma obsahuje reaktivní plyny, jako je například kyslík, jsou částice tohoto plynu schopny reagovat s povrchem substrátu a tím dají vzniknout novým funkčním skupinám. Projevem vzniku

nových funkčních skupin na povrchu substrátu je změna povrchové energie a s ní související změna smáčivosti povrchu [54].



Obrázek 5: Princip plazmové funkcionalizace [40]

Hydroxylové funkční skupiny (-OH)

Generování $-OH$ skupin lze dosáhnout prostřednictvím plazmové povrchové funkcionalizace. V rámci tohoto procesu je možné využít širokou škálu pracovních plynů a chemických látek. Pro příklad je možné uvést zpracování materiálu v O_2 , ve vzduchu nebo Ar v kombinaci s chemikáliemi jako jsou propargylalkohol, alylalkohol, propanol, izopropylalkohol, etanol, metanol, hexamethyldisiloxan a jiné [57].

Karboxylové funkční skupiny (-COOH)

K navázání karboxylových funkčních skupin se nejčastěji používá plazmové funkcionalizace v CO nebo CO_2 prostředí. Stejně jako u hydroxylových skupin se hojně využívá Ar, a to v kombinaci s parami kyseliny akrylové. Dále je možné využít namísto kyseliny akrylové kyselinu propargylovou nebo propionovou. I zde se nejčastěji využívá plazmové polymerace či funkcionalizace [58].

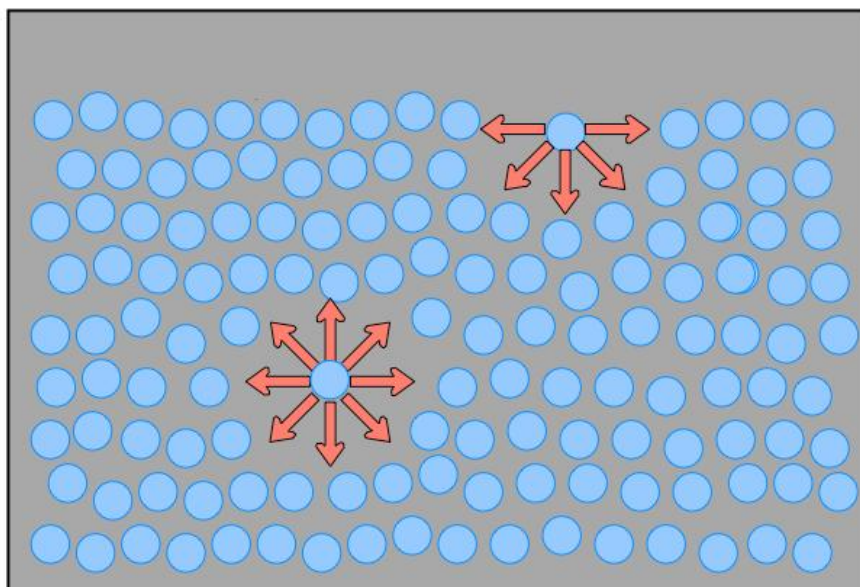
Aminové funkční skupiny (-NH₂)

K vytvoření NH_2 funkčních skupin je nejvíce využíváno plazmové funkcionalizace s amoniakem nebo plazmové polymerizace alylaminových monomerů. Rovněž je

možné využít různé pracovní směsi s amoniakem (např. NH_3 a H_2 , NH_3 a C_2H_4 nebo samotný N_2) [54, 59].

1.2.8 Povrchová energie

Uvnitř tělesa na sebe působí jednotlivé molekuly přibližně stejnými silami, a to ve všech směrech. Jejich výslednice je tedy možno považovat za nulové. U molekul na povrchu tělesa již ale toto neplatí, jelikož na povrch tělesa působí jiné molekuly například okolního plynu. Při zanedbání působících molekul okolního plynu směřuje výsledná síla dovnitř tělesa. Díky tomuto působení, které je nerovnoměrné, vznikne asymetrické silové pole a přebytek energie. Tomuto energetickému přebytku se říká volná povrchová energie. Schématické znázornění přitažlivých sil v kapalině je znázorněno na obrázku 6 [60].



Obrázek 6: Schéma přitažlivých sil v kapalině [61]

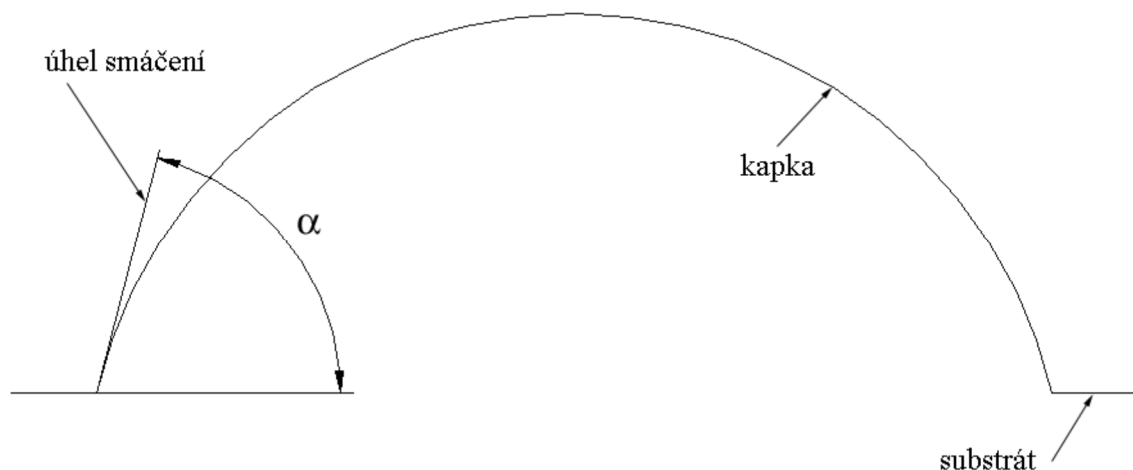
Každý volný povrch je možné charakterizovat danou hodnotou povrchové energie. Při vzájemném působení dvou povrchů tato hodnota hraje důležitou roli a je také rozhodující pro různé technologie povrchových úprav.

Způsob měření povrchové energie kapkovou metodou

Přímé měření povrchové energie pro povrchové látky je oproti měření pro kapaliny problematické. To je důvod, proč se pro tato měření používají převážně nepřímé a srovnávací metody [62].

Jedním ze způsobů měření povrchové energie pevných látek je měření kapkovou metodou. Kapková metoda je založena na měření kontaktního úhlu mezi kapalinou

a pevnou látkou. Postup provedení metody spočívá v nanesení kapaliny na povrch substrátu a následném změření kontaktního úhlu mezi kapkou a substrátem. Schéma kapky a kontaktního úhlu je znázorněno na obrázku 7. Kapková metoda se hodí pro porovnání smáčivosti dvou a více substrátů. Výhodou této metody je, že vyžaduje pouze nepatrné množství kapaliny a velmi malé množství vzorku [63].



Obrázek 7: Měření úhlu smáčení pomocí kapkové metody [64]

Měření kontaktního úhlu lze provést řadou metod. Pro valnou většinu metod je zapotřebí vytvořit digitální obraz kapky vody nebo postačí i promítnutí kapky na stínítko. Vzniklý obraz se následně vyhodnocuje různými způsoby. Nejsnadnější vyhodnocovací metoda spočívá v přiložení tangenty do kontaktního bodu kapky se substrátem a následného změření kontaktního úhlu za pomoci úhloměru. Tato metoda není příliš přesná a chyba, která může vzniknout měřením, dosahuje i několika stupňů [65].

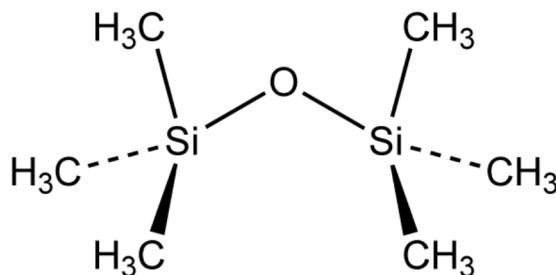
1.2.9 Hexametyldisiloxan

Hexametyldisiloxan (HMDSO) se hojně využívá v procesech plazmové polymerace a je vhodný jako netoxický prekurzor různých chemických sloučenin na bázi křemíku.

Chemické skupiny na bázi křemíku (např. silany) značně ovlivňují vlastnosti modifikovaného povrchu, o čemž bylo již mnohokrát pojednáno v odborné literatuře. Jedná se zejména o hydrofobizaci povrchu, která se uplatňuje v technických aplikacích. Z těchto důvodů byl pro předběžné experimenty s funkcionalizací celulózy zvolen právě HMDSO, který byl již úspěšně zařazen do mnoha plazmových procesů [66].

HMDSO je organosilikonová sloučenina s chemickým vzorcem $C_6H_{18}OSi_2$. Strukturní vzorec je znázorněn na obrázku 8. Tato chemická látka je při teplotě 20 °C

bezbarvou tekutinou, která je bez zápachu, ale je však těkavá a hořlavá. Při zpracování nevznikají škodlivé páry, jde tedy o netoxickou látku [67].



Obrázek 8: Strukturální vzorec HMDSO [68]

HMDSO se řadí mezi nejjednodušší disiloxanové sloučeniny a má tu výhodu, že při pokojové teplotě má vyšší tlak nasycených par než ostatní disiloxanové sloučeniny [69].

V plazmatu obsahujícím HMDSO se vyskytují rozmanité částice. Z toho vyplývá, že z tohoto monomeru lze získat řadu rozmanitých struktur. HMDSO v plazmatu nabízí polymerní $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ vrstvy. Bývá však použit i v kombinaci s kyslíkem nebo argonem. Tyto plyny podporují disociaci HMDSO. Shrnutí základních fyzikálních vlastností Hexamethyldisiloxanu je v tabulce 3 [70, 71].

Tabulka 3: Základní fyzikální vlastnosti HMDSO [72]

Název	hexamethyldisiloxan
Skupenství	kapalné (20 °C)
CAS RN	107-46-0
Molekulová hmotnost	162,38 g·mol ⁻¹
Teplota varu	101 °C
Teplota tání	-59 °C
Bod vzplanutí	0,6 °C
Hustota	764 kg·m ⁻³
Klasifikace	Hořlavé kapaliny. Chronická toxicita pro vodné prostředí.
Rizikové věty	H225: Vyroce hořlavá kapalina a páry. H411: Toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.
Bezpečnostní oznámení	P210: Chraňte před teplem/jiskrami/otevřeným plamenem/horkými povrchy. – Zákaz kouření. P273: Zabraňte uvolnění do životního prostředí.

1.3 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie se řadí mezi analytické techniky určené k identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin i anorganických látek. Jde o techniku, která spadá do skupiny nedestruktivních metod. Jde o měření pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce zkoumaným materiálem.

Infračervené záření je druh elektromagnetického záření, jehož vlnová délka se pohybuje v rozsahu 0,8 – 1000 μm , což odpovídá vlnočtu 12800 – 10 cm^{-1} . Celou oblast infračerveného záření je možné rozdělit na blízkou, střední a vzdálenou. Nejpoužívanější z těchto částí je střední infračervená oblast. Rozsah jednotlivých oblastí je uveden v tabulce 4 [73, 74].

Tabulka 4: Spektrální oblasti infračerveného záření [75]

	λ (μm)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
Blízká infračervená oblast (NIR)	0,8 – 2,5	12500 – 4000
Střední infračervená oblast (MIR)	2,5 – 25	4000 – 400
Vzdálená infračervená oblast (FIR)	25 – 1000	400 – 10

Principem, kterým funguje metoda měření vlnových délek, je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem. Během absorpce dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na proměnách dipólového momentu molekuly. Výstupem rozboru je infračervené spektrum. Toto spektrum je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, která se většinou vyjadřuje v procentech transmitance (T) nebo v jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření.

Transmitance neboli propustnost je formulována jako poměr intenzity záření po průchodu vzorkem (I), k intenzitě záření vystupujícího ze zdroje (I_0). Absorbance je charakterizována jako dekadický logaritmus I/T . Jelikož závislost energie na vlnové délce je logaritmická, používá se převrácená hodnota vlnové délky, tzv. vlnocet, proto uvedená závislost energie na vlnočtu bude lineární funkcí.

Absorpční pásy vhodné pro identifikaci funkčních skupin, např.: –OH, C=O, N–H, CH₃, mají vrcholy v intervalu 4000 – 1500 cm^{-1} . V navazujícím intervalu 1500 – 400 cm^{-1} jsou pásy nazývány oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Neznámou látku, analyzovanou prostřednictvím infračervené spektrometrie, je možné

identifikovat za pomoci speciálních programů (tzv. search programů) a digitalizovaných knihoven infračervených spekter [73, 74].

Počátky infračervené spektrometrie používané k identifikaci chemických struktur se datují k 30. létům 20. století. Používané spektrometry fungovaly na principu disperze světla a neumožňovaly tak analýzu silně absorbujících matric. Při analýze pevných vzorků bylo měření většinou omezeno na práškové materiály, které se mísily s halogenidy alkalických kovů. Následně se tato směs lisovala do tenkých tablet. Naproti tomu u kapalných a plynných vzorků bylo měření v zásadě bez omezení.

V 80. letech 20. století došlo v souvislosti s rozvojem výpočetní techniky k rozšíření infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací, tzv. FTIR spektrometrů. Tyto spektrometry pracují na principu interference spektra. Na rozdíl od disperzních spektrometrů měří interferogram modulovaného svazku záření prošlého vzorkem. FTIR spektrometry vyžadují pro získání klasického spektrálního záznamu matematickou metodu Fourierovy transformace.

Mezi velkou škálu výhod FTIR spektrometrů spadá například fakt, že při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření, což umožňuje provádět experimenty, při kterých dochází k velkým energetickým ztrátám. Jedná se o měření silně absorbujících vzorků či měření s nastavci určenými pro analýzu pevných nebo kapalných vzorků v odraženém světle. Rozvoj infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací umožnil rovněž rozvoj infračervené mikroskopie [76].

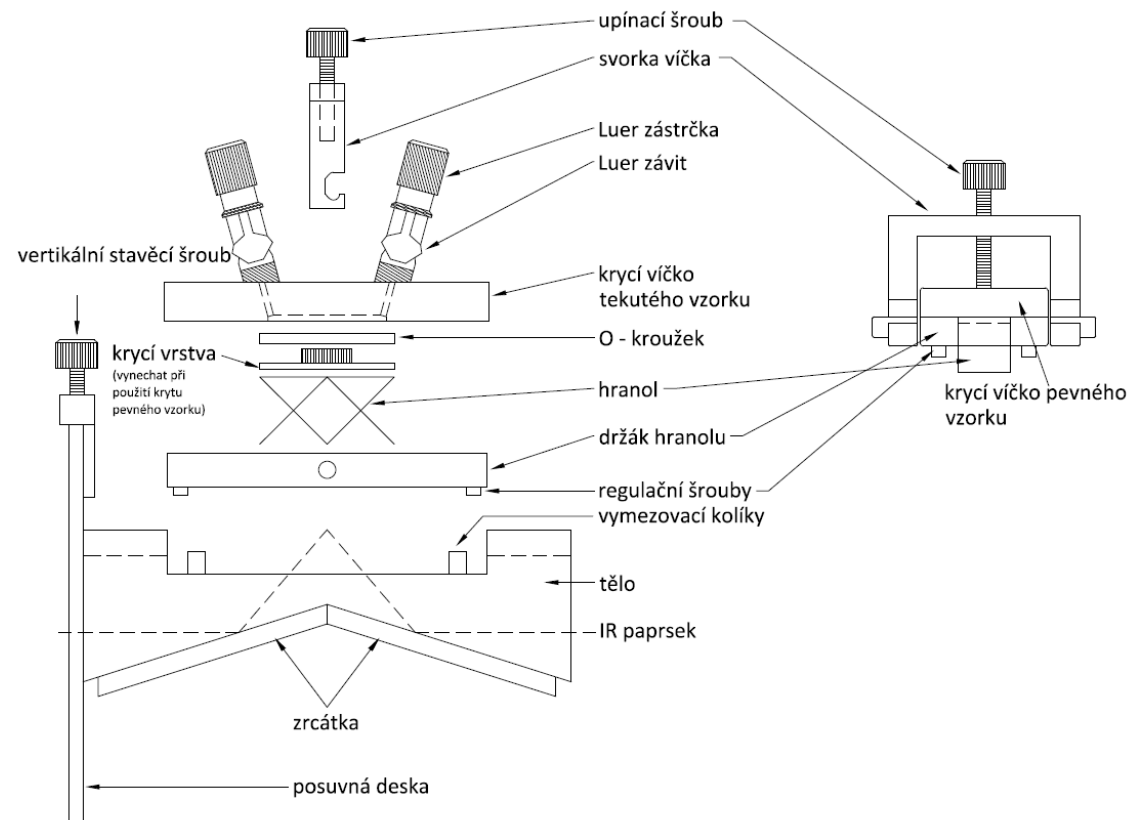
1.3.1 Metody FTIR měření

KBr

Metoda KBr je technika, která umožňuje transmisní měření infračervených spekter pevných látek. Vzorek pevné látky v množství 1 – 10 mg se rozdrtí a společně smíchá s 300 – 400 mg bromidu draselného. Pro rozdrcení lze použít třecí misku s tloučkem nebo mlýnek. Tato směs se důkladně promísí v homogenní směs, která se dále lisuje do tablety. Po lisování vznikne sklovitá modifikace KBr, která se společně s lisem umístí do spektrometru. Při průchodu infračerveného záření vzorkem dochází jen k malým ztrátám intenzity záření způsobené odrazem. Tato technika má tu výhodu, že nám dovoluje měřit i velmi absorbující látky díky naředění vzorku společně s bromidem draselným [73, 76, 77].

