

Příprava a vlastnosti hydrofobních nanovrstev

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Autor práce: **Vojtěch Miller**
Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Exnar, CSc.
Konzultant
specialista: Ing. Hana Šourková



Preparation and properties of hydrophobic nano-layers

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Vojtěch Miller**
Supervisor: doc. Ing. Petr Exnar, CSc.
Consultant
specialist: Ing. Hana Šourková



Technická univerzita v Liberci
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Vojtěch Miller
Osobní číslo: M15000143
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: Nanomateriály
Název tématu: Příprava a vlastnosti hydrofobních nanovrstev
Zadávající katedra: Katedra chemie

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši na téma: příprava a vlastnosti hydrofobních vrstev, antifouling vrstvy.
2. Připravte vzorky hydrofobních hybridních vrstev s vybranými funkčními skupinami metodou sol-gel a charakterizujte jejich povrchové vlastnosti měřením úhlu smáčení.
3. Vypočítejte povrchové energie z naměřených úhlů smáčení a vyhodnoťte získané výsledky z hlediska složení hybridních vrstev a podmínek jejich přípravy.

Rozsah grafických prací: dle potřeby

Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

1. EXNAR, P. Metoda sol-gel. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-063-9
2. BILÍK, J.: Měření povrchové energie pevných látek a kapalin [Diplomová práce]. Masarykova univerzita, přírodovědecká fakulta, Brno 2013.
3. MAHLTIG B., BOTTCHEER H.: Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles. J. SolGel Sci. Tech. 27, 2003, s. 43.

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Katedra chemie

Konzultant bakalářské práce: Ing. Hana Šourková

Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie
a inovace

Datum zadání bakalářské práce: 10. října 2017

Termín odevzdání bakalářské práce: 14. května 2018

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan



prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 10. října 2017

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.


Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 10. 5. 2018

Podpis: 

Poděkování

V první řadě bych chtěl poděkovat mému vedoucímu práce doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za vedení, cenné rady a vstřícný přístup. Dále bych chtěl poděkovat mé konzultantce Ing. Hance Šourkové a společnosti SurfaceTreat za umožnění měření úhlů smáčení. Také bych chtěl poděkovat za pomoc v laboratoři Soně Rothové. A dále lidem, kteří mi umožnili provedení testů v jejich laboratořích. Konkrétně Ing. Totce Bakalové Ph.D, Ing. Pavlovi Kejzlarovi Ph.D a doc. Mgr. Ireně Lovětinské Šlamborové, Ph.D.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá optimalizací postupu přípravy a složením anorganicko-organických hybridních nanovrstev se zabudovanými hydrofobními skupinami metodou sol-gel. Hybridní nanovrstvy vycházejí z 3-trimethoxysilylpropylmethakrylátu a jsou modifikovány alkyalkoxysilany s uhlovodíkovými řetězci v rozsahu 8–16 uhlíků. Dále se tato práce zabývá vlastnostmi připravených nanovrstev na podložních sklech, hlavně proměřením úhlů smáčení vody a diiodmethanu, a výpočtem disperzní a polární části volné povrchové energie pomocí teorie OWRK. Na vybraných vzorcích vrstev byly proměřeny další vlastnosti, jako nanodrsnost (pomocí AFM), otěruvzdornost a antifoulingové vlastnosti. Experimenty byly doplněny teoretickými výpočty úhlů smáčení vody na rovných površích v závislosti na hodnotách disperzní a polární části volné povrchové energie a porovnány jak s naměřenými hodnotami z nanovrstev nanesených na skle (rovný povrch), tak na nanovrstvách nanesených na textiliích (hrubý povrch).

Klíčová slova

Smáčecí úhel, antifouling, sol-gel, anorganicko-organická nanovrstva, metoda OWRK, hydrofobicita

Abstract

This bachelor thesis deals with optimization of preparation and composition of inorganic-organic hybrid nanolayers with built-in hydrophobic groups through sol-gel method. Basis of hybrid nanolayers is 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, nanolayers are further modified by alkylalkoxysilanes with hydrocarbon chains in range from 8 to 16 carbons. This thesis next deals with properties of prepared nanolayers on glass surface mainly by measuring contact angles of water and diiodomethane and calculation of components of free surface energy by OWRK theory. On chosen samples were measured extra properties as nanoroughness (AFM), abrasion resistance and antifouling properties. Experiments were backed up by theoretical calculations of contact angles on smooth surfaces based on components of free surface energy and compared to both samples on glass (smooth surface) and textile (rough surface).