ATR

Technika ATR (Attenuated Total Reflectance) nachází využití v měření vzorků se silnou absorpcí infračerveného záření. V překladu jde o techniku zeslabené totální reflektance. Tato metoda je velice rychlá, účinná a nevyžaduje náročné přípravy vzorků, jako je tomu u metody KBr. K analýze slouží princip jednoho nebo násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího ZnSe krystalu, který má vysoký index lomu. Penetrační hloubka do povrchu je velmi malá a pohybuje se řádově v jednotkách μm . To znamená, že určujeme pouze velmi tenké povrchové vrstvy [73, 76, 77].



Obrázek 9: Schéma jednodrazového hranolu PLC-11M pro spektrofotometr Buck M530 [78]

2 Experimentální část

2.1 Nízkotlaká plazmová aparatura

Pro účely provedení laboratorních experimentů v této diplomové práci byla použita nízkotlaká plazmová aparatura pracující s mikrovlnným plazmovým výbojem. Návrh, sestavení a optimalizaci aparatury provedl Mgr. Pavel Černý. Aparatura dostala typové označení CX-22.

Celková koncepce aparatury je uzpůsobená pro širokou škálu použití plazmového výboje. Umožňuje ošetřit rozmanité druhy substrátů s nastavením rozsáhlého spektra procesních parametrů. Aparatura je navržena tak, aby ji bylo možno jednoduše a rychle upravovat. Nabízí možnost rozšíření o další přídavná zařízení nebo možnost úpravy přeprogramováním terminálu.



Rotační olejové vývěvy (1, 11), deskový ventil (2), budící hlava mikrovlnného (MW) zdroje (3), vakuová komora (4), míchací zařízení (5), stejnosměrný zdroj předpětí (6), obslužné jednotky přídavných zařízení (7), dotykový terminál (8), manuální řízení (9), mikrovlnný zdroj (10), tlakové lahve s pracovními plyny (12).

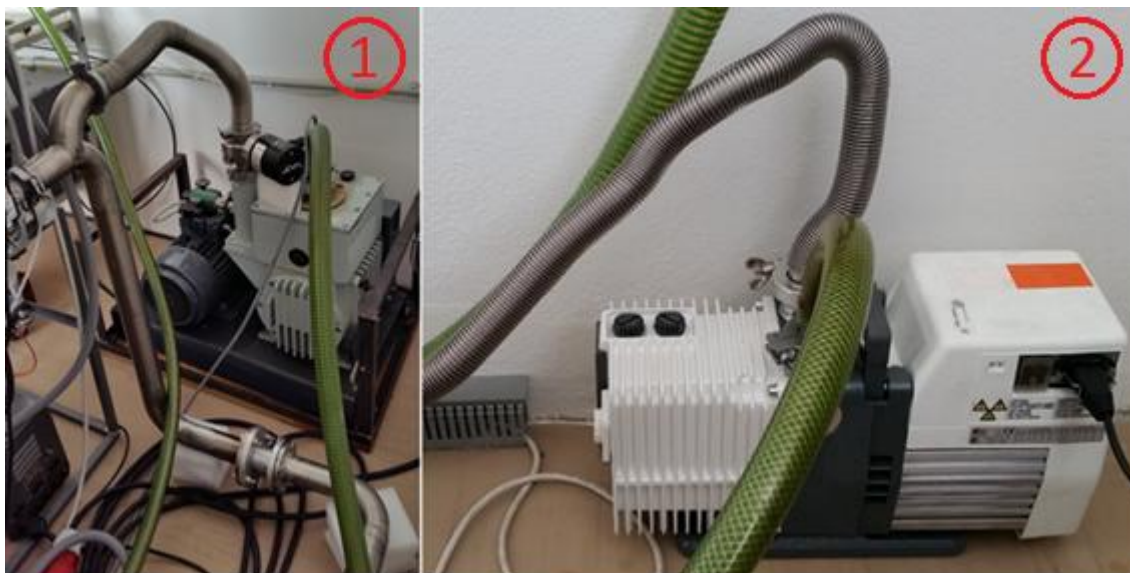
Obrázek 10: Nízkotlaká plazmová aparatura a její součásti

2.1.1 Systém čerpání plynů

Pro zajištění pracovního tlaku ve vakuové komoře slouží dvojice rotačních olejových vývěv a deskový ventil. Deskový ventil VAT umožňuje korigování průtoku plynu čerpaného vývěvou, která je na obrázku 11 označena číslem 1. Zajišťuje tak regulaci čerpací rychlosti vývěvy společně s konstantním čerpacím výkonem vývěvy.

Z počátku provádění výzkumu byla použita pouze vývěva pod označením 1. Její čerpací výkon pro čerpání plynů z vakuové komory byl dostačující. Z důvodu nevyužívání jiné aparatury byla tato jednotka paralelně rozšířena o druhou rotační vývěvu (na obrázku 10 pod číslem 11). I když v praxi je více používáno zapojení sériové, kvůli zvýšení čerpacího výkonu a dosažení nižšího mezního tlaku, tak u této aparatury bylo zvoleno paralelní zapojení, jelikož komponenty k propojení obou vývěv umožnily právě tento typ spojení. Přestože paralelní zapojení umožňuje zvýšení čerpací rychlosti, toto zapojení zapříčinilo i zvýšení čerpacího výkonu.

Čerpací výkon se zvýšil a bylo umožněno dosažení nižšího mezního pracovního tlaku. Mezní pracovní tlak se dříve pohyboval okolo hodnoty 50 Pa, nyní se snížil k hranici 20 Pa. Důvod, proč není možno dosáhnout nižšího mezního tlaku, byl vysvětlen tak, že v celé aparatuře se mohou vyskytovat mikroskopické netěsnosti a olej v rotačních vývěvách může být znečištěn prachem a částicemi, které byly vyčerpány společně s plyny uvnitř vakuové komory.



Obrázek 11: Rotační olejová vývěva s deskovým ventilem a přidané potrubí pro paralelní připojení druhé vývěvy (1), přidaná rotační olejová vývěva (2)

Regulace tlaku uvnitř vakuové komory by byla možná jen pomocí regulace toků pracovních plynů dovnitř komory. Regulační deskový ventil VAT však dává možnost

obsluhu regulovat tlak citlivěji, v rozmezí polohy ventilu v krocích 0 - 1000. Toho lze využít například při ošetření práškových vzorků, u kterých je možné takto zamezit rozfoukání vzorku.

2.1.2 Systém zavádění plynů

Do pracovní komory je možné přivádět pracovní plyny přes hmotnostní průtokoměry. Hmotnostní průtokoměry umožňují sledování a regulaci průtoků pracovních plynů do aparatury.

Jako pracovní plyny lze použít vzduch z okolního prostředí aparatury nebo ostatní plyny, které je však nutno přivádět z tlakových bomb. Příkladem těchto plynů může být kyslík, argon, dusík a mnoho dalších.

V systému zavádění plynů jsou rovněž umístěny pomocné ventily, a to vždy mezi hmotnostním průtokoměrem a prostorem vakuové komory. Jejich úlohou je přerušit přísunu pracovního plynu do aparatury mezi jednotlivými experimenty. Uživatel tak může jen vypnout pomocný ventil a nemusí nastavovat průtok plynu na nulovou hodnotu a na začátku dalšího experimentu zadávat stejnou hodnotu zpět. Obsluha aparatury obnoví přívod pracovních plynů pouze přepnutím pomocného ventilu. Další funkce ventilu se může využít v případě netěsnosti některého hmotnostního průtokoměru. Stačí pouze pomocným ventilem uzavřít přívod pracovního plynu a netěsnou část vyřadit z okruhu systému.

Další možností dodání pracovního plynu přímo do vakuové komory je prostřednictvím výparníku, který je více popsán v kapitole 2.1.4. I výparník je napojený na samostatný hmotnostní průtokoměr s vlastní řídicí jednotkou.

K napuštění vakuové komory na atmosférický tlak je možné využít rychlého napouštění vzduchu přes elektrický ventil, kdy napouštění trvá asi půl minuty. Při experimentech, během kterých se využívá práškový vzorek, lze využít možnosti pomalého napouštění přes jehlový ventil. Toto napouštění je pomalejší a trvá asi 4 minuty. Na úkor časové prodlevy uživatel zamezí rozfoukání vzorku.

2.1.3 Vakuová komora a mikrovlnný zdroj

Pro umístění vzorků slouží vakuová komora. Její objem 56 litrů lze pro pevné vzorky díky její konstrukci zcela využít. Vzorek lze umístit ve vzdálenosti od 0 do 40 cm od zdroje MW záření. Pro sypké nebo práškové materiály je aparatura vybavena míchacím zařízením, ke kterému lze připojit míchačky. Ty zaručují, aby se materiál

vystavil plazmovému výboji rovnoměrně. Dále je možno díky vysoké škále procesních parametrů ošetřovat i substráty z teplotně citlivých materiálů.

Zdroj mikrovlnného záření nabízí nastavení výkonu od 100 do 850 W. Toto elektromagnetické vlnění je generováno o konvenční frekvenci 2,45 GHz.

2.1.4 Přídavná zařízení

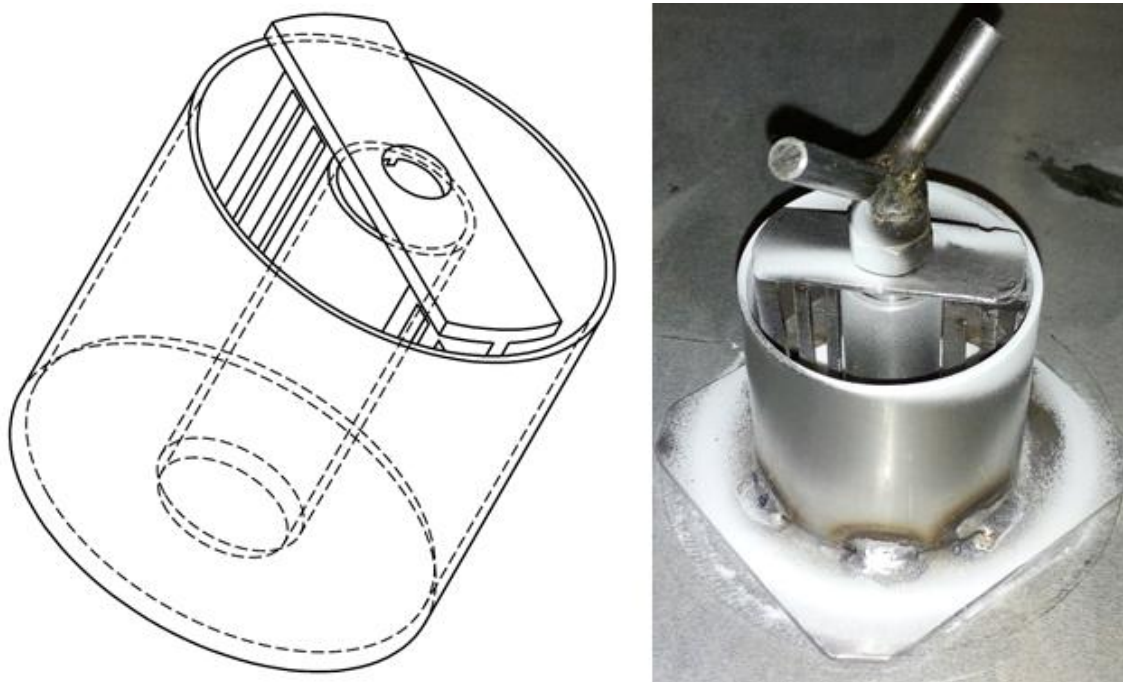
Při experimentech je možné využít rozšiřující přídavné zařízení. V současné době je aparatura vybavena těmito zařízeními:

- regulátor otáček míchacího zařízení s přídavným míchacím zařízením,
- výparník kapalných prekurzorů s vlastní řídicí jednotkou a řízením průtoku pracovního plynu, který probublává kapalným prekurzor,
- stejnosměrný zdroj předpětí pod ošetřovaným vzorkem.

Regulátor otáček míchacího zařízení s přídavným míchacím zařízením

Tento regulátor otáček společně s míchacím zařízením se používá při ošetřování sypkých a práškových materiálů. Umožňuje korigování otáček motoru, který za pomoci hřídele zavedené přes vakuovou průchodku do komory otáčí s lopatkami míchacího zařízení.

Pro potřebu této diplomové práce byla navržena a vyrobena „malá míchačka“, která našla uplatnění při míchání mikrokrystalické celulózy. Návrh a finální provedení je vidět na obrázku 12.



Obrázek 12: Návrh a celkové provedení „malé míchačky“

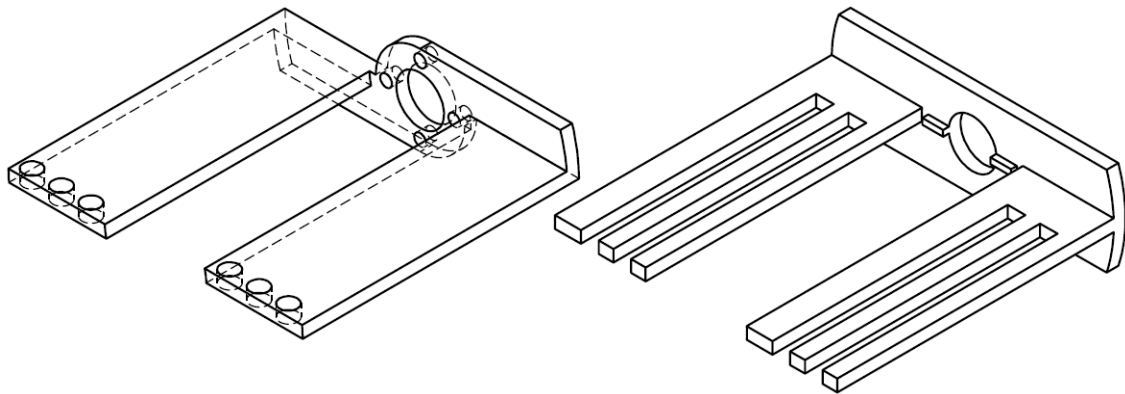
Komponenty, z kterých se míchačka skládá, jsou:

- nádobka,
- výměnné lopatky s paticí proti protočení,
- osa se zářezem pro usazení lopatek,
- upínací matka.

Při navrhování nádoby byl kladen důraz na praktičnost použití a množství použitého prášku pro jeden experiment. Toto množství bylo voleno v malých dávkách, jelikož mikrokrytalická celulóza je poměrně drahá. Proto je i míchačka malá, její celkový objem je 48 cm³. Tvar nádoby se podobá dvěma válcům se společnou osou. Otvor v menším válci umožňuje nasazení nádoby na hřídel motoru a zabraňuje tak propadávání prášku do vakuové komory.

Skrz středový otvor nádoby se zasunuje dutý válec, který slouží jako osa pro usazení lopatek. Je opatřen zářezem, který po usazení lopatek a dotažení matičkou funguje jako aretační drážka.

Lopatky sloužící k míchání prášku při experimentu byly prvně navrženy jako dva svislé obdélníky s třemi kulatými otvory v každém z nich (viz. obrázek 13 vlevo). Nevýhodou tohoto návrhu byl předpoklad, že prášek nebude stíhat propadávat otvory v lopatkách a bude tak docházet pouze k hrnutí prášku před lopatkami. Proto byl návrh přepracován a lopatky byly upraveny na totožné dva obdélníky, ale však se svislými obdélníkovými otvory (viz. obrázek 13 vpravo). Společně s touto změnou byl přepracován i systém aretace lopatek. U prvního návrhu se měly lopatky aretovat pomocí čtyř otvorů v horní plošce a čtyř výstupků na ose lopatek. U druhého návrhu lopatky disponují dvojicí obdélníkových výstupků, které se pootočením lopatek po středové ose se zářezem sesadí a celý komplet se následně upevní matičkou k otočné hřídeli. Smysl změny systému aretace není ve funkčnosti míchačky, ale v usnadnění výroby celého kompletu.



Obrázek 13: První a druhá verze lopatek

Funkčnost malé míchačky byla ověřena se vzorkem mikrokrystalické celulózy a barviva Acid Orange II. Při spuštění míchačky a nastavení otáček na 3 otáčky za minutu se po 30 sekundách mikrokrystalický prášek společně s práškovým barvivem zcela promísil. Počáteční stav a výsledek míchání je vidět na obrázku 14.



Obrázek 14: Mikrokrystalická celulóza s barvivem Acid Orange II před a po míchání

Pro experimenty, kdy bylo zapotřebí vystavit větší množství vzorku mikrovlnnému výboji, nebyla malá míchačka vhodná. Pro tyto účely byla k dispozici „velká míchačka“, která byla vyrobena pro jiný výzkum. Tvar a velikost míchačky je vidět na obrázku 15.



Obrázek 15: "Velká míchačka" připravená pro experiment s celulózou

Sestava této míchačky se skládá ze stavitelné nádoby, středové osy vybavené lopatkami a matičkou pro připevnění lopatek. Lopatky svírají se dnem nádoby úhel 45° a stavitelné šrouby na okrajích nádoby umožňují vyrovnání do vodorovné polohy. Lopatky tedy mohou míchat vzorek přímo ode dna a nedochází tak k vytváření souvislé nepromíchané vrstvy vzorku na dně.

Menší nevýhodou této míchačky pro experimenty s práškovými vzorky je absence vyvýšeného středu, který by zabraňoval propadávání vzorků do reaktoru. Důvodem, proč byla použita tato míchačka pro experimenty s celulózou, je fakt, že vybrané vzorky celulózy obsahovaly větší částice. Docházelo tak k minimálním únikům vzorku, a to jen při vyjímání nádoby z reaktoru. Použití této míchačky bylo kompromisem mezi cenou nové míchačky a minimální ztrátou ošetřovaného materiálu.

Výparník kapalných prekurzorů

Pro reprodukovatelnost procesu a jeho nasazení v praxi je důležitá jeho kontrola a řízení. Míra funkcionalizace celulózy a tudíž její vlastnosti silně závisí na koncentraci prekurzoru ve výboji. Ve srovnání s dalšími procesními parametry, jako je výkon budicího zdroje, průtok pracovního plynu, nebo tlak ve vakuové komoře, je nejobtížněji měřitelná a regulovatelná právě koncentrace odpařeného prekurzoru. Vzhledem k malé pohyblivosti molekul použitého prekurzoru a jeho tendenci kondenzovat na stěnách potrubí je rozložení koncentrace prekurzoru ve výboji značně nerovnoměrné, což představuje závažný problém ve smyslu řízení a kontroly procesu.

Použití standardního hmotnostního průtokoměru, jako v případě procesních plynů, není možné. Páry kapalných prekurzorů jsou často agresivní a hrozí poškození zařízení. Pořízení speciálního regulovatelného průtokoměru pro tyto prekurzory je velmi nákladná záležitost, která vzhledem k využití v malé laboratorní aparatuře není ekonomicky výhodná.

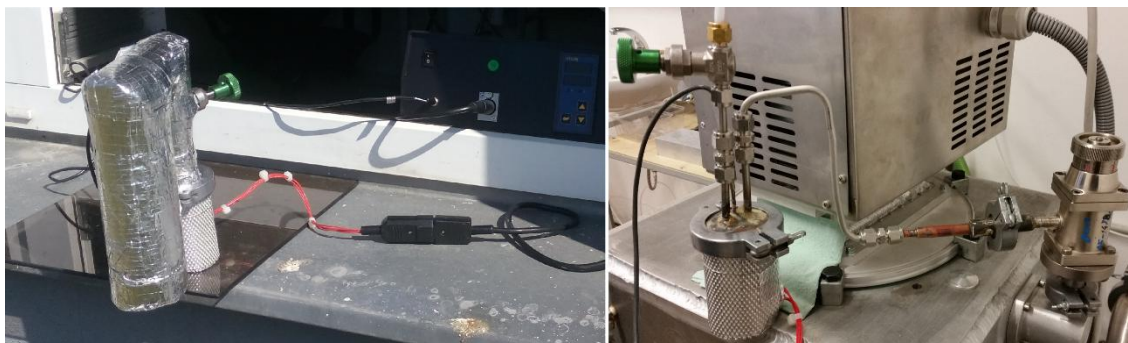
Dále se nabízí možnost sledování průtoku prekurzoru do výboje pomocí měření tlaku ve vakuové komoře. Při konstantní čerpací rychlosti vývěvy a tlaku procesního plynu (např. vzduchu) by měl být zaznamatelný nárůst celkového tlaku o parciální tlak prekurzoru vpuštěného do výboje. V důsledku nízké pohyblivosti molekul HMDSO je však i difúze molekul prekurzoru velmi nízká. Z tohoto důvodu se i tento postup jeví jako spíše nevhodný.

Z důvodů zmíněných výše, bylo zvoleno uspořádání, v němž je prekurzor přiveden do těsné blízkosti substrátu pomocí vhodně vytvarované trubice, v níž jsou vytvořeny postupně se zvětšující otvory pro odvod prekurzoru směrem k substrátu. Toto uspořádání připomíná systém zvaný „sprcha“ používaný v procesech nanášení povlaků metodou RF PE-CVD. V těchto procesech tvoří hubice „sprchy“ zároveň jednu elektrodu radiofrekvenčního buzení plazmového výboje. V mikrovlnném reaktoru není možné zastínit substrát tak, aby k jeho povrchu nemohlo pronikat mikrovlnné záření včetně aktivních částic vzniklých v plazmovém výboji. Proto je nad substrát přivedena pouze dvojice trubiček, které ponechávají převážnou většinu plochy substrátu vystavenou působení výboje.



Obrázek 16: Dvojice trubiček přivádějící pracovní plyn a výpary prekursoru z výparníku do nádoby se substrátem

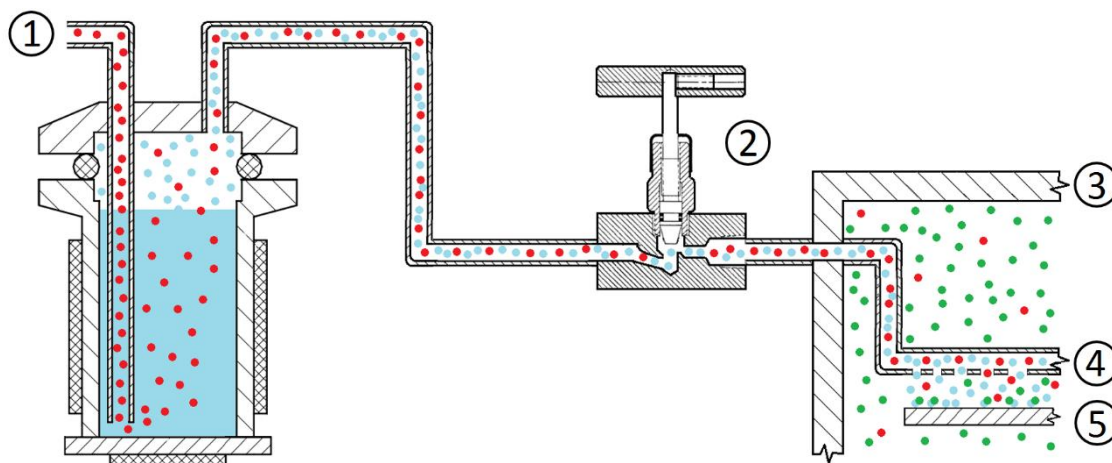
Původní výparník byl postaven tak, že nádobka s prekuzorem byla zahřívána na požadovanou teplotu a výpary prekursoru „nekontrolovatelně“ odcházely do reaktoru. Kontrola průchodu par prekursoru do reaktoru spočívala pouze v otevření nebo zavření jehlového ventilu. Na obrázku 17 vlevo je zachycen původní výparník, umístěný na vnějším parapetu okna, při testování nastavení polohy ventilu pro průchod par. Samotný test spočíval v pozorování stínů čirých výparů na omítce domu. Jelikož nebylo možné nastavit jehlový ventil opakovaně do stejné polohy s přibližně stejným průchodem par, tak byl výparník opatřen přívodem nosného inertního plynu (argonu). Na obrázku 17 vpravo je vidět výparník a po úpravě bez tepelné izolace.



Obrázek 17: Výparník před úpravou při testovacím měření výparů a výparník po úpravě bez tepelné izolace

Argon je v tomto uspořádání přiváděn do blízkosti dna výparníku a „probublává“ prekursor v kapalném skupenství. Částice nosného plynu unášejí prekursor dále

potrubím do reaktoru. Průtok nosného plynu je řízen pomocí samostatného hmotnostního průtokoměru. I když není možné pomocí průtokoměru zcela řídit průtok odpařeného prekursoru, je možné jej řídit alespoň částečně. V případě, že by potrubí bylo nedopatřením zcela uzavřeno pomocí škrťacího jehlového ventilu, projeví se tato skutečnost poklesem průtoku nosného plynu k nule, což obsluze aparatury signalizuje skutečnost, že prekursor není přiváděn do reaktorové komory. Uspořádání zvolené pro experimenty představené v této práci je schematicky naznačeno na obrázku 18.



Vstup nosného plynu – argonu (1), škrťací jehlový ventil pro regulaci průtoku prekursoru (2), stěna reaktoru (3), děrované potrubí pro přivedení prekursoru do blízkosti substrátu (4), substrát (5), argon ●, molekuly odpařeného prekursoru HMDSO ●, molekuly pracovního plynu ●.

Obrázek 18: Systém připojení výparníku k reaktoru pro experimenty s celulórou

Důvodem, proč byl jako inertní plyn vybrán právě argon, je fakt, že se řadí stejně jako například neon, krypton, helium mezi netečné plyny, které chemicky nereagují s prekuzorem při experimentech a oproti ostatním zmíněným plynům je nejdostupnější.

Pro určení relativní koncentrace prekursoru ve výboji je rozhodující počet molekul, které se uvolní z povrchu hladiny prekursoru ve výparníku za jednotku času. Počet uvolněných molekul závisí na tlaku sytých par vypařované látky p_0 . Tlak sytých par se vypočítá podle vztahu:

$$p_0 = A \cdot e^{-\frac{B}{T}} \quad (10),$$

kde A a B jsou konstanty a T je termodynamická teplota. Konstanty A a B se stanovují experimentálně zvláštním postupem a pro řadu prekursorů nejsou vůbec dostupné. Tyto konstanty mají navíc různé hodnoty pro různé teplotní rozsahy. Vzhledem k tomu, že se je nepodařilo dohledat v dostupné literatuře a na internetu, bylo přikročeno k jejich

přibližnému určení řešením soustavy dvou rovnic. Takovou dvojici rovnic je možné dostat ze znalosti tlaku sytých par pro dvě různé teploty, přičemž standardně se uvádí tlak sytých par pro teplotu blízkou pokojové teplotě. Konkrétně se uvádí tlak sytých par pro HMDSO 4300 Pa při teplotě 20 °C. Dále je znám tlak sytých par pro teplotu varu HMDSO, která je 100 °C. Ten se musí vyrovnat atmosférickému tlaku, tedy hodnotě 101325 Pa. Řešením soustavy rovnic byly přibližně vypočteny hodnoty konstant A a B [79].

$$A = 1,08 \cdot 10^{10}$$

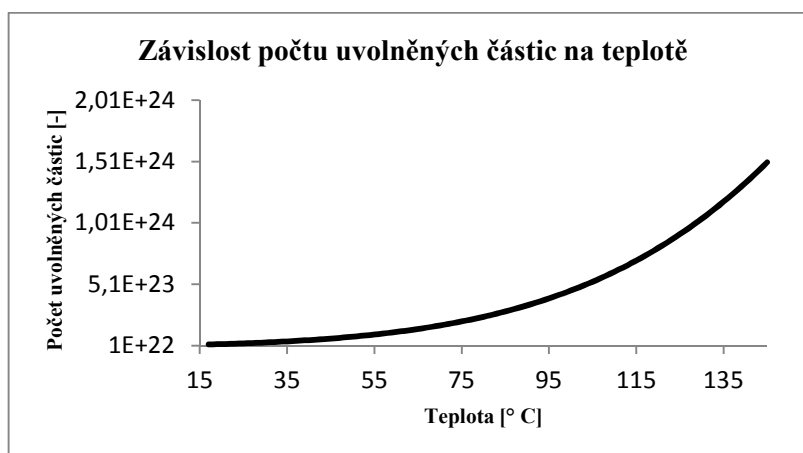
$$B = 4320,48$$

K výše uvedeným hodnotám konstant A a B je nutno podotknout, že se jedná o hodnoty pouze přibližné, aproximované pro široké rozmezí teplot, ve kterých se skutečné hodnoty těchto konstant mírně mění. Pro hrubé představy a výpočty v souvislosti s chováním prekurzoru jsou tyto hodnoty však postačující. Jsou-li známy hodnoty těchto konstant, je možné přikročit k výpočtu počtu molekul, které se uvolní z povrchu hladiny prekurzoru za jednotku času N , pro nějž platí vztah:

$$N = 26,4 \cdot 10^{21} \cdot S \cdot \frac{A \cdot e^{-\frac{B}{T}}}{\sqrt{MT}} \quad (11),$$

kde S je plocha, ze které dochází k odpařování prekurzoru, M je molekulová hmotnost prekurzoru a T je termodynamická teplota [79].

Pro představy o chování prekurzoru a jeho koncentraci, zejména v závislosti na teplotě, je důležitá především závislost, podle které počet uvolněných částic prekurzoru narůstá s teplotou. Konkrétní vypočítané hodnoty byly zpracovány hromadně v tabulkovém procesoru. Tato závislost je exponenciální a pro konkrétní parametry použitého výparníku s HMDSO znázorněna v grafu 1.



Graf 1: Závislost počtu uvolněných částic HMDSO na teplotě prekurzoru (hodnoty platí pro konkrétní parametry systému)

Z výše uvedeného grafu je možné vyvodit následující závěr. Jednou z možností, jak alespoň přibližně regulovat koncentraci prekursoru ve výboji je změnou jeho teploty. Přičemž není nutné zahřívat prekursor na teplotu varu. K odpařování dochází i při nižších teplotách. Se zvyšující se teplotou bude koncentrace prekursoru ve výboji růst s exponenciální závislostí (nebude-li ovlivněna jinými faktory).

Transport částic z výparníku skrze potrubí a jehlový ventil až k substrátu je viskózním prouděním, pro jehož pV-proud platí při proudění trubici délky l a průměru r následující vztah:

$$q = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \cdot \frac{p_1 + p_2}{2} \cdot (p_1 - p_2) \quad (12),$$

kde q je pV-proud potrubím, η je koeficient dynamické viskozity, p_1 je tlak v místě s vyšším tlakem a p_2 tlak v místě s nižším tlakem [80].

V případě použitého uspořádání aparatury je výparník s vakuovou komorou spojen potrubím, které nemá konstantní průměr, nýbrž je zúženo v místě jehlového ventilu na patřičný průměr nastavený polohou tohoto regulačního prvku. Zjednodušeně lze provést výpočet tak, že nejúžší místo potrubí je dosazeno jako průměr potrubí r .

Koeficient dynamické viskozity je bohužel pro použitý prekursor (HMDSO) obtížně dostupný. Pro teplotu 25 °C je možné pouze dohledat koeficient kinematické viskozity $\nu_{25\text{ °C}} = 0,65$ cSt. Jedná se však o hodnotu součinitele viskozity kinematické (nikoliv dynamické) příslušící kapalnému HMDSO při dané teplotě. Z uvedených důvodů je tato hodnota nepoužitelná pro nastíněné výpočty. Přibližné výpočty je možné provést s odhadnutou hodnotou dynamické viskozity, která pro většinu plynů za teplot 50 – 100 °C leží v rozmezí od $1 \cdot 10^{-5}$ do $2 \cdot 10^{-5}$ Pa·s.

Tlak p_1 je tlakem sytých par ve výparníku, který, jak bylo uvedeno výše, závisí jen na termodynamické teplotě a konstantách A a B . Tlak p_2 je tlak na druhém konci potrubí, tedy ve vakuové komoře. Mikrovlnný výboj se nejčastěji provozuje při tlaku 100 Pa [81].

Po dosazení do výše uvedeného vztahu pro výpočet pV-proudu ze stavové rovnice je možné vypočítat počet částic prošlých potrubím za jednotku času a následně i průtok prekursoru do výboje ve standardních jednotkách sccm. Přibližné hodnoty průtoku prekursoru vypočítané s uvedených hodnot ($\eta \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$) a vztahů jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Průtok prekurzoru [sccm] do výboje za různých teplot prekurzoru a průměru potrubí

Teplota [°C]	Průměr otvoru [mm]						
	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	2
20			3	10	24	50	157
40		4	19	60	147	305	965
60	1	19	94	297	725		
80	5	76	385				
100	17	267					

V tabulce jsou sumarizovány přibližné vypočtené hodnoty průtoků prekurzoru do výboje v závislosti na jeho teplotě a průměru potrubí. Hodnoty nižší než 1 sccm a vyšší než 1000 sccm nejsou v tabulce uvedeny, jelikož se jedná o hodnoty pro experimentální praxi zcela nevyhovující.

Při pohledu do tabulky je zřejmé, že se nabízí v principu dva různé způsoby, jak regulovat průtok prekurzoru do výboje. První způsob byl nastíněn v předešlém textu a využívá regulaci pomocí teploty prekurzoru. Druhý možný způsob zahrnuje manuální regulaci průtoku pomocí škrťacího jehlového ventilu.

Dále je z tabulky možné vidět, že jako vhodné se jeví dva přístupy. Jednak použít nízkou teplotu prekurzoru a průtok regulovat otáčením jehlového ventilu v relativně širokém rozmezí, nebo použít vhodnou pevně nastavenou polohu jehlového ventilu (např. na průměr potrubí 0,5 mm viz tabulka) a regulovat teplotu prekurzoru v širokém rozmezí. Mají-li být průtoky prekurzoru do výboje v použitelném rozmezí (zhruba 1 – 300 sccm), nesmí být jehlový ventil příliš otevřený, ani teplota prekurzoru příliš vysoká. Nadměru otevřený jehlový ventil vyústí ve velmi vysoké průtoky prekurzoru i při nízkých teplotách, příliš vysoká teplota prekurzoru zase umožňuje otevřít ventil jen velmi málo (aby bylo dosaženo vhodných průtoků prekurzoru).

Vzhledem ke skutečnosti, že řízení průtoku prekurzoru do výboje pomocí jehlového ventilu neumožňuje přesnou regulaci a je v praxi velmi nepřesné, jeví se jako vhodnější regulace pomocí teploty prekurzoru při vhodné pevně nastavené poloze jehlového ventilu.

Stejnoseměrný zdroj předpětí

Stejnoseměrný zdroj předpětí pod ošetřovaným vzorkem se používá k přivedení záporného napětí pod substrát. To má za následek zvýšení iontového bombardu, který dopadá na vzorek. Zdroj je možné plynule nastavovat v rozsahu od 0 – 400 V.

2.2 Materiály

2.2.1 Pur-Zellin

Pur-Zellin je komerční produkt od firmy Hartmann-Rico a.s. Jde o buničité tampóny o rozměrech 40 x 50 mm balené v rolích. Jedno balení role po 500 kusech je nesterilní.

Tampóny se skládají z vysoce bělené obvazové buničiny. Okraje tamponů jsou ražením zesílené, proto mají tvar polštářků, které mají dobrou soudržnost. Jsou neprašné, stálého tvaru a neotírají se.

Tampóny se používají k očištění pokožky před injekcemi a infuzemi, jako savý polštářek při malých zraněních nebo k lokální dezinfekci před menšími chirurgickými zákroky. Nacházejí využití i při mnoha laboratorních pracích [82].



Obrázek 19: Balení tampónů Pur-Zellin [82]

2.2.2 Sterilux ES

Od firmy Hartmann-Rico a.s. byl zakoupen i další komerční produkt, tentokrát sterilní, Sterilux ES. Jde o klasický gázový kompres se založenými okraji. Díky nim je možné ho použít i při vícenásobném rozložení, bez vytváření třepivých okrajů. V nabídce produktů jsou k dispozici různě velká sterilní nebo nesterilní balení o 4 základních rozměrech. Pro tuto diplomovou práci byl pořízen Sterilux ES o rozměrech 50 x 50 mm v balení po 25 kusech sterilních balení, které obsahovali 2 kusy gázy.