Key words

Contact angle, antifouling, sol-gel, inorganic-organic nanolayer, OWRK method, hydrophobicity

Obsah

1	Úvod	14
2	Teoretická část.....	15
2.1	Příprava nanovrstev.....	15
2.1.1	Metoda sol-gel	15
2.1.1.1	Princip metody sol-gel.....	15
2.1.1.2	Techniky nanášení solu	16
2.1.2	CVD – Chemická depozice z plynné fáze	17
2.1.3	PVD – Fyzikální depozice z plynné fáze.....	17
2.2	Vlastnosti nanovrstev	18
2.2.1	Mechanické vlastnosti.....	18
2.2.2	Chemické vlastnosti.....	19
2.2.3	Speciální vlastnosti	19
2.3	Chování kapalin na pevných površích	19
2.3.1	Síly působící na kapku na povrchu	19
2.3.2	Lotosový efekt	21
2.4	Hydrofobicita a oleofobicita	21
2.4.1	Hydrofobicita	21
2.4.2	Oleofobicita	21
2.4.3	Antifouling.....	22
2.5	Měření smáčivosti a volná povrchová energie.....	23
2.5.1	Teorie měření povrchové energie pomocí úhlů smáčení	24
2.5.1.1	Youngova rovnice	24
2.5.1.2	Wenzelova rovnice	25
2.5.1.3	Cassieho rovnice.....	25
2.5.2	Volná povrchová energie a její výpočty	26
2.5.2.1	Fowkesova metoda	26
2.5.2.2	Metoda OWRK.....	26
2.5.2.3	Wuova metoda.....	27
2.5.2.4	Acidobazická metoda	28
3	Experimentální část.....	29
3.1	Definované parametry	29
3.2	Příprava podložních skel	29
3.3	Základní postup přípravy solu AE10	30
3.3.1	Specifický postup přípravy AE10 (výchozí postup AE10a).....	30
3.3.2	Modifikované postupy	30
3.3.3	Syntéza a nanášení vrstev AE10.....	31
3.4	Měření úhlu smáčení	31
3.4.1	Přístroj pro měření úhlu smáčení	31

3.4.2	Měření vrstev AE10.....	32
3.5	Série AF	32
3.6	Série AF-2	32
3.7	AF-2 na textiliích	33
3.8	Měření na AFM.....	33
3.9	Testy mechanických vlastností	33
3.10	Antifoulingové testy.....	34
3.10.1	Testy planktonických buněk	35
3.10.2	Stěry	35
4	Výsledky a diskuze	36
4.1	Vyhodnocení optimalizace.....	36
4.2	Analýza vrstev série AF	38
4.3	Analýza vrstev série AF-2.....	47
4.4	Analýza textilií s vrstvami série AF-2	50
4.5	Teoretické hodnoty úhlů smáčení pro vodu.....	51
4.6	Povrchové vlastnosti vrstev.....	52
4.7	Mechanické vlastnosti vrstev	55
4.8	Antifoulingové vlastnosti	58
4.8.1	Vrstvy tepelně zpracované při 85 °C	58
4.8.1.1	Planktonické buňky	58
4.8.1.2	Metoda stěrů	58
4.8.1.3	Shrnutí vrstev zpracovaných při 85 °C.....	59
4.8.2	Vrstvy tepelně zpracované při 150 °C	59
4.8.2.1	Planktonické buňky	59
4.8.2.2	Metoda stěrů	59
4.8.2.3	Shrnutí vrstev zpracovaných při 150 °C.....	59
4.8.3	Celkové shrnutí antifoulingových testů	60
5	Závěr	61
6	Seznam citací.....	62
7	Přílohy	67

Seznam obrázků

obr. 1: Různé cesty procesu sol-gel	16
obr. 2: Princip metody dip coating.....	17
obr. 3: Princip Scratch testu.....	18
obr. 4: Síly působící na malou kapku	20
obr. 5: Rozdělení smáčivosti povrchů vůči vodě.....	20
obr. 6: Lotosový efekt.....	21
obr. 7: Mořský biofouling.....	22
obr. 8: Model kapky na různých typech povrchu	25
obr. 9: Schematické znázornění dvousložkového modelu 1	27
obr. 10: Schematické znázornění dvousložkového modelu 2.....	27
obr. 11: Drop Shape Analyzer – DSA30	31
obr. 12: Přístroj CETR UMI Multi-Specimen Test System.....	34
obr. 13: Hloubkový profil vrstvy AE10a 150 °C.....	53
obr. 14: Hloubkový profil vrstvy AE10c 85 °C.....	54
obr. 15: Hloubkový profil vrstvy AE10c 150 °C.....	54
obr. 16: Hloubkový profil vrstvy AF9-2 150 °C	54

Seznam grafů

Graf 1: Porovnání úhlů smáčení na vzorcích z různých postupů přípravy série AE10..	37
Graf 2: Grafické znázornění podílů sušin jednotlivých skupin ve vrstvách.....	42
Graf 3: Úhly smáčení vody vrstev AF0 až AF12	42
Graf 4: Úhly smáčení vody v plošném grafu (85 °C).....	43
Graf 5: Úhly smáčení vody v plošném grafu (150 °C).....	43
Graf 6: Úhly smáčení diiodmethanu vrstev AF0 až AF12	44
Graf 7: Celková volná povrchová energie vrstev AF0 až AF12.....	45
Graf 8: Disperzní část volné povrchové energie.....	45
Graf 9: Polární část volné povrchové energie.....	46
Graf 10: Závislost polární části energie na objemu hydrofobní složky.....	46
Graf 11: Porovnání syntéz AF a AF-2 – úhel smáčení vody	48
Graf 12: Porovnání syntéz AF a AF-2 – úhel smáčení diiodmethanu	48
Graf 13: Porovnání syntéz AF a AF-2 – volná povrchová energie	49
Graf 14: Porovnání syntéz AF a AF-2 – disperzní část VPE.....	49
Graf 15: Porovnání syntéz AF a AF-2 – polární část VPE.....	50
Graf 16: Teoretické hodnoty úhlů smáčení vody na rovných površích.....	52
Graf 17: Doba do prodření vrstev – 85 °C.....	56
Graf 18: Doba do prodření vrstev – 150 °C.....	56
Graf 19: Bakteriální stěry – 85 °C	58
Graf 20: Bakteriální stěry – 150 °C	59

Seznam Tabulek

tab. 1: Přehled plastů a jejich povrchových energií	24
tab. 2: Druh a potřebné množství chemikálií na přípravu cca 100 ml solu AE10	30
tab. 3: Porovnání úhlů smáčení vrstev ze série AE.....	36
tab. 4: Porovnání volné povrchové energie série AE10.....	37
tab. 5: Data pro oktylové koncové skupiny při 85 °C.....	38
tab. 6: Data pro oktylové koncové skupiny při 150 °C.....	39
tab. 7: Data pro dodecylové koncové skupiny při 85 °C	39
tab. 8: Data pro dodecylové koncové skupiny při 150 °C	40
tab. 9: Data pro hexadecylové koncové skupiny při 85 °C.....	40
tab. 10: Data pro hexadecylové koncové skupiny při 150 °C.....	41
tab. 11: Data ze série AF-2	47
tab. 12: Úhly smáčení na textiliích	51
tab. 13: Výřez teoretických maxim pro úhel smáčení vody na rovných površích.....	52
tab. 14: Drsnost vrstev	55
tab. 15: Data pro mechanické vlastnosti - 85 °C.....	57
tab. 16: Data pro mechanické vlastnosti - 150 °C.....	57