Složení tohoto produktu je ze stoprocentní bavlny. Vyznačuje se dobrou savostí, prodyšností a měkkostí. Používá se ke všestrannému ošetření ran, zejména při prvním ošetření znečištěných a infikovaných ran [83].



Obrázek 20: Balení Sterilux ES [83]

2.2.3 Traumacel TAF Light

Dalším komerčním produktem je Traumacel TAF Light od firmy Bioster a.s. Tento produkt je vyroben z oxidované celulózy ve formě sítě a slouží jako vysoce účinné hemostatikum. Konkrétní použitý produkt byl zakoupen v balení po 10 kusech o rozměrech 75 x 50 mm. Zajišťuje rychlou a efektivní hemostázu, minimalizuje peroperační a časně postoperační krevní ztráty a komplikace. Dále eliminuje rizika pro krevní převody, má významné antibakteriální účinky, podílí se na urychlení biochemických procesů a podporuje hojení.

Jeho vlastnosti, jako je větší flexibilita, nasákavost, přilnavost a rychlá efektivní hemostáza, zlepšují operativní techniku. Mechanické vlastnosti zajišťují velmi dobrou manipulovatelnost i po nasáknutí krví. Proto je vhodný i pro laparoskopické a endoskopické operace, při kterých je ztížená manipulovatelnost.

Traumacel TAF Light je stoprocentně biokompatibilní, biodegradabilní. Dokonale se vstřebává v organismu, proto se nemusí odstraňovat z rány. Samotné vstřebání se udává do 8 dnů od aplikace [84].



Obrázek 21: Balení Traumacel TAF Light [84]

2.2.4 Mikrokrystalická celulóza

Prvním komerčním produktem, který byl objednán od společnosti Mach chemikálie spol. s r.o. je mikrokrystalická celulóza. Obchodní název produktu je Avicel PH 101.

Jde o mikrokrystalický bílý prášek s velikostí částic v desítkách mikrometrů. Hustota prášku je $0,6 \text{ g/cm}^3$. Koncentrace látky je 100 %.

Mikrokrystalická celulóza by se měla skladovat na chladném místě v uzavřených nádobách na suchém a dobře větraném místě.

Bezpečnostní list udává, že látka není nebezpečná, avšak při manipulaci by se mělo zamezit vdechnutí, požití, styku s kůží a očima. Proto je nutné použití ochranných brýlí a při déletrvajícím nebo opakovaném styku použití ochranných rukavic. Respirační maska není vyžadována.

Druhým dodavatelem mikrokrystalické celulózy je Slovenská technická univerzita v Bratislavě, zastoupená docentem Štefanem Šutým z fakulty chemické a potravinářské technologie, oddělení dřeva, celulózy a papíru. Se Slovenskou univerzitou byla navázána spolupráce při experimentech.

2.2.5 Hexametyldisiloxan

Druhým z produktů, který byl použit k experimentům, je od společnosti Mach chemikálie spol. s r.o. Jde o Hexametyldisiloxan. Koncentrace je udávána v rozsahu 98 – 99 %. Více podrobností je uvedeno v kapitole 1.2.9 [85].

2.2.6 Bromid draselný (KBr)

Pro spektrofotometrii byl pořízen produkt od firmy Ing. Petr Švec – Penta s.r.o. Jde o bromid draselný, který má molekulový vzorec KBr s obsahem látky minimálně 99%.

Informace o základních fyzikálních a chemických vlastnostech udávají, že jeho skupenství je pevné. Prášek je bílé barvy a bez zápachu. Bod tání je 734 °C a bod varu je 1435 °C. Relativní hustota při 20 °C je 2,75 g/cm³ a hodnota pH při stejné teplotě, kdy je rozpuštěno 50 g KBr v jednom litru vody, je v rozmezí 5,5 – 8,5.

Standardní věty o nebezpečnosti z identifikace nebezpečnosti varují, že KBr dráždí kůži, způsobuje vážné podráždění očí a může způsobit podráždění dýchacích cest. Proto je nutné při manipulaci používat ochranné pomůcky a zamezit vdechování prachu.

KBr je hygroskopický, proto je nutné skladovat ho na suchých místech a měl by se chránit před světlem. Skladovací teplota je bez omezení [86].

2.3 Experimenty

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlivu plazmového výboje na materiály používané ve zdravotnictví. Hojně využívaným materiálem je celulóza, díky svým hemostatickým a antimikrobiálním účinkům. Proto byly experimenty zaměřeny na celulózu v různých formách provedení.

Experimenty byly prováděny s těmito formami celulózy:

- experimenty s plošnou celulózą,
 - Pur-Zellin,
 - Sterilux ES,
- experimenty s mikrokrytalickou celulózą,
 - Avicel PH 101,
 - Předběžné testy modifikace s HMDSO,
 - Mikrokrytalická celulóza od STU (Slovenská technická univerzita).

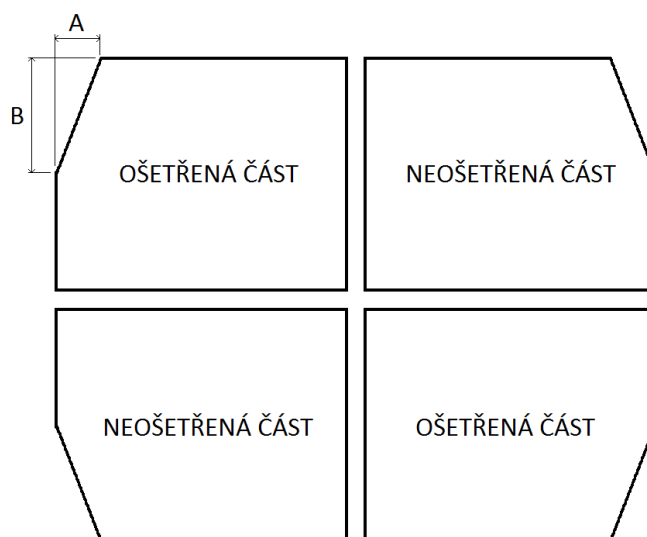
2.3.1 Experimenty s plošnou celulózą

Pro začátek experimentů byla zvolena celulóza ve formě produktu Pur-Zellin. Tento typ celulózy byl vybrán, jelikož se jedná o jeden z nejdostupnějších produktů, který lze zakoupit v každé lékárně. Jednotlivé vzorky byly vkládány do vakuové komory a byly vystaveny těmto parametrům:

Tabulka 6: Procesní parametry modifikace plošné celulózy pro SEM

Číslo vzorku	Tlak [Pa]	Pracovní plyn	Průtok pracovního plynu [sccm]	Vzdálenost od zdroje [cm]	Výkon zdroje [W]	Předpětí [V]	Čas [s]
1	100	vzduch	x	20	500	x	15
2	100	vzduch	30	20	500	x	30
3	100	vzduch	30	20	500	x	60
4	100	vzduch	30	20	500	x	120
5	100	vzduch	30	20	500	x	300
6	100	vzduch	30	20	500	100	15
7	100	vzduch	30	20	500	100	30
8	100	vzduch	30	20	500	100	60
9	100	vzduch	30	20	500	100	120
10	100	vzduch	30	20	500	100	300

Takto ošetřené vzorky sloužily pro skenovací elektronovou mikroskopii (SEM, viz. kapitola 2.4), od které se očekávalo, že její výsledky potvrdí nejvýhodnější parametry pro další experimenty. Pro analýzu SEM bylo nutné označit vzorky tak, aby se později vědělo, z které strany byly ošetřeny. Pro označení bylo použito ustřížení levého horního rohu. Princip označení je vidět na obrázku 22.



Obrázek 22: Princip označení ošetřené strany plošné celulózy

Jelikož se jednalo o produkt, který byl z nesterilního balení, bylo rozhodnuto o pořízení nového sterilního produktu Sterilux ES. Tyto již sterilní vzorky byly ošetřeny za stejných podmínek, jako tomu bylo u vzorků Pur-Zellinu.

Druhé předběžné vzorky již nesloužili pro SEM analýzu, ale byly použity k vyhodnocení chemického složení na spektrofotometru (viz. kapitola 2.5).

2.3.2 Experimenty s mikrokrystalickou celulózą

Avicel PH 101

Následovaly experimenty s práškovou celulózą. Byla použita mikrokrystalická celulóža pod obchodním názvem Avicel PH 101. Jedním z důvodů přechodu experimentů z modifikací plošné celulózy na experimenty s mikrokrystalickou celulózą byla změna požadavků na výzkum.

Aby bylo možné modifikovat tak jemný prášek jako je mikrokrystalická celulóža, bylo zapotřebí rozšířit přídavné zařízení aparatury. K „velké“ míchačce dále přibyla i „malá“ míchačka (viz. kapitola 2.1.4).

Stejně jako u plošné celulózy bylo zapotřebí zjistit vliv plazmatu na vzorek za určitých parametrů. Ke zkoumání vlivu plazmatu byla opět použita SEM analýza. Jednotlivé experimenty byly provedeny za těchto parametrů:

Tabulka 7: Procesní parametry modifikace mikrokrystalické celulózy pro SEM

Číslo vzorku	Tlak [Pa]	Pracovní plyn	Průtok pracovního plynu [sccm]	Vzdálenost od zdroje [cm]	Výkon zdroje [W]	Čas [s]	Uložení substrátu v aparatuře
1	100	vzduch	30	12,9	500	5	Petriho miska
2	100	vzduch	30	12,9	500	10	Petriho miska
3	100	vzduch	30	12,9	500	5	Petriho miska
4	100	vzduch	30	12,9	500	10	Petriho miska
5	100	vzduch	30	dno	500	5	Petriho miska
6	100	vzduch	30	dno	500	10	Petriho miska
7	100	vzduch	30	dno	500	5	Míchačka
8	100	vzduch	30	dno	500	10	Míchačka

Opakující se hodnoty u vzorků 1, 3 a 2, 4 jsou zvoleny záměrně, jelikož experimenty dělí od sebe 14 dní. V případě starších vzorků se při analýze degradace na SEM mohl navíc projevit i časový faktor.

Předběžné testy modifikace s HMDSO

Po experimentech s mikrokrystalickou celulózą Avicel PH 101 následovaly experimenty, kdy byly vytvářeny tenké vrstvy na laboratorních sklíčkách v procesním plynu kyslíku společně s parami kapalného prekurzoru hexametyldisiloxanu. Účelem těchto experimentů bez přítomnosti celulózy je ověřit, zda při ošetření v plazmatu (při daných procesních podmínkách a v přítomnosti par HMDSO) dochází ke vzniku chemických sloučenin. Jsou-li tyto chemické sloučeniny přítomné při experimentech s laboratorními sklíčky, je možno předpokládat, že obdobné chemické sloučeniny budou vznikat i při experimentech s celulózą.

Před začátkem experimentů bylo nutné vybavit aparaturu výparníkem kapalných prekurzorů, který zajistí přísun par hexametyldisiloxanu do reaktoru. Po instalaci výparníku začaly experimenty prováděné s laboratorními sklíčky, během kterých byla studována přítomnost a struktura nanesené vrstvy.

Variací procesních parametrů v širokých mezích byly vytvořené dvě odlišné struktury. První vzniklá struktura má podobu souvislé matné bílé vrstvy, v některých místech spíše připomínající bílou hmotu ve formě prášku. Druhá vzniklá struktura je bezbarvá a průhledná a je tvořena drobnými krystalky, přičemž na některých vzorcích má rovněž podobu souvislé odlupující se vrstvy. Některé vzorky byly současně pokryty oběma typy struktur. Těmito experimenty byl prokázán vznik chemických sloučenin na substrátu při daných procesních podmínkách. Vzniklé vrstvy jsou vidět na obrázcích 23 – 26.



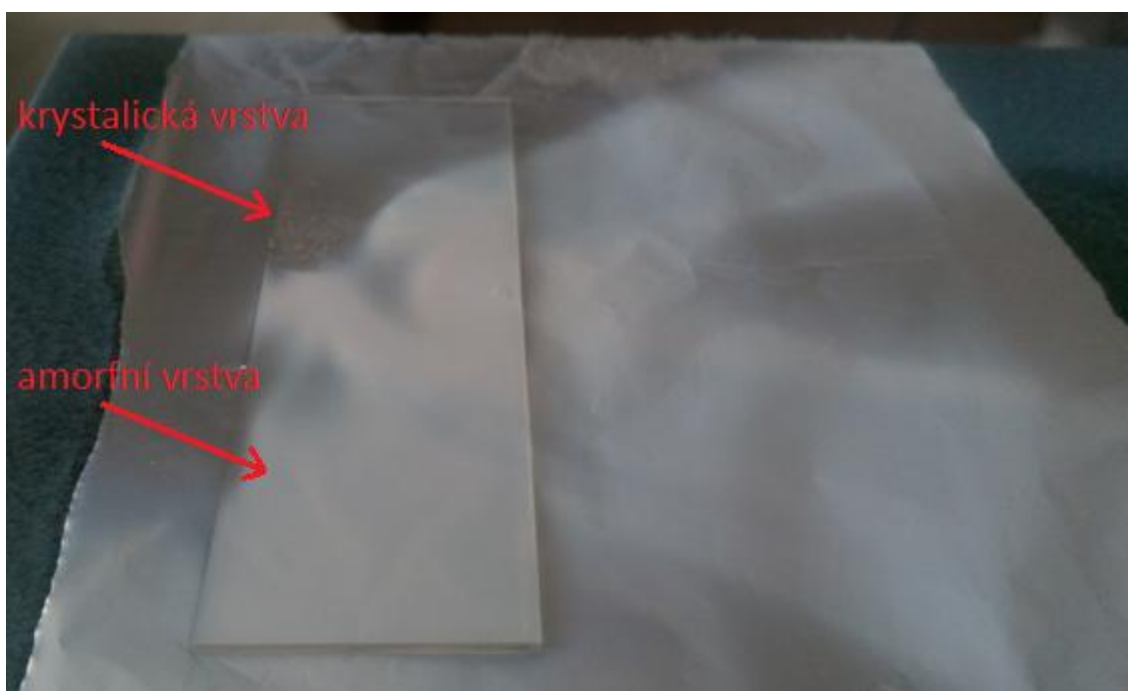
Obrázek 23: Vzniklá vrstva na vzorku č. 5 (170 Pa, kyslík + HMDSO 250 scem, 15 cm, 500 W, 10 minut)



Obrázek 24: Pohled z boku a shora na vzniklou vrstvu na vzorku č. 3 (100 Pa, kyslíku + HMDSO 250 scem, 12,9 cm, 500 W, 29 minut)



Obrázek 25: Odlupující vrstva na vzorku č. 2 (90 Pa, kyslík + HMDSO 250 sccm, 12,9 cm, 500 W, 30 minut)



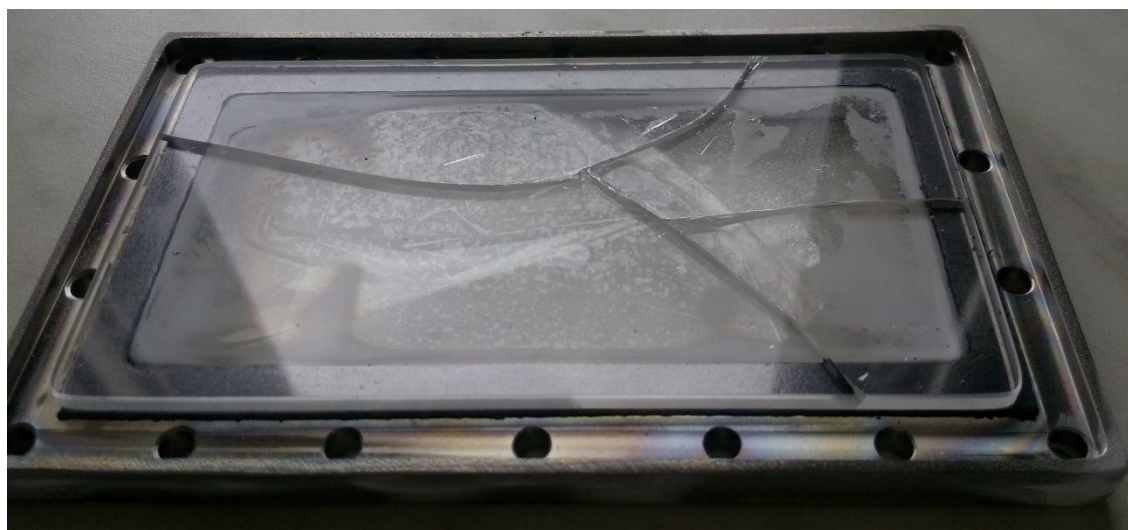
Obrázek 26: Vzniklé vrstvy na vzorku č. 1 (110 Pa, kyslík + HMDSO 250 sccm, 12,9 cm, 500 W, 30 minut)

Parametry při experimentech s kyslíkem a HMDSO použité k nanesení vrstev na laboratorní skříčka jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Procesní parametry pro experimenty s kyslíkem a HMDSO k nanesení vrstev na laboratorní sklička

Číslo vzorku	Tlak [Pa]			Průtok pracovního plynu [sccm]	Vzdálenost od zdroje [cm]	Výkon zdroje [W]	Čas [min]
	počáteční	s HMDSO	s výbojem				
1	70	80	110	250	12,9	500	30
2	70	80	90	250	12,9	500	30
3	70	80	100	250	12,9	500	29
4	70	80	105	250	20	500	15
5	70	120	170	250	15	500	10
6	75	115	175	250	15	500	10
7	80	140	200	150	12,9	500	10

Mezi experimenty číslo 3 a 4 vznikla porucha na aparatuře. Během depozice třetího vzorku prasklo křemenné sklo na budící hlavě MW zdroje. Došlo k nárůstu tlaku ve vakuové komoře a experiment musel být ihned ukončen. Stalo se tak 1 minutu před očekávaným ukončením experimentu. Prasklé sklo je vidět na obrázku 27.