Používané zkratky

- TEOS Tetraethylorthosilikát (tetraethoxysilan)
- TMSPM 3-trimethoxysilylpropylmethakrylát
- OTES Oktyltriethoxysilan (v literatuře i TEOCS)
- DDTES Dodecyltriethoxysilan
- HDTMS Hexadecyltrimethoxysilan
- RTS Souhrnné označení trialkoxysilanů s čistě uhlovodíkovým alkylem
- IPA Izopropylalkohol
- BPO Dibenzoylperoxid
- MC Methakrylát
- VPE Volná povrchová energie
- PČ Polární část volné povrchové energie
- DČ Disperzní část volné povrchové energie
- OWRK Owens, Wendt, Rabel a Kaelbleho metoda
- AFM Mikroskop atomových sil
- ECHA European Chemicals Agency
- CVD Chemická depozice z plynné fáze
- PVD Fyzikální depozice z plynné fáze
- ALD Atomic Layer Deposition
- UV Ultrafialové záření
- PES Polyester
- BA Bavlna
- BHI Brain Heart Infusion
- MC Methakrylát
- *E.C.* *Staphylococcus aureus*
- *S.A.* *Escherichia coli*

Přílohy

Všechny přílohy jsou pouze v elektronické formě na přiloženém CD. Seznam obsahu CD je uveden na konci dokumentu.

1 Úvod

V posledních letech se pojem nano dostává i do povědomí široké veřejnosti, to je důkazem rostoucího zájmu o toto odvětví, využití i další výzkum. Ať už jde o nanovrstvy, nanočástice, nanovlákná či jakékoliv další útvary v nanoměřítku, je jasné, že současný stav technologického vývoje jde tímto směrem a v některých odvětvích se již bez těchto úprav či přímo aplikace neobejdeme. Od tranzistorů v procesorech veškeré elektroniky, kde se pojem nano používá už řadu let, přes aplikaci nanovrstev na řadu výrobků, ať už jde o strojní části, povlaky skel či nanočástice v kosmetice. Nano se stalo součástí běžného života.

V průmyslovém odvětví vrstev a nanovrstev se běžným pojmem staly vrstvy zlepšující mechanickou odolnost nebo vrstvy měnící optické vlastnosti materiálů. Většina těchto vrstev je založena na bázi oxidů. Příkladem mohou být nanovrstvy oxidu titaničitého nebo jeho směs s dalšími oxidy. V posledních letech se jako nový typ vrstev pro řadu aplikací ukazují hybridní organicko-anorganické vrstvy skládající se z oxidu křemičitého a alkylalkoxysilanů. Těmito vrstvami se také zabývám ve své bakalářské práci.

V teoretické části se věnuji zmíněným organicko-anorganickým nanovrstvám, jejich přípravě a vlastnostem. Dále se zde věnuji hydrofobicitě, antifoulingovým vlastnostem, teorii úhlů smáčení a teoriím pro výpočet volné povrchové energie. V části experimentální popisují provedení experiment optimalizace vrstev, jejich syntézu, vyhodnocení úhlů smáčení včetně výpočtu teoretických hodnot a dále vyhodnocení hydrofobních, mechanických, povrchových a také antifoulingových vlastností.

Všechny experimentální práce týkající se přípravy solů a následného nanosení vrstev jsem provedl osobně. Také měření úhlů smáčení na připravených vrstvách na přístroji Drop Shape Analyzer – DSA30 ve firmě SurfaceTreat, po zaučení Ing. Hanou Šourkovou, dále veškeré výpočty volné povrchové energie a jejich částí a následné zpracování těchto dat, stejně jako zpětné teoretické výpočty úhlů smáčení vody v závislosti na disperzní a polární části volné povrchové energie, jsem provedl sám. U měření na specializovaných přístrojích a u speciálních testů jsem pouze asistoval, protože samotné měření muselo být provedeno zkušenými operátory. Týká se to testování antifoulingových vlastností vrstev (Doc. Mgr. Irena Lovětinská-Šlamborová Ph.D.), měření otěruvzdornosti (Ing. Totka Bakalová Ph.D.) a měření připravených vrstev na AFM (Ing. Pavel Kejzlar Ph.D.).

2 Teoretická část

2.1 Příprava nanovrstev

Dle ECHA (European Chemicals Agency) jsou nanomateriály definovány jako hmotné struktury, které mají alespoň v jednom směru rozměr v rozmezí 1–100 nm. To je zároveň i hranice, kde se začínají projevovat kvantové jevy [1, 2].