Obrázek 27: Demontované prasklé křemenné sklo budící hlavy MW zdroje

Tenké vrstvy vzniklé na laboratorních skličkách mohou posloužit ke zkoumání struktury prostřednictvím SEM analýzy. Chemická analýza vzniklých vrstev by přinesla bližší poznání chemického složení vznikajících chemických sloučenin při plazmovém procesu (při daných procesních podmínkách). Názorná ukázka vzniklých vrstev je vidět na obrázku 28.



Obrázek 28: Tenké vrstvy vzniklé u vzorků 1 – 6 (zleva)

Mikrokrystalická celulóza od STU

Druhým důvodem proč byla v pozdějších fázích experimentů upřena pozornost na práškový typ celulózy, byla možnost navázání spolupráce se Slovenskou technickou univerzitou. Na STU se zabývají celulózou v práškové formě a pro experimenty poslali vlastní mikrokrystalickou celulózu. Pro její modifikace a vyhodnocení experimentů měli tyto požadavky:

- použití prekurzoru HMDSO,
- použití vzduchu jako pracovního plynu (obsahuje kyslík),
- modifikaci alespoň 1 kg celulózy k vytvoření 1 testovacího vzorku.

Bylo nezbytné zvolit procesní parametry pro modifikaci prvního testovací vzorku. Zvolené parametry jsou uvedeny v tabulce 9:

Tabulka 9: Procesní parametry pro modifikaci slovenské celulózy s prekurzorem HMDSO a inertním plynem Ar

Číslo vzorku	Tlak [Pa]		Průtok Ar [sccm]	Průtok vzduchu [sccm]	Teplota výparníku [°C]	Výkon zdroje [W]	Čas [min]
	počáteční	s výbojem					
1	50	80	20	50	102	500	5

Aby mohla být mikrokrystalická celulóza funkcionalizována v celém svém objemu, byla použita „velká“ míchačka. Tato míchačka je více popsána v kapitole 2.1.4 pod nadpisem *Regulátor otáček míchacího zařízení s přidavným míchacím zařízením*.

Na obrázku 29 je zachycena modifikace celulózy od STU v průběhu experimentu během míchání skrz průhledové okénko vakuové komory.



Obrázek 29: Míchání mikrokrystalické celulózy během ošetření v plazmovém reaktoru

K prvotnímu sledování změn byla vybrána kapková metoda, analýza chemického složení a analýza SEM.

Kapková metoda byla provedena na přístroji See system, který měří kontaktní úhel kapky umístěné na povrch vzorku. Jelikož celulóza vybraná pro toto měření je práškového typu, byla nutná příprava vzorku pro měření. Aby bylo umožněno dát vzniknout souvislé vrstvě celulózy o stejné tloušťce, byla použita oboustranná lepicí páska, ke které se prášek přichytil. Tato metoda je velice jednoduchá, avšak osvědčila se při testování smáčivosti u práškových syntetických polymerů. Z tohoto důvodu byla tato metoda zkoušena i v rámci experimentů v této práci. Druhou možností, jak připravit vzorek pro měření kapkovou metodou, je lisování prášku do tablet.

V obou případech se kapka testovací kapaliny ihned vsákla, a to v případě funkcionalizované celulózy i celulózy bez úpravy. Z tohoto důvodu nebylo možné pořídit snímky sedící kapky pomocí přístroje See system, které by bylo možné prezentovat v této práci. Přístroj sloužící k provedení kapkové metody je zachycen na obrázku 30.



Obrázek 30: Advex instruments – See system [87]

Spektra pro chemickou analýzu byla změřena spektrofotometrem Buck M530. Vzorky neošetřené celulózy a modifikované celulózy při procesních parametrech uvedených v tabulce 9 byly objednány k analýze SEM.

2.4 Vyhodnocení SEM

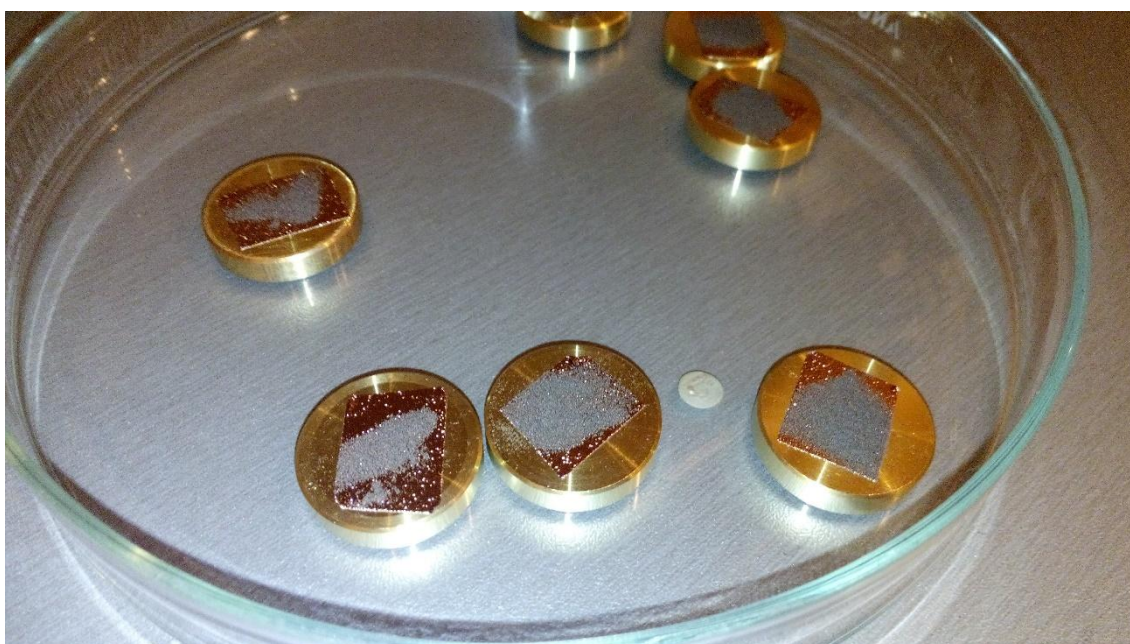
Vystavením celulózy plazmovému výboji mohlo docházet k degradaci materiálu. K této degradaci může dojít vlivem zahřívání vzorku během působení plazmového výboje nebo po dopadu aktivních částic na povrch substrátu. Proto bylo nutné v rámci předběžných experimentů optimalizovat procesní parametry tak, aby již u dalších experimentů nedocházelo k degradaci a mohly tak být nastaveny optimální procesní parametry pro funkcionalizaci celulózy.

Pro tyto účely byl použit skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7401F. Analýza byla provedena v Laboratoři elektronové mikroskopie Biologického centra Akademie věd České Republiky v Českých Budějovicích. Použitý skenovací elektronový mikroskop je zachycen na obrázku 31.



Obrázek 31: Skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7401F

Jednotlivé vzorky pro SEM analýzu připravovala Mgr. Martina Tesařová. Na obrázku 32 je možné vidět připravené pokovené vzorky mikrokrystalické celulózy pro analýzu SEM.



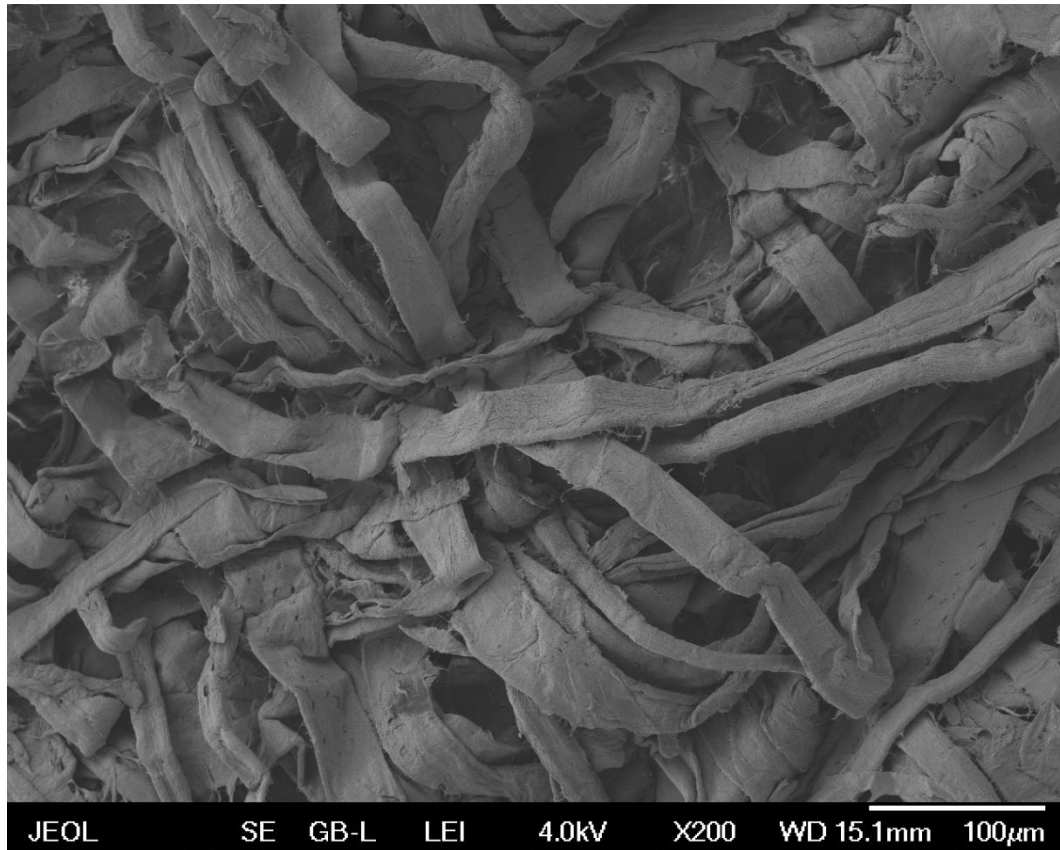
Obrázek 32: Pokovené vzorky mikrokrystalické celulózy Avicel PH 101

2.4.1 SEM plošné celulózy

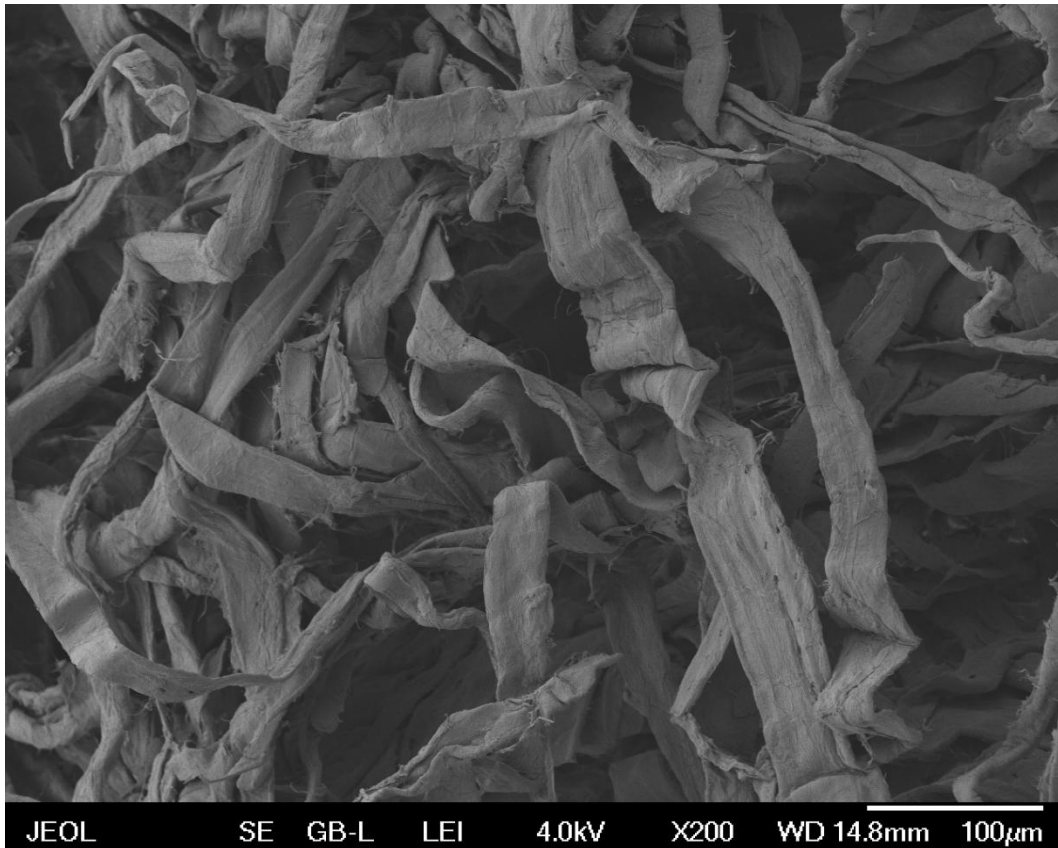
Pro SEM analýzu byly připravené vzorky plošné celulózy Pur-Zellin. Jednotlivé vzorky se vkládaly do elektronového mikroskopu a poté byly naskenovány a zobrazeny na monitoru. Pomocí ovládacího pultu byla vyhledána vhodná pozice vzorku pro

vytvoření snímku a jemně doladěna optimální grafická podoba. Poté bylo možné pořídit navolený snímek.

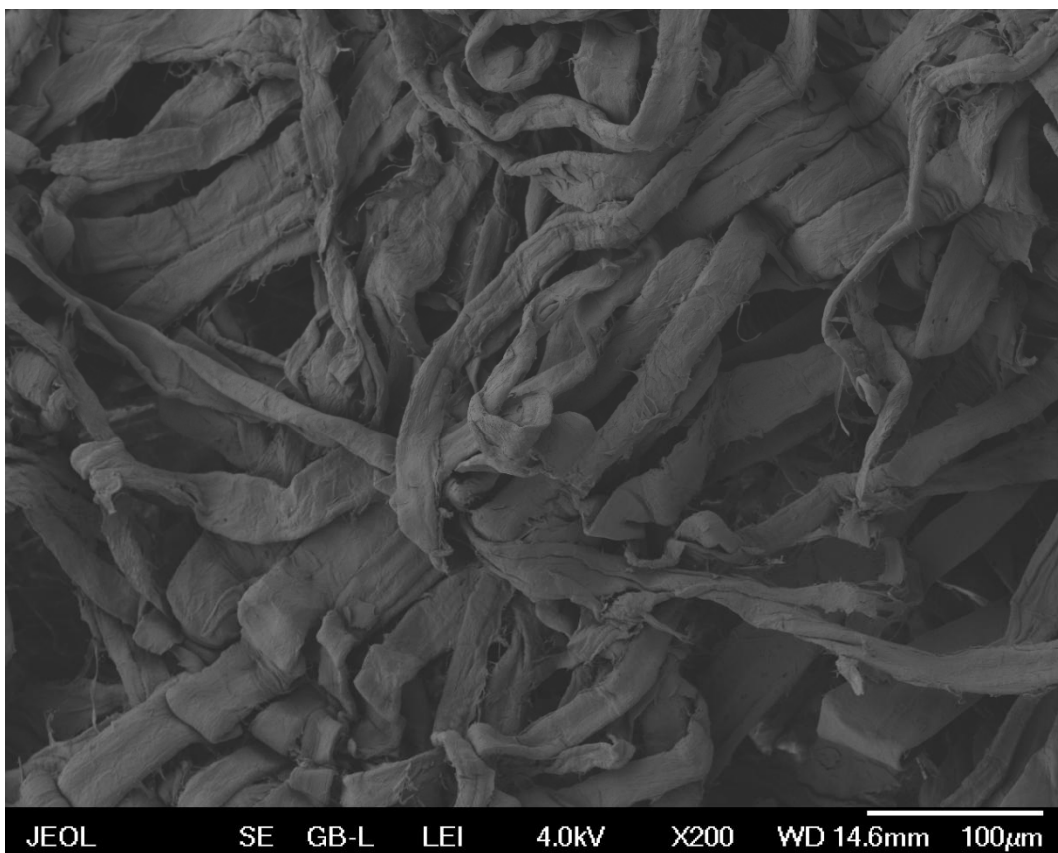
Pořízené snímky plošné celulózy Pur-Zellin pomocí skenovací elektronové mikroskopie jsou vidět na obrázcích 33 – 36 s přiblížením 200x.