U nanovrstev je samozřejmě parametrem pro zařazení do nanoškály jejich tloušťka. Pokud se povede připravit vrstvu o tloušťce menší než 100 nm, lze hovořit o nanovrstvě. Samotná tloušťka nanovrstvy je jedním z říditelných parametrů. Dle typu přípravy se liší rozsahy tloušťky nanášené vrstvy, které lze připravit. Typicky jde o rozsah v rozmezí jednotek až desítek nanometrů. Pokud tloušťka vrstvy dosahuje stovek nanometrů až do řádu mikrometrů, nejedná se o nanovrstvy, ale o tenké vrstvy. Dalším faktorem, který ovlivňuje výslednou podobu vrstev jsou substráty, na které jsou nanášeny. V případě, že se nejedná o dostatečně rovný povrch, tak nanášená vrstva kopíruje povrchové nerovnosti na podložním materiálu, což v některých případech může ovlivnit její vlastnosti [3].

Jako příklad různých postupů příprav nanovrstev a tenkých vrstev lze uvést chemickou depozici, mezi níž se řadí metody založené na bázi metody sol-gel, CVD (Chemical Vapor Deposition) nebo ALD (Atomic Layer Deposition) a fyzikální depozici. Většinu z těchto fyzikálních metod lze klasifikovat jako PVD (Physical Vapor Deposition) [4].

Co dělá nanovrstvy tolik výjimečné oproti běžným vrstvám (nátěrům) je jich poměr velikosti povrchu vůči celkovému objemu. Do vlastností nanovrstev se tak z velké části projevují povrchové vlastnosti, a nikoliv vlastnosti celkového (bulkového) objemu.

Při povrchové úpravě substrátu lze připravit nejen jednu nanovrstvu, ale i tzv. multivrstvu (z anglického multilayers). V případě multivrstev jde vlastně o překrývání několika nanovrstev na sebe. Toho se využívá v případě, kdy je požadováno, aby měl povrch více vlastností, než je schopna poskytnout jedna nanovrstva [3].

2.1.1 Metoda sol-gel

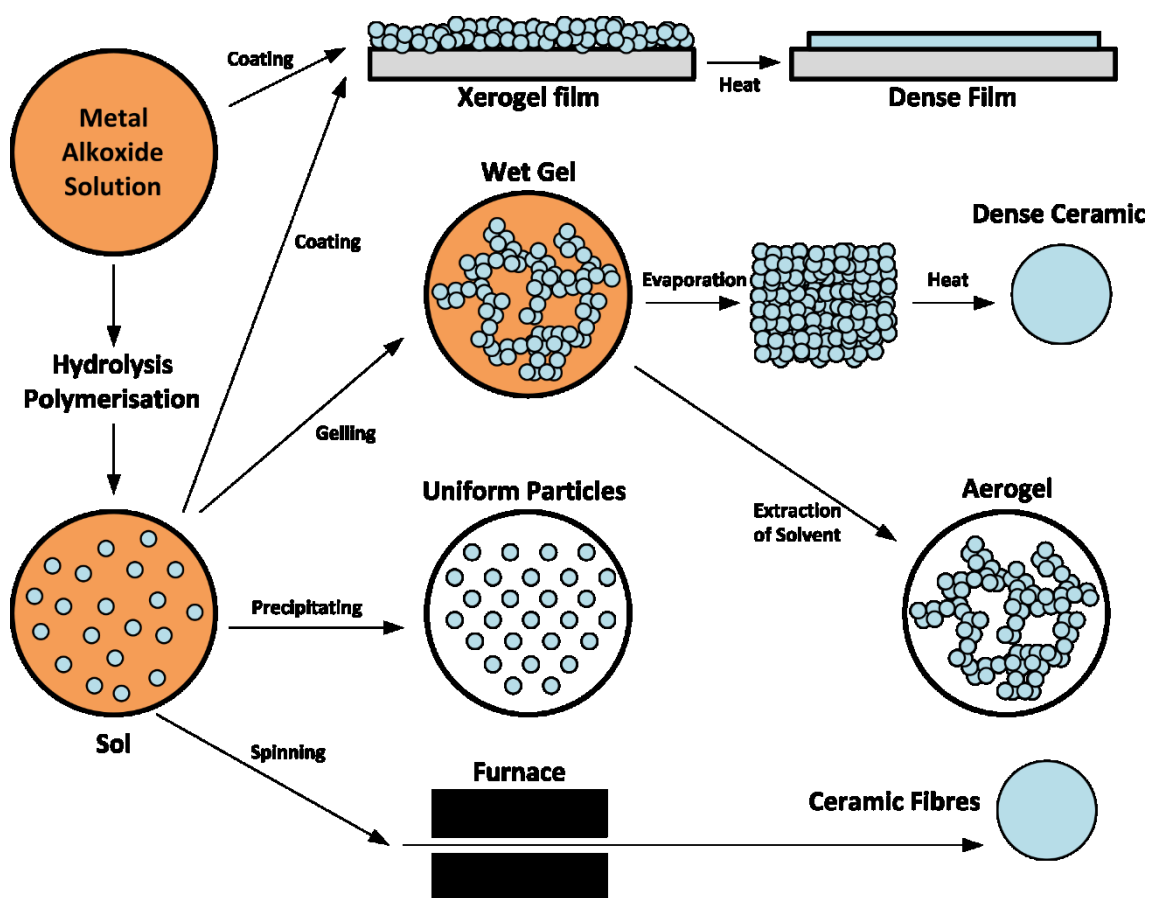
Metoda sol-gel se řadí mezi chemické metody přípravy nanovrstev a využívá se hlavně při syntéze oxidických vrstev. Široké využití nachází pro svoji univerzálnost a jednoduchost bez nutnosti použití velmi drahé přístrojové techniky spojené s vakuovými procesy. Mezi další výhody patří i čistota a homogenita výsledného produktu.

2.1.1.1 Princip metody sol-gel

Princip metody spočívá v přípravě solu – typicky z alkoxidů. Nejprve je nutno zabránit přístupu vlhkosti do soustavy, aby nedošlo k neřízené hydrolyze alkoxidů. Po rozpuštění alkoxidů ve vhodném rozpouštědle (většinou bezvodém alkoholu) dojde k vytvoření pravého roztoku. Teprve poté je možno přidat katalyzátor a přesně definované množství vody tak, aby došlo pouze k částečné hydrolyze za vzniku solu

(koloidního roztoku). Takto připravený sol se následně nanese na substrát. Odpařením zbyvajících rozpouštědla a přivedením solu do kontaktu se vzdušnou vlhkostí dojde k exponenciálnímu růstu rychlosti hydrolyzy a rychlé přeměně solu na gel a následně na xerogel. Pokud je použit čistě anorganický alkoxid, výsledná anorganická vrstva (SiO_2 , TiO_2 ...) je následně ztuhněna při zvýšené teplotě. V případě hybridních anorganicko-organických materiálů je následně materiál vrstvy dopolymerován buď tepelně nebo, pokud jsou do vrstvy zabudované fotoiniciátory, pomocí UV záření [5, 6].

Na obr. 1 jsou popsány různé cesty přípravy nanomateriálů metodou sol-gel. Různými úpravami jednotlivých kroků procesu můžeme docílit zcela odlišných výsledků. Od keramiky, přes nanovrstvu až po nanovlákná viz níže.



obr. 1: Různé cesty procesu sol-gel [7]

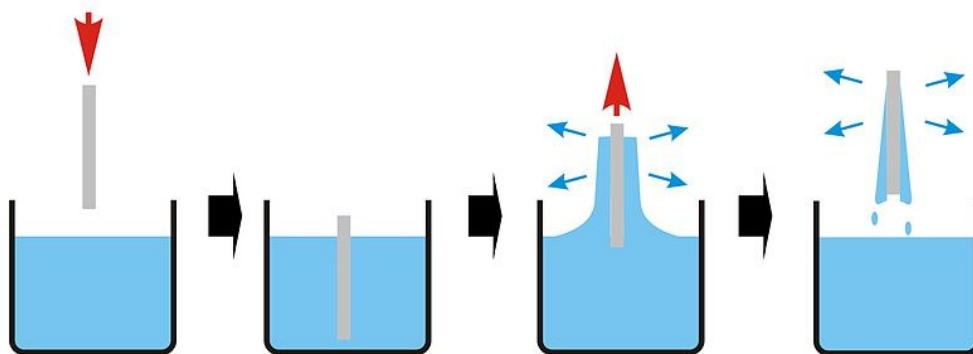
Metal alkoxide solution – roztok kovových alkoxidů; coating – nanosení vrstvy; xerogel film – xerogelová vrstva; heat – zahřátí; dense film – ztuhněná vrstva; hydrolysis polymerisation – polymerace hydrolyzou; gelling – gelace; wet gel – mokřý gel; evaporation – vypařování; dense ceramic – ztuhněná keramika; extraction of solvent – extrakce rozpouštědla; uniform particles – uniformní částice; furnace – pec; ceramic fibers – keramická vlákna