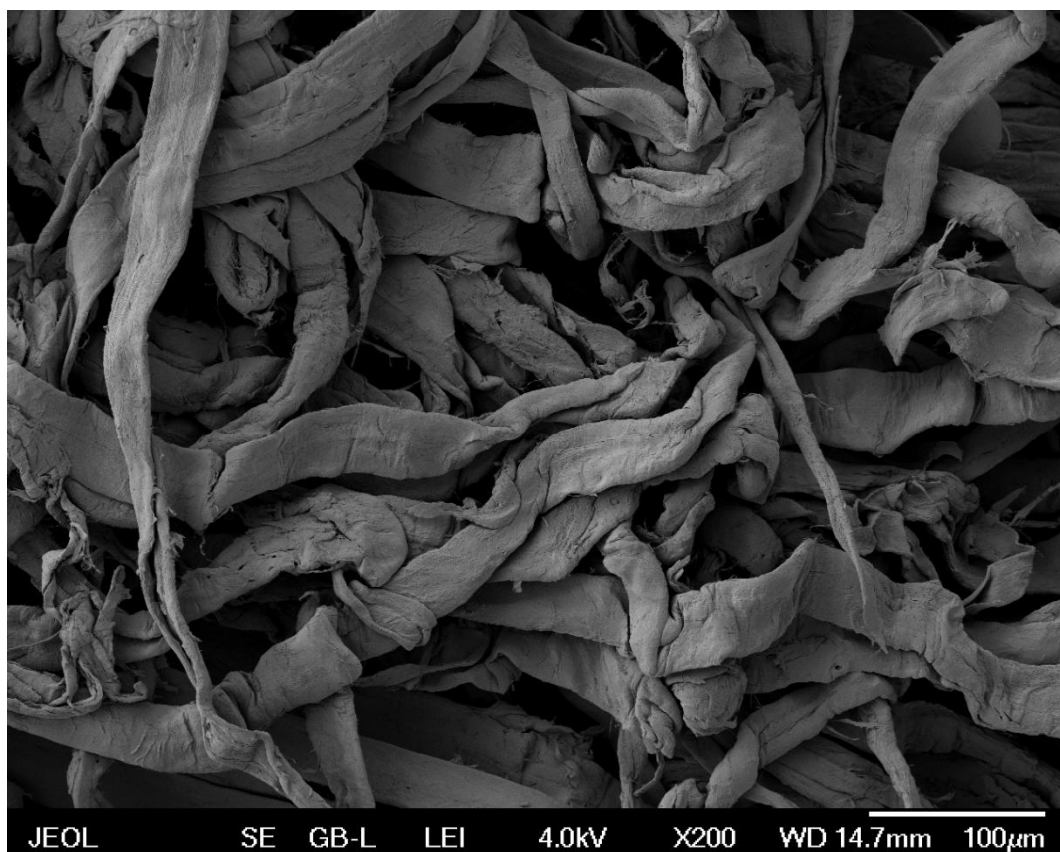
Obrázek 33: Plošná celulóza Pur-Zellin bez modifikace



Obrázek 34: Plošná celulóza Pur-Zellin, vzorek č. 2 bez předpětí, čas 30 s



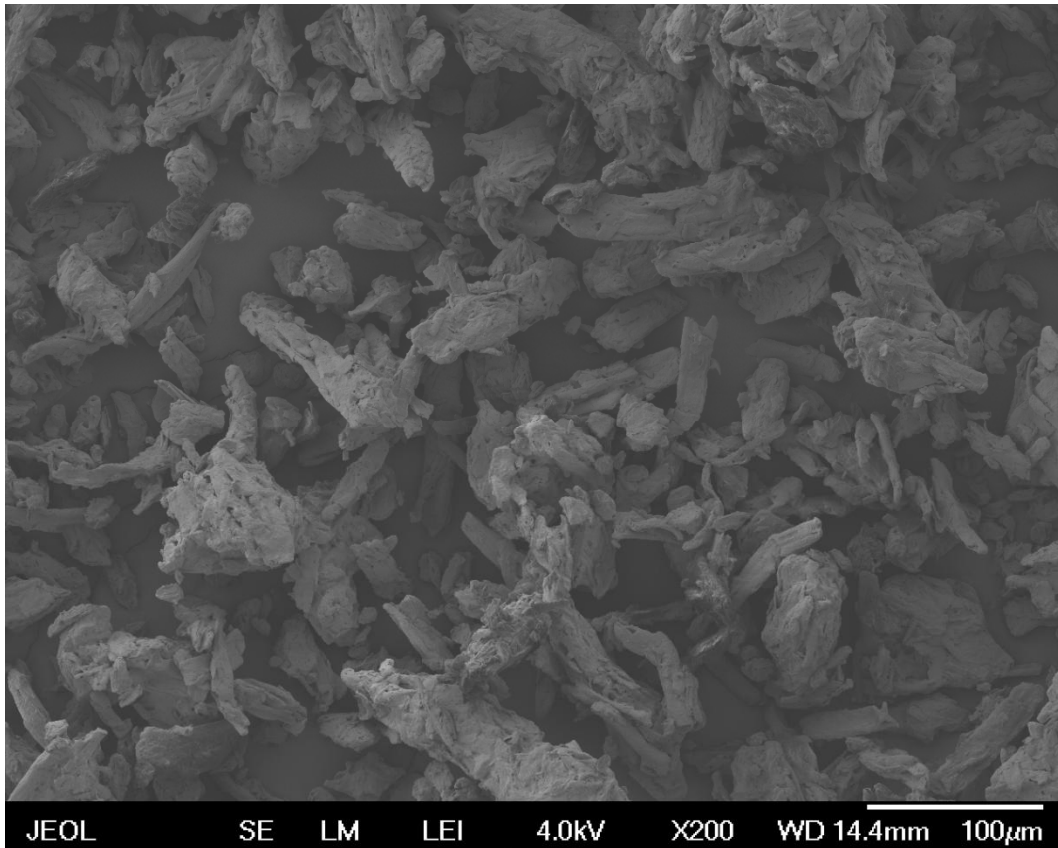
Obrázek 35: Plošná celulóza Pur-Zellin, vzorek č. 5 bez předpětí, čas 300 s



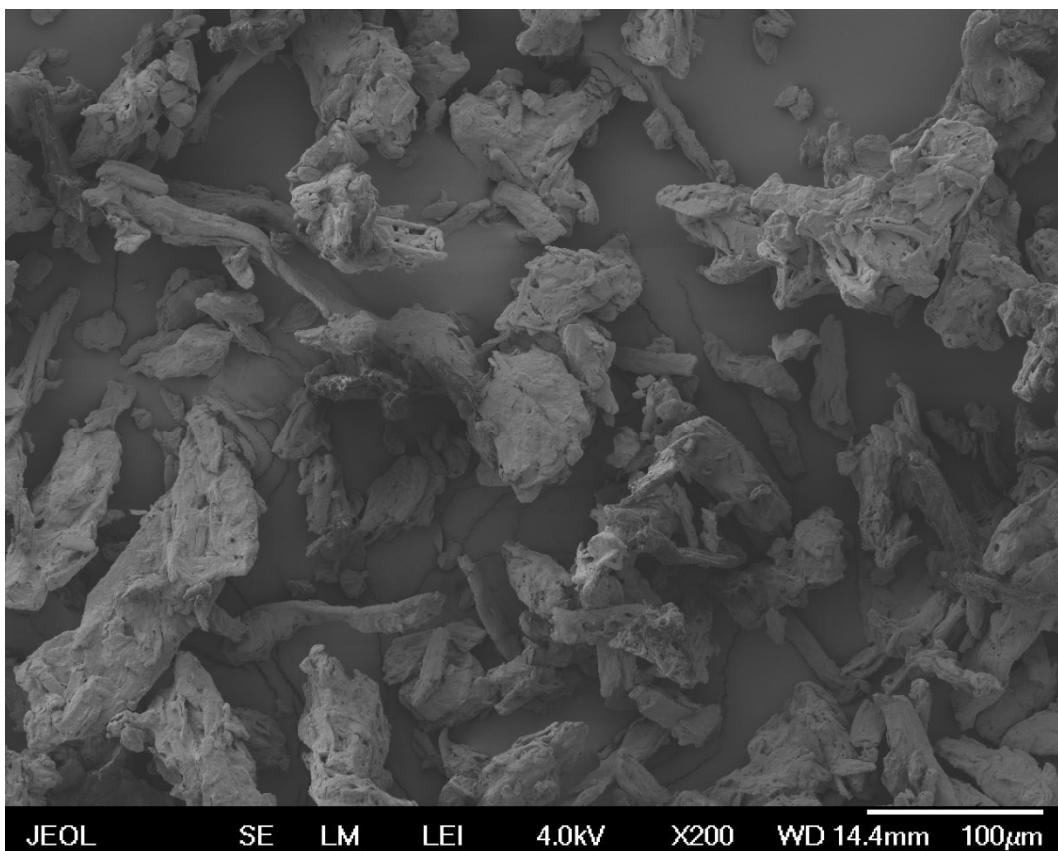
Obrázek 36: Plošná celulóza Pur-Zellin, vzorek č. 10 s předpětím 100 V, čas 300 s

2.4.2 SEM mikrokrystalické celulózy

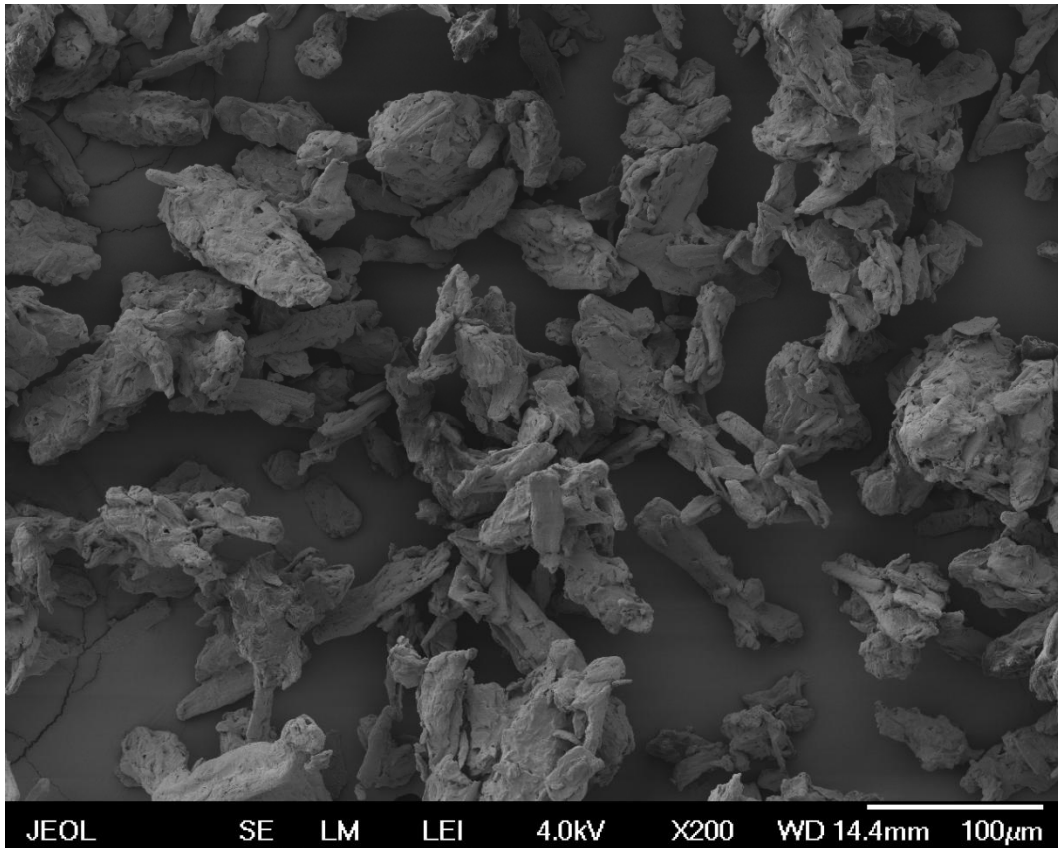
Dalšími vzorky, které byly analyzovány pomocí SEM, jsou vzorky z předběžných experimentů s mikrokrystalickou celulózou Avicel PH 101. Výsledné pořízené snímky s přiblížením 200x jsou vidět na obrázcích 37 – 41.



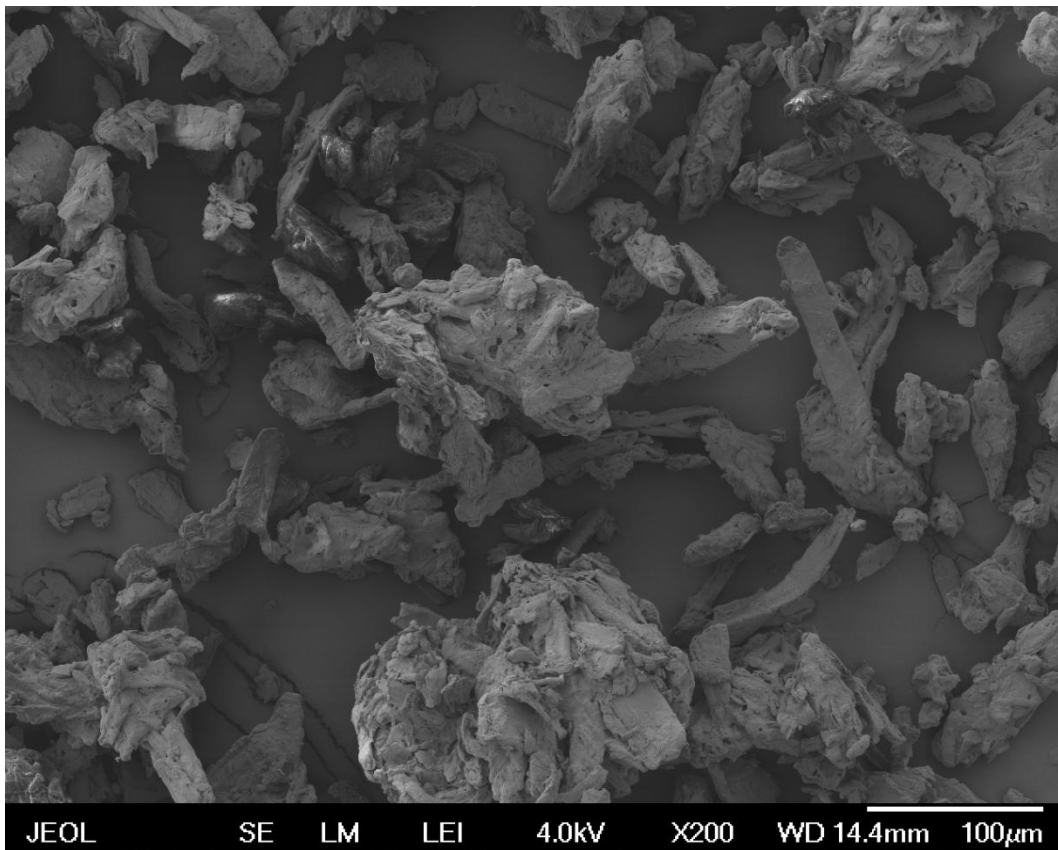
Obrázek 37: Mikrokrystalická celulóza Avicel PH 101 bez modifikace



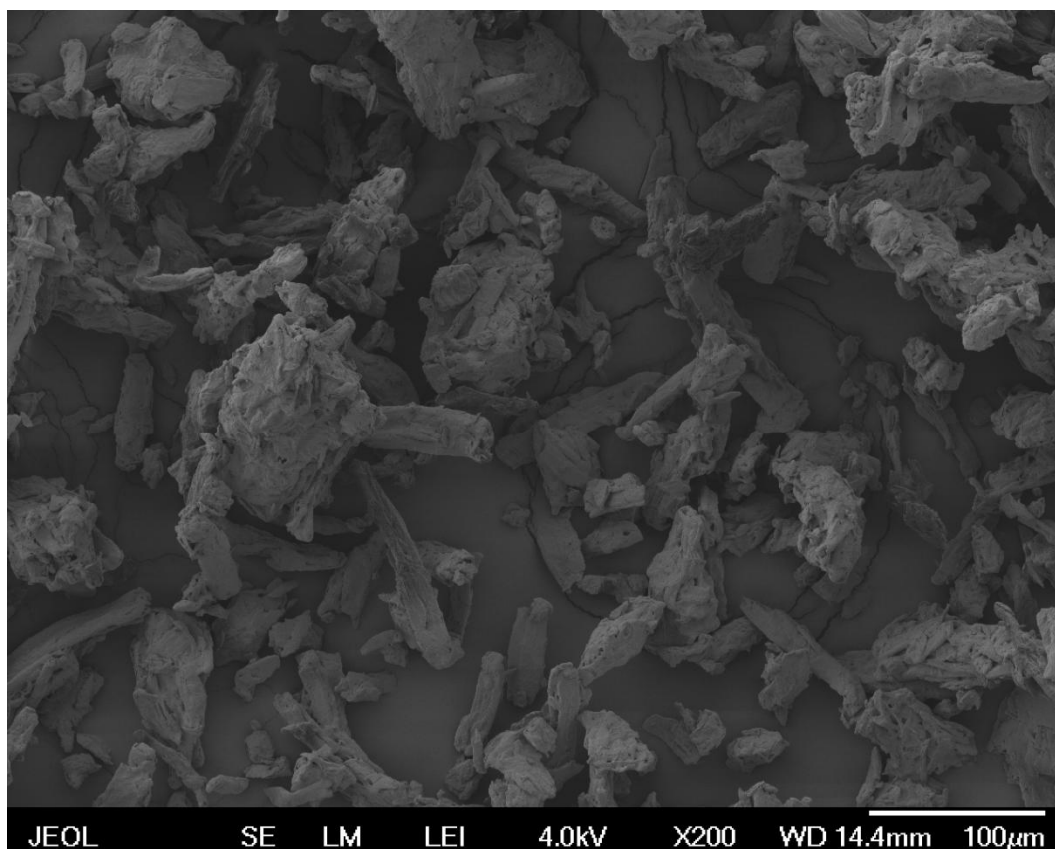
Obrázek 38: Mikrokrystalická celulóza Avicel PH 101, vzorek č. 1 ve vzdálenosti 12,9 cm, 5 min



Obrázek 39: Mikrokrystalická celulóza Avicel PH 101, vzorek č. 2 ve vzdálenosti 12,9 cm, 10 min, starší



Obrázek 40: Mikrokrystalická celulóza Avicel PH 101, vzorek č. 3 ve vzdálenosti 12,9 cm, 10 min, měřený po 14 dnech od prvního vzorku



Obrázek 41: Mikrokrystalická celulóza Avicel PH 101, vzorek č. 5 na dně reaktoru v malé míchačce, 10 min

Analýzy SEM vrstev vzniklých na laboratorních sklíčkách v rámci předběžných experimentů s HMDSO a funkcionalizované mikrokrystalické celulózy od STU jsou plánovány na únor 2016 v rámci pokračování tohoto výzkumu na pracovišti.

2.5 Vyhodnocení na spektrofotometru

Aby bylo možné získané vzorky z experimentů komplexněji vyhodnotit, bylo zapotřebí podrobit vzorky chemické analýze pro zjištění navázaných chemických vazeb. Pro chemickou analýzu byla nabídnuta od Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity možnost využití spektrofotometru Buck Scientific M530. K analýze pevných vzorků celulózy bylo zapotřebí dokoupit potřebná příslušenství, která by umožnila tyto vzorky vyhodnotit.

Pro tyto potřeby bylo zakoupeno příslušenství pro metody ATR a KBr. K příslušenství pro metodu KBr byl dále zakoupen bromid draselný.