2.1.1.2 Techniky nanášení solu

Existuje několik různých technik pro nanášení solu připraveného metodou sol-gel. Patří mezi ně například dip coating nebo spin coating.

Na obr. 2 je znázorněn princip techniky dip coating. Jde o rovnoměrné vytahování substrátu ponořeného do solu. Po vynoření substrátu s nanesenou vrstvou solu dojde působením vzdušné vlhkosti a odpařením rozpouštědla ke gelaci solu.

Spin coating je metoda nanášení solu na substrát, který rotuje. Do středu substrátu se nanese určité množství solu. Posléze je substrát roztočen a sol je odstředivou silou rovnoměrně roznesen po celém povrchu. Tloušťka nanesené vrstvy je nepřímo úměrná úhlové rychlosti vzorku [8].



obr. 2: Princip metody dip coating [9]

2.1.2 CVD – Chemická depozice z plynné fáze

Principem chemické depozice z plynné fáze je chemickou reakcí těkavé látky s vhodným plynem (většinou kyslíkem) za podpory plazmatu (většinou za nízkého vakua) vytvořit látku, která se následně usazuje na substrátu ve formě vrstvy. Tento postup je typický pro přípravu vrstev v polovodičovém průmyslu, přípravu vrstev karbidů či grafenu [10–12].

2.1.3 PVD – Fyzikální depozice z plynné fáze

Na rozdíl od chemické depozice z plynné fáze u fyzikální depozice z plynné fáze nedochází k chemické reakci, ale k přímému přenosu látky na substrát. Proces probíhá ve vysokém vakuu. Prvek (slitina nebo sloučenina) nanášený pomocí PVD je rozžhaven na teplotu, při které dochází k vypařování jeho atomů (teplota vypařování silně závisí na okolním tlaku). Po odpaření atomů prvku dojde k jejich přenosu na chladnější povrch substrátu, kde dojde k jejich kondenzaci a vytvoření nanovrstvy.

Existuje velké množství modifikací pro metodu PVD, které zlepšují čistotu nanášené vrstvy, zlepšují kontrolu tloušťky vrstvy nebo uniformitu tloušťky vrstvy.

Využití PVD je obdobné jako u CVD. Jako příklad aplikace této metody lze uvést nanášení vrstev pro polovodičový průmysl, nanášení titan-nitridové vrstvy pro zvýšení tvrdosti průmyslových nožů, pokrytí solárních panelů apod. [12–14].

2.2 Vlastnosti nanovrstev

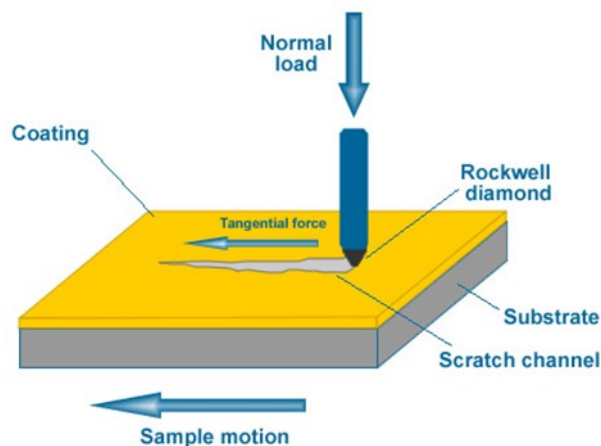
2.2.1 Mechanické vlastnosti

Již dlouhou dobu je známo, že povrchová úprava materiálu může zlepšit výsledné vlastnosti materiálu. V posledních několika desetiletích bylo zjištěno, že povrchová úprava v nanoměřítku může mechanické vlastnosti zlepšit ještě daleko více než běžné povrchové úpravy.