Získaná spektra budou vyhodnocena na specializovaném pracovišti (případně v rámci vypsané kvalifikační práce na katedře Zemědělské, dopravní a manipulační techniky ZF JU).

2.5.1 Vyhodnocení metodou ATR

Metodou ATR byly získávány spektra plošné celulózy. Měřeny byly vzorky Sterilux ES a Traumacell TAF Light. Produkt Traumacell byl objednan za účelem FTIR měření.

Prvním krokem měření, bylo uvést spektrofotometr do pohotovostního režimu a propojit ho s počítačem, který byl vybaven softwarem GRAMS/AI. Pro metodu ATR se muselo nastavit měření absorbance. Tento druh měření udává, kolik světla bylo pohlceno vzorkem.

Po nastavení přístroje následovalo měření s umístěným příslušenstvím v držáku bez vzorku pro získání spektra pozadí (vzduchu), které bylo po získání vlastních spekter odečteno. Získané spektrum pozadí bylo uloženo a dále se mohl do příslušenství ATR umístit měřený vzorek. Samotné umístění vzorku bylo jednoduché, musel se povolit upínací šroub, odebrat společně svorka a krycí víčko pevného vzorku, umístit vzorek na krystal tak, aby byl v co největším kontaktu s krystalem a následné opětovné zakrytí víčkem a upevnění svorkou (viz. obrázek 42). U takto připraveného vzorku mohlo začít měření v rozsahu vlnočtu $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

Posledním krokem byl již zmiňovaný odečet pozadí od získaných vlastních spekter vzorků.



Obrázek 42: Příslušenství pro metodu ATR s již umístěným vzorkem

2.5.2 Vyhodnocení metodou KBr

Pro metodu KBr bylo taktéž objednáno příslušenství, které umožňuje přípravu vzorků a samotné měření. Metoda KBr byla použita pro získání spekter mikrokrystalické

celulózy a předběžných testů modifikací s HMDSO. Tato metoda využívá nastavení přístroje na měření transmitance. Jde o zachycení světla, které projde měřeným vzorkem.

Zde již byla příprava vzorků o něco náročnější. Aby bylo možné zachytit spektra daných vzorků, bylo nutné vylisovat malou tabletku (viz. obrázek 43), jejíž složení a příprava je popsána v kapitole 1.3.1. K lisování byl použit lis, který byl součástí objednaného příslušenství.



Obrázek 43: Lis s vylisovanou tabletkou mikrokrystalické celulózy s bromidem draselným

Samotné měření probíhalo následovně. Nejprve bylo získané spektrum pozadí uloženo do počítače. Pak následovalo měření, kdy byl do držáku umístěn lis s vylisovanou tabletkou. Od takto získaného spektra bylo zpětně odečteno spektrum pozadí.

2.6 Diskuze

Tato diplomová práce je částečným výstupem z dlouhodobého výzkumu týkajícího se plazmové modifikace celulózy. Téma výzkumné práce tudíž nebylo stanoveno pouze pro účely této diplomové práce. V době zapojení autora do výzkumného týmu již daný výzkum probíhal. V rámci práce si autor osvojil poznatky z oblasti plánování experimentů, jejich provádění a vyhodnocování. Díky tomu si mohl vyzkoušet a naučit se práci s přístroji v laboratořích. Na výzkum uvedený v této diplomové práci bude posléze navázáno. Proto tato diplomová práce neobsahuje ucelený výzkum, nýbrž je výstupem jeho určité části.

2.6.1 Experimenty s plošnou celulózou

První prováděné experimenty, které následovaly po seznámení s aparaturou, spočívaly v modifikaci plošné celulózy Pur-Zellin. Cílem těchto experimentů bylo zjištění vhodných procesních parametrů pro další experimenty tak, aby nedocházelo k degradaci celulózy. Všechny vzorky byly vystaveny mikrovlnnému výboji při mikrovlnném výkonu 500 W za stálého tlaku 100 Pa.

Rozdíly mezi experimenty byly především v odlišné době (15 – 300 s), po kterou byl vzorek vystaven plazmatu. U první sady vzorků bylo nastaveno předpětí na hodnotu 100 V, u druhé sady vzorků byly experimenty bez předpětí. U některých vzorků se mírně lišily hodnoty pracovního plynu, což bylo dáno konkrétním vztahem aparatury a čerpacím výkonem vývěvy, tak aby bylo vždy dosaženo požadovaného tlaku. Odlišnosti v hodnotách průtoků pracovního plynu ovlivňují zejména dynamiku proudění plynů ve vakuové komoře. Z celkového hlediska mají tyto rozdíly malý nebo zanedbatelný vliv (ve srovnání s dalšími procesními parametry).

Jelikož použité vzorky byly z nesterilního balení a měly být dále vyhodnoceny i po stránce chemického složení, bylo rozhodnuto o opakování experimentů se stejnými procesními parametry, avšak se Steriluxem ES, který je na rozdíl od produktu Pur-Zellin sterilní a tudíž vhodný pro chemickou analýzu. U těchto vzorků nebylo nutné opakovat analýzu degradace pomocí SEM, jelikož oba produkty mají stejné chemické složení.

Pro chemickou analýzu byl objednáán i komerční produkt Traumacel TAF Light. Ten je složený z oxidované celulózy vyrobené konvenčními metodami. Plazmově funkcionalizovaná celulóza může být porovnána z hlediska chemického složení s tímto komerčním produktem na infračerveném spektrofotometru.

2.6.2 Experimenty s mikrokrystalickou celulózou

Přechod k experimentům s mikrokrystalickou celulózou měl za následek zvýšení mezního tlaku a snížení čerpacího výkonu vývěv. Před začátkem experimentů bylo nutné zapnout vývěvu jednou až dvakrát, aby se ustálil její čerpací výkon. Během samotných experimentů se čerpací výkon taktéž snižoval. Tento jev byl pravděpodobně způsobený několika vlivy. Prvním z vlivů mohl být paralelní výzkum, který probíhal na stejné aparatuře. Během tohoto paralelního výzkumu byla v reaktoru ošetřována semena, která při čerpání plynů z vakuové komory byla dosti prašná a mohlo tak dojít k znečištění oleje vývěvy prachem z těchto semen. Stejně tak tomu mohlo být

i s prašností práškové celulózy. Další vliv na zhoršení čerpacího výkonu mohla mít vlhkost obsažená v semenech i práškové celulóze, která se vlivem snížení tlaku v reaktoru začala ze vzorků odpařovat.

Snížení čerpacího výkonu během experimentů bylo eliminováno tak, že byla spuštěna vývěva při již umístěném vzorku v reaktoru a bylo vyčkáno do doby, než se tlak ustálil na přijatelném mezním tlaku. Následně byla komora opětovně zavzdušněna a ihned poté znovu vyčerpána. Toto řešení umožnilo dostat se na nižší mezní tlak. Nevýhodou tohoto řešení bylo prodloužení délky trvání jednoho experimentu. Pro budoucí výzkum by bylo možné navrhnout výměnu oleje ve vývěvách a zařazení odpovídajícího filtru do čerpací soustavy, aby bylo zamezeno opětovnému znečištění oleje.

AVICEL PH 101

Pro experimenty s mikrokrystalickou celulózou Avicel bylo nutné vybavit aparaturu míchačkou s odpovídajícím objemem. Návrh této míchačky byl vytvořen v programu Solidworks, který byl vybrán, jelikož autor absolvoval během předchozího studia kurz týkající se tohoto programu. Během prvních experimentů, během nichž byla míchačka použita, byly vyzorovány možnosti jejího vylepšení. Jelikož dno míchačky bylo malých rozměrů, docházelo tak k mírnému otáčení nádoby vlivem otáčení hřídele. Zabránit tomuto otáčení by bylo možné například tak, že by se základna vybavila dvěma klíny, které by zapřely čtvercovou podstavu míchačky o stěny reaktoru.

Předběžné testy modifikace s HMDSO

Během experimentů bez celulózy, kdy byla sledována depozice na laboratorní sklíčka díky přítomnosti par odpařovaných z kapalného prekurzoru HMDSO a kyslíku, byl pozorován vznik dvou druhů vrstev. Autor se domnívá, že vzhledem k povaze použitého prekurzoru v kombinaci s kyslíkem, mohlo docházet k vytvoření vrstev SiO_2 . Bílé souvislé vrstvy mohou být amorfni formou SiO_2 , zatímco u vrstvy tvořené drobnými krystalky se může jednat o krystalickou formu SiO_2 . Tento závěr je však předběžnou domněnkou a pro přesnou charakterizaci těchto vrstev je nutné vyčkat na výsledky chemické analýzy. Bylo vyzorováno, že na vytvoření dvou druhů vrstev mají vliv následující aspekty. Jednalo se jednak o uspořádání aparatury, způsob přivedení prekurzoru do blízkosti substrátu a jeho koncentraci. Dále mohly mít vliv i další procesní parametry, zejména tlak pracovního plynu.

Problém, se kterým se autor potýkal, nastal mezi experimenty číslo 3 a 4. Minutu před ukončením experimentu došlo k prudkému nárůstu tlaku ve vakuové komoře a experiment musel být ihned ukončen. Po napuštění reaktoru na atmosférický tlak a otevření dvířek vakuové komory bylo zjištěno, že prasklo křemenné krycí sklo, přes které prochází mikrovlnné záření do reaktoru. Autor se domnívá, že příčinou prasknutí křemenného skla mohlo být opotřebení skla dlouhodobým používáním a vliv tepelného namáhání během posledního experimentu. Toto tepelné namáhání mohlo být zvýšeno přítomností nádobky a trubiček s přívody pracovního plynu a par prekurzoru do reaktoru, které byly v těsné blízkosti budícího zdroje, čímž mohlo dojít k lokální změně podmínek v reaktoru. Vzniklý problém způsobil pozastavení všech experimentů. Během výměny prasklého skla za nové, bylo nutné dávat si pozor při dotahování šroubů držáku skla, jelikož křemenné sklo je velmi křehké a drahé.

Mikrokrystalická celulóza od STU

Jedním z požadavků Slovenské technické univerzity bylo modifikování alespoň jednoho kilogramu práškové celulózy pro vytvoření jednoho testovacího vzorku. Jelikož takovéto množství nebylo možné modifikovat během jednoho experimentu, bylo nutné rozdělit experiment na dílčí části. Avšak opakovat dílčí experimenty se zachováním stejných procesních parametrů bylo velmi náročné.

Úskalí provedení těchto experimentů byly diskutovány v textu týkajícího se mikrokrystalické celulózy Avicel PH 101. I v tomto případě se bylo nutné vypořádat s nižším čerpacím výkonem vývěv a vyšším mezním tlakem. Rovněž bylo nutné odpovídajícím způsobem zajistit homogenitu ošetření pro celulózu v celém svém objemu. Nejobtížnější však bylo úspěšně realizovat odpaření HMDSO ve výparníku, přivést tyto páry v odpovídajícím množství do reaktoru a především udržet během procesu požadovaný tlak. Tlak během procesu měl tendenci kolísat, což bylo způsobeno mimo jiné obtížnou regulací průtoku par prekurzoru z výparníku do reaktoru. Tato regulace je realizována škrťacím jehlovým ventilem, který musí být nastaven manuálně a velmi přesně, což obsluze aparatury činilo značný problém. Paralelně byl průtok par prekurzoru regulován průtokem nosného plynu, který „proublával“ výparník.

Regulace prostřednictvím škrťacího jehlového ventilu se jeví jako nevhodná a pro budoucí výzkum je žádoucí regulaci realizovat vhodnějším způsobem. Některé způsoby této regulace byly nastíněny v kapitole 2.1.4 pod nadpisem *Výparník kapalných prekurzorů*.

U mikrokrystalické celulózy bylo provedeno měření kontaktního úhlu pomocí kapkové metody. Tato metoda se neosvědčila, jelikož prášková celulóza je vysoce smáčivá a docházelo ihned k vsáknutí kapky. Proto nebylo možné usadit testovací kapku pro pořízení snímku. Jedna z možností, jak tento problém vyřešit, spočívá v pořízení vysokorychlostní kamery, která by zaznamenávala rychlost vsakování kapky do substrátu. Není vyloučeno, že i tato metoda by měla vysokou chybovost, způsobenou mimo jiné odlišnostmi ve způsobu uložení kapky na substrát a způsobem přípravy substrátu. Měření smáčivosti takovou metodou by tudíž nemuselo mít vysokou vypovídající hodnotu a opakovatelnost.

2.6.3 Vyhodnocení SEM

Při analýzách na skenovacím elektronovém mikroskopu se autor po krátkém zaškolení aktivně podílel na vytvoření snímků. Složitější úkony spojené zejména s výměnou vzorků v mikroskopu byly provedeny odborným personálem pracoviště.

Analýza SEM byla provedena u vzorků plošné celulózy Pur-Zellin a u mikrokrystalické celulózy Avicel PH 101. Během vyhodnocení snímků bylo vyzorováno, že u všech ošetřených vzorků v porovnání s neošetřeným vzorkem nedošlo k degradaci celulózy. Z tohoto zjištění je možné udělat závěr, že celulóza mikrovlnnému výboji odolává v širokém rozmezí procesních podmínek testovaných v rámci provedených experimentů. Předpětí umístěné pod substrátem rovněž nemělo vliv na degradaci povrchu materiálu. Z výše uvedeného plyne, že je možné testované formy celulózy funkcionalizovat za širokého rozmezí procesních podmínek včetně zařazeného stejnosměrného předpětí, od jehož použití bylo v následných experimentech upuštěno zejména kvůli technickým limitům aparatury. Tato odolnost celulózy vůči degradaci může být dána mimo jiné relativně vysokou hodnotou teplotou tání celulózy, která je značně vyšší, než jsou teploty, jímž jsou substráty vystaveny v mikrovlnném plazmovém výboji.

2.6.4 Vyhodnocení na spektrofotometru

Pro vyhodnocení chemického složení vzorků z experimentů byla umožněna autorovi práce analýza na spektrofotometru Buck Scientific M530 na ZF JU. Problém, který se vyskytoval před zahájením samotné analýzy, spočíval v tom, že na univerzitě není kvalifikovaná osoba pro práci s daným přístrojem, která by autora zaškolila. Proto se autor musel seznámit s manuály a tutoriály, aby byl schopen s přístrojem pracovat.

Během prvních měření se autor potýkal s problémem připojení spektrofotometru k počítači. Důvod tohoto problému souvisí s možností využití dvou portů pro připojení přes sériový port nebo USB port. Avšak není umožněno použití obou portů současně, jelikož uvnitř přístroje se nachází součástka, tzv. jumper, která rozhoduje o portu, který bude využit k připojení spektrofotometru k počítači. Tato součástka z místa, kde uzavírala elektrický obvod, vypadávala, a tudíž nebylo možné spektrofotometr s počítačem spojit. Tohoto zjištění došel technik, jenž přístroj opravoval. Daný problém a jeho následná oprava měla značný vliv na pozdržení vyhodnocování spekter.

Další problém, se kterým se autor práce potýkal, byl způsoben tím, že počítač vybavený softwarem pro získání spekter sloužil rovněž k propojení i s jinými přístroji. V důsledku toho nebylo možné počítač kdykoliv použít. Tento problém nebylo možné vyřešit nainstalováním softwaru na druhý počítač, jelikož software je vázaný licenci pouze pro jeden počítač.

Jak již bylo zmíněno výše, získaná spektra budou vyhodnocena na specializovaném pracovišti (případně v rámci vypsání kvalifikační práce na katedře Zemědělské, dopravní a manipulační techniky ZF JU) až v době po odevzdání této diplomové práce.

3 Závěr

- Byla provedena rozsáhlá rešerše odborné literatury týkající se celulózy a jejích derivátů, využití celulózy ve zdravotnictví a plazmových technologií.
- Autor práce se seznámil s principem činnosti nízkotlaké plazmové aparatury CX-22 a osvojil si její ovládání.
- Nízkotlaká plazmová aparatura CX-22 byla upravena za účelem plánovaných experimentů s plošnou a práškovou celulózou.
 - Byl vytvořen návrh míchačky pro ošetření malého objemu mikrokystalické celulózy.
 - Míchačka pro malé objemy byla vyhotovena a ozkoušena v experimentálním provozu.
 - Způsob připojení výparníku kapalných prekurzorů byl upraven tak, aby s výparníkem mohlo být zacházeno sofistikovanějším způsobem.
 - Systém čerpání plynů aparatury byl posílen o druhou rotační olejovou vývěvu, která umožnila navýšení čerpacího výkonu a snížení mezního tlaku, zejména při experimentech s práškovou celulózou.
- Analýza degradace ošetřených vzorků celulózy byla provedena prostřednictvím SEM.
 - Pořízeny byly snímky modifikované plošné i práškové celulózy, a to pro široké rozmezí procesních podmínek včetně připojeného stejnosměrného předpětí.
 - Pořízené snímky neodhalily degradaci u žádného ze zkoumaných vzorků.
 - Na základě analýzy SEM byly navrhnuty procesní parametry pro následující experimenty.
- Přítomnost par kapalného prekurzoru ve vakuové komoře byla potvrzena v rámci předběžných experimentů depozicí tenké vrstvy na laboratorní sklíčka.
 - Při depozici v HMDSO a kyslíku byly získány dva odlišné typy deponovaných vrstev v závislosti na způsobu uspořádání aparatury.

- Modifikace mikrokrystalické celulózy pro STU v Bratislavě byla provedena v požadovaném množství nezbytném pro vytvoření prvního testovacího vzorku.
- Měření smáčivosti ošetřené i neošetřené celulózy není možné provést konvenční kapkovou metodou z důvodu vysoké smáčivosti tohoto materiálu bez ohledu na ošetření pomocí plazmatu.
- Autor se seznámil s problematikou IR spektrofotometrie a ovládáním IR spektrofotometru Buck Scientific M530.
 - Bylo navrženo a realizováno rozšíření přístroje o příslušenství pro vyhodnocení modifikované plošné i práškové celulózy.
- V rámci analýzy chemického složení modifikované celulózy byla na IR spektrofotometru pořízena pro jednotlivé vzorky příslušná spektra.
 - Plošná celulóza byla analyzována prostřednictvím metody ATR.
 - Mikrokrystalická celulóza byla analyzována prostřednictvím metody KBr.
 - Vyhodnocení získaných spekter bude provedeno v rámci následujícího výzkumu.
- Komparace komerčních produktů s plazmaticky ošetřenou celulózou bude z důvodu zdržení, které bylo způsobeno poruchovostí používaných přístrojů, provedena v rámci následujícího výzkumu na pracovišti.
- Výsledky uvedené v této práci budou součástí společné publikace.

4 Seznam použité literatury

- [1] DHAWAN, Abhishek. *Synthesis of block copolymers from cellulose nanoparticles via atom transfer radical polymerization*[online]. Raleigh, North Carolina, 2007 [cit. 2015-12-13]. Dostupné z:
<http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/576/1/etd.pdf>
- [2] KAČÍK, František, Danica KAČÍKOVÁ, Michal JABLONSKÝ a Svetozár KATUŠČÁK. Cellulose degradation in newsprint paper ageing. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2009, 94(9), 1509-1514 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.033. ISSN 01413910. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009001554>
- [3] KOMÁREK, Jaroslav, Miroslav ŠRÁMEK a Jaroslav MRÁZEK. *Deriváty celulózy*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966, 181 s. Řada chemické literatury.
- [4] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [5] FENNEMA, Owen R. *Food chemistry*. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 1996, xii, 1069 p. Food science and technology (Marcel Dekker, Inc.), v. 76. ISBN 08-247-9691-8.
- [6] KOOLMAN, Jan a Klaus-Heinrich RÖHM. *Barevný atlas biochemie*. 1. české vyd. Praha: Grada, 2012, xiv, 498 s. ISBN 978-80-247-2977-0.
- [7] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [8] ŠÍPAL, Zdeněk. *Biochemie: Celostát.vysokoškol.učeb.pro stud.pedag.a přírodověd.fak.stud.oboru 76-12-8 učitelství všeobecněvzdělávacích předmětů*. 1.vyd. Praha: SPN, 1992, 479 s. Učebnice pro vysoké školy (Státní pedagogické nakladatelství). ISBN 80-042-1736-2.
- [9] LU, Jue, Per ASKELAND a Lawrence T. DRZAL. Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications. *Polymer* [online]. 2008, 49(5), 1285-1296 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.01.028. ISSN 00323861. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386108000426>
- [10] AZIZI SAMIR, My Ahmed Said, Fannie ALLOIN a Alain DUFRESNE. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application

- in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules* [online]. 2005, 6(2), 612-626 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1021/bm0493685. ISSN 1525-7797. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm0493685>
- [11] *DOE genomics: GTL roadmap : systems biology for energy and environment* [online]. Germantown, MD: U.S. Dept. of Energy, Office of Science, 2005, xiv, 298 p. [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: http://genomicscience.energy.gov/roadmap/pdf/GenomicsGTL_Roadmap_lowres.pdf
- [12] NOVOTNÝ, Vladimír. *Chemie dřeva a pomocné papírenské přípravy pro 2. ročník SPŠ papírenských*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1974, 103 s.
- [13] SLÁVIK, Ivan. *Celulóza a jej chemické spracovanie*. Bratislava: Slovenská akadémia vied, 1953, 224 s.
- [14] MACENKOVÁ, Viera. *Štúdium transportných javov v kondenzovaných disperzných gelových sústavách*. Zlín, 2005. Diplomová práce. FT UTB. Vedoucí práce Prof. Ing. L.Lapčík, CSc.
- [15] SAXENA, I. M. Cellulose Biosynthesis: Current Views and Evolving Concepts. *Annals of Botany* [online]. 2005, 96(1), 9-21 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1093/aob/mci155. ISSN 0305-7364. Dostupné z: <http://aob.oupjournals.org/cgi/doi/10.1093/aob/mci155>
- [16] ATALLA, R. H. a D. L. VANDERHART. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science* [online]. 1984, 223(4633), 283-285 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1126/science.223.4633.283. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.223.4633.283>
- [17] DROBNÍK, Jaroslav. *Použití polymerů ve farmakologii: The use of polymers in pharmacology = Primenenie polimerov v farmakologii*. Praha: Ústav makromolekulární chemie ČSAV, 1977, vii, 150 s.
- [18] *Český lékopis 2002 - doplněk 2004: (ČL 2002 - Dopl. 2004) = Pharmacopoea Bohemica MMII - addendum MMIV : (Ph.B. MMII - Add. MMIV)*. 1. vyd. Praha: Grada, 2004, s. 7297-7874. ISBN 80-247-9007-6.
- [19] NOVÁKOVÁ, Petra, Mgr. *Porovnání vlastností vylisků ze silicifikovaných mikrokrytalických celulos o různé velikosti částic*. Hradec Králové, 2006. Rigorózní práce. UK v Praze. Vedoucí práce PharmDr. Jitka Mužíková, Ph.D.

- [20] COUFAL, Libor. *Stanovení lisovatelnosti mikrokrystalických celulos.* Hradec Králové, 2006. Diplomová práce. UK v Praze. Vedoucí práce Doc. RNDr. Milan Řehula, CSc.
- [21] GERT, E.V., V.I. TORGASHOV, O.V. ZUBETS a F.N. KAPUTSKII. Preparation and Properties of Enterosorbents Based on Carboxylated Microcrystalline Cellulose. *Cellulose* [online]. 2005, 12(5), 517-526 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1007/s10570-005-7134-4. ISSN 0969-0239. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10570-005-7134-4>
- [22] GERT, E. V., V. I. TORGASHOV, O. V. ZUBETS a F. N. KAPUTSKII. Combination of oxidative and hydrolytic functions of nitric acid in production of enterosorbents based on carboxylated microcrystalline cellulose. *Russian Journal of Applied Chemistry* [online]. 2006, 79(11), 1896-1901 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1134/S1070427206110309. ISSN 1070-4272. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1134/S1070427206110309>
- [23] KAPUTSKII, F. N., E. V. GERT, V. I. TORGASHOV a O. V. ZUBETS. Hydrogels for medical applications fabricated by oxidative-hydrolytic modification of cellulose. *Fibre Chemistry* [online]. 2005, 37(6), 485-489 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1007/s10692-006-0026-z. ISSN 0015-0541. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10692-006-0026-z>
- [24] ÇAKAR, Fatih, Işıl ÖZER, A.Özhan AYTEKIN a Fikrettin ŞAHİN. Improvement production of bacterial cellulose by semi-continuous process in molasses medium: *Carbohydrate Polymers* [online]. 2014, , 7-13 [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714001337>
- [25] PERTILE, Renata A.N., Fábía K. ANDRADE, Clodomiro ALVES a Miguel GAMA. Surface modification of bacterial cellulose by nitrogen-containing plasma for improved interaction with cells. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2010, 82(3), 692-698 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.05.037. ISSN 01448617. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861710004352>
- [26] CZAJA, W, A KRZYSTYNOWICZ, S BIELECKI a R BROWNJR. Microbial cellulose—the natural power to heal wounds. *Biomaterials* [online]. 2006, 27(2), 145-151 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.07.035. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961205007040>

- [27] KUNAR, V., YANG, T. HNO₃/H₃PO₄-NaNO₂ mediated oxidation of cellulose-preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation. *Carbohydrate Polymers*. 2002, 48, 403-412.
- [28] KOLÁR, P., Suchý, P., Muselík, J., Bajerová, M., Havelka, P., Sopuch, T. Hemostatické účinky oxidované celulózy. *Česká a slovenská farmacie*. 2008, 57, 11-16.
- [29] VYTRÁSOVÁ, J., TYLŠOVÁ, A., BROŽKOVÁ, I., ČERVENKA, L., PEJCHALOVÁ, M., HAVELKA, P., Antimicrobial effect of oxidized cellulose salts. *J Ind Microbiol Biotechnol*. 2008, 35, 1247-1252.
- [30] BAŘINKA, L., a kol.: *Popis vynálezu k autorskému osvědčení*, 1980, 185 366.
- [31] ZHU, Lihua, Vijay KUMAR a Gilbert S. BANKER. Examination of aqueous oxidized cellulose dispersions as a potential drug carrier. I. Preparation and characterization of oxidized cellulose-phenylpropanolamine complexes. *AAPS PharmSciTech* [online]. 2004, 5(4), 138-144 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1208/pt050469. ISSN 1530-9932. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1208/pt050469>
- [32] ROZSÍVALOVÁ, Zdeňka. *Fyzikálně chemická charakterizace vlastností tenkých reflexních vrstev na křemíkových podložkách*. Brno, 2009. Diplomová práce. VUT Brno.
- [33] BMBF, German Federal Ministry of Education and Research. *Plasma Technology: Process Diversity and Sustainability*. Bonn, 2001.
- [34] KRČMA, F. Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. *Zpravodaj České Vakuové Společnosti*. 2006, roč. 14, č. 1-2, s. 2-6. ISSN: 1213-2705.
- [35] Definice plazmatu, základní charakteristiky plazmatu. *Plazmové přednášky* [online]. Zlín [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_02.pdf
- [36] HOUSER, F. *Plazmatický výboj generovaný surfatronem s frekvencí 2,45 GHz*. České Budějovice, 2007. 72 s. Diplomová práce. JU v ČB.
- [37] Úvod do fyziky plazmatu. *Fyzika plazmatu* [online]. [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/>
- [38] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006, 189 s. ISBN 80-223-1983-X.
- [39] CHEN, Francis F. *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha: Academia, 1984.

- [40] ČERNÝ, Pavel. *Plazmová modifikace práškových materiálů*. České Budějovice, 2011. Diplomová práce. JU. Vedoucí práce Petr Bartoš.
- [41] CHALUPOVÁ, Lenka. *Nové způsoby sterilizace zdravotnického materiálu s přihlédnutím na plazmovou sterilizaci*. Brno, 2007. Bakalářská práce. Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity na Ústavu fyzikální elektroniky. Vedoucí práce Prof. RNDr. Jan Janča, DrSc.
- [42] KRACÍK, J., Tobiáš, J. *Fyzika plazmatu*. Praha: Academia, 1966.
- [43] REECE, Roth J. *Industrial Plasma Engineering, Volume 1: Principles*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [44] REECE, Roth J. *Industrial Plasma Engineering, Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [45] ROTH, J. *Industrial plasma engineering*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1995, xvi, 538 s. ISBN 07-503-0318-2.
- [46] E. M. Ferreira, D. Laureiro: *Journal of Applied Physic* 17 (1984) 1175
- [47] M. R. Wertheimer, M. Moisan, *Journal of Vacuum Technology* A3 (1987) 1747
- [48] BARTOŠ, Petr. *Využití plazmových procesů v oblasti úpravy povrchu materiálů*. Praha, 2011. Habilitační práce. ČVUT.
- [49] BIEDERMAN, H. a Y. OSADA. *Plasma Polymerization Processes*, chapter 2: Fundamental of Plasma Physics. Elsevier. 1992.
- [50] TIMMERMANS, E. *Atomic and Molecular Excitation Processes in Microwave Induced Plasmas*. Eindhoven, 1999. Dizertační práce. Eindhoven University of Technology.
- [51] PETRÁŇ, Aleš. *Využití plazmových výbojů v biologii a lékařství*. Liberec, 2012. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Marta Horáková.
- [52] BÍLEK, F. *Příprava bioaktivních povrchů pomocí fyzikálně - chemických metod a jejich aplikace*. Zlín, 2006. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [53] Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav. [online]. [cit. 2012-02]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/vakuove-a-plazmochemicke-techniky-povrchovych-uprav.html>
- [54] SIOW, K., L. BRITCHER, S. KAMAR a H.J. GRIESSER. *Plasma methods for generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization. Plasma process and polymers*. 2006, vol. 3, issue 6-7.

- [55] SLÁDKOVÁ, K. *Hmotnostní spektrometrie klastrů a nanomateriálů*. Brno, 2010. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně.
- [56] CHAN, C.M., KO, T.M., Hiraoka, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*, 24(1-2): 3-54, 1996.
- [57] FRIEDRICH, J., G. KUEHN, R. MIX, A. FRITZ, A. SCHOENHALS. *Polymer surface modification with monofunctional groups of variable types and densities*. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2003, vol. 17, No. 12
- [58] DAW, R., T. O'LEARY, J. KELLY, R. D. SHORT et al. *Molecular Engineering of Surfaces by Plasma Copolymerization and Enhanced Cell Attachment and Spreading Plasma Polym*, 1999, vol. 4, No. 2-3
- [59] CHATELIER, R.C., X. XIE, T. R. GENGENBACH et al. Effects of plasma modification conditions on surface restructuring. *Langmuir*, 1995, vol. 11, issue 7
- [60] SUBEDI, D. P. *Surface modification of polymers by low temperature plasmas*. Brno, 2002. Dizertační práce. Masarykova univerzita Brno.
- [61] Změření povrchového napětí vody během chvilky. *FyzWeb* [online]. 2010 [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://fyzweb.cz/clanky/index.php?id=144>
- [62] CORREIA, N.T., RAMOS, J.J, SARAMAGO, J.V., SALADO, J.C.G. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, 631-639, 1997.
- [63] KOLOUCH, Aleš, Ing. *Aplikace plazmových výbojů pro úpravy a zušlechťování povrchů*. Liberec, 2004. Dizertační práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
- [64] HLADÍK, J. *Návrh metodiky řešení adheze polymerního povlaku ke kovovým substrátům*. Liberec, 2003. Diplomová práce.
- [65] SKINNER, F.K., ROTENBERG, Y., NEUMANN, A.W., J. *Colloid Interfer. Sci.* 130, 25, 1989.
- [66] EBNEAJJAD, Sina a Cyrus F EBNEAJJAD. *Surface treatment of materials for adhesive bonding*. Second edition. Amsterdam: William Andrew, an imprint of Elsevier, 2014, xvii, 341 pages. ISBN 978-032-3264-358.
- [67] JAUBERTEAU, J. L. a I. JAUBERTEAU. *Comparison of Hexamethyldisiloxane Dissociation Processes in Plasma*[online]. [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1021/jp304694z. ISBN 10.1021/jp304694z. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp304694z>

- [68] HMDSO. In: *Wikipedia:the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001, [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/44/Hmds.png>
- [69] BENISSAD, N, C BOISEE-LAPORTE, C VALLÉE, A GOULLET a A GRANIER. Silicon dioxide deposition in a microwave plasma reactor. *Surface and Coatings Technology* [online]. 1999(116-119), 868-873 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00264-9. ISBN 10.1016/S0257-8972(99)00264-9. ISSN 02578972. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897299002649>
- [70] WAVHAL, Dattatray S., Jianming ZHANG, Michelle L. STEEN a Ellen R. FISHER. Investigation of Gas Phase Species and Deposition of SiO₂ Films from HMDSO/O₂ Plasmas. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2006,3(3), 276-287 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1002/ppap.200500140. ISSN 1612-8850. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.200500140>
- [71] BANG, S.B., T.H. CHUNG a Y. KIM. Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide films using TMOS/O₂ gas and plasma diagnostics. *Thin Solid Films* [online]. 2003, 444(1-2), 125-131 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01127-1. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609003011271>
- [72] BANG, S.B., T.H. CHUNG a Y. KIM. Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide films using TMOS/O₂ gas and plasma diagnostics. *Thin Solid Films* [online]. 2003, 444(1-2), 125-131 [cit. 2015-12-13]. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01127-1. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609003011271>
- [73] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody: učebnice základů instrumentálních analytických metod*. 1. vyd. Ostrava: P. Klouda, 1996, 203 s. ISBN 80-902-1550-5.
- [74] HUMMEL, Dieter O. *Atlas of plastics additives: analysis by spectrometric methods*. New York: Springer, 2002, viii, 537 p. ISBN 35-404-2414-8.
- [75] ENEV, V.; POSPÍŠILOVÁ, E.; KLUČÁKOVÁ, M.; LIPTAJ, T.; DOSKOČIL, L. Spectral Characterization of Selected Natural Humic Substances. *Soil and Water Research*, 2014, roč. 9, č. 1, s. 9-17. ISSN: 1801-5395.
- [76] SMITH, Brian C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press, 1996, 202 p. ISBN 08-493-2461-0.

- [77] HELMUT GÜNZLER, Hans-Ulrich Gremlich. *IR-Spektroskopie Eine Einführung*. 4th ed. Hoboken: John Wiley, 2012. ISBN 978-352-7662-883.
- [78] Analytical Instrumentation and Accessories at Affordable Prices. *Buck Scientific* [online]. 2015 [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://www.bucksci.com/>
- [79] H. Frey, G. Kienel: *Dünnschichttechnologie*. VDI-Verlag Düsseldorf 1987
- [80] F.W.Breitbarth, J. Bald, S. Rodemeyer, H. Suhr: ISPC-10 Bochum, Germany, 1991. p.2.4-30
- [81] Proudění plynu potrubím. *Katedra fyziky FAV ZCU* [online]. Plzeň, 2013 [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://www.kfy.zcu.cz/dokumenty/FYTV/proudeni.pdf>
- [82] Pur-Zellin. *Hartmann* [online]. Veverská Bítýška, 2014 [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://cz.catalog.hartmann.info/hartmann-shop/assortment/product.html?number=41#product42>
- [83] Sterilux ES. *Hartmann* [online]. Veverská Bítýška, 2014 [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://cz.catalog.hartmann.info/hartmann-shop/assortment/product.html?number=1067>
- [84] Traumacel TAF Light. *Traumacel* [online]. [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://www.traumacel.cz/katalog/traumacel-taf-light>
- [85] *Bezpečnostní list - Hexametyldisiloxan*. Ostrava-Hrušov: Mach Chemikálie spol. s r.o., 2010.
- [86] *Bezpečnostní list – Bromid dracelný*. Praha: Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o., 2014.
- [87] See system. *Advex Instruments* [online]. Brno, 2008 [cit. 2015-12-13]. Dostupné z: <http://www.advex-instruments.cz/>