K měření mechanických vlastností nanovrstev jsou nejčastěji použity metody nanoindentace a scratch testu. Princip nanoindentace spočívá ve vtlačení hranolu nebo kuličky do materiálu určitou silou. Podle hloubky vpichu, velikosti vpichu a okolních deformací je určena nejen tvrdost materiálu/vrstvy, ale i další mechanické vlastnosti materiálu [15, 16].

Princip scratch testu spočívá ve „škrábnutí“ materiálu po definované (ať už lineární či nelineární) dráze s postupnou zvyšující se zátěží. Výsledky z těchto měření jsou vyhodnocovány přímo přístrojem pro scratch test – velikost síly nutné pro porušení vrstvy nebo jsou vyhodnoceny na snímcích z elektronového mikroskopu – dle typů popraskání vrstvy jsou určeny dodatečné informace o mechanických vlastnostech dané vrstvy. Výsledkem tohoto testu je hodnota mechanické odolnosti a přilnavosti dané vrstvy na substrát [17].

Na obr. 3 je popsán progresivní zatěžovací test (scratch test), který testuje nanosenou vrstvu na substrátu. Hrot se postupně v jednom směru pohybuje po vzorku se zvyšujícím se zatížením až do výskytu poruchy. Zaznamenávané veličiny jsou: normální síla, kritické zatížení a tangenciální síla.



obr. 3: Princip Scratch testu [18]

Normal load – normální zatížení; *Rockwell diamond* – jehlan typu Rockwell; *substrate* – substrát; *sample motion* – pohyb vzorku; *coating* – nanosená vrstva; *tangential force* – tangenciální síla

Dalším pozorovaným efektem, kdy dochází ke zlepšování mechanických vlastností, je použití několika různých vrstev nanosených jedna přes druhou. Při

vpichování indentoru nedochází k takovému praskání jako u jedné vrstvy, což vede k navazujícímu zvýšení mechanické odolnosti [19, 20].

2.2.2 Chemické vlastnosti

Kromě zlepšování mechanických vlastností se také dají zlepšit vlastnosti chemické. Opět jde o povrchovou úpravu materiálu, v tomto případě ale o úplně odlišný princip. (poznámka: Chemicky mohou být nanovrstvy totožné s předešlou kapitolou.) Jedním z využití povrchové nanovrstvy je antikorozi ochrana. Typicky jsou využity nanovrstvy kovových oxidů, které zabraňují oxidaci substrátu. Existuje řada různých nanovrstev od základních nanovrstev jako jsou SnO₂ nebo SiO₂ až po chemicky složitější nanovrstvy jako je např. SiO₂-TiO₂-ZrO₂ [21, 22].

Dalším chemickým využitím jsou antibakteriální vrstvy s dopovanými ionty stříbra a jemu podobných prvků s antibakteriálními vlastnostmi, které působí jako aktivní látka v dané vrstvě [23].

V neposlední řadě jsou dalším využitím chemických vlastností nanovrstev hydrofobní nebo oleofobní úpravy, které jsou podrobněji probrány v kapitole 2.4.

2.2.3 Speciální vlastnosti

Vzhledem k obrovskému množství typů vrstev, které se dají připravit, se nedají všechny dobře kategorizovat pouze do dvou kapitol. Rozdělení vlastností vrstev na mechanické a chemické je úplně nejzákladnějším rozdělením. Další vlastnosti vrstev lze shrnout do kapitoly speciálních vrstev. Jedná se o vrstvy se speciálním zaměřením.

Jako příklad speciálních vrstev se dají uvést vrstvy, které se používají jako senzory pro environmentální využití. Jedná se o dopované vrstvy citlivé například na plyny CO₂ [24]. Další oblastí je biomedicína, kde se speciální povrchové vrstvy mohou používat jako ochranná pouzdra (citlivá například na pH a teplotu) pro řízené uvolňování léčiv [25]. Speciálním využitím jsou také antifoulingové vrstvy pro námořní průmysl. Těmto vrstvám se podrobněji věnuje v kapitole 2.4.3.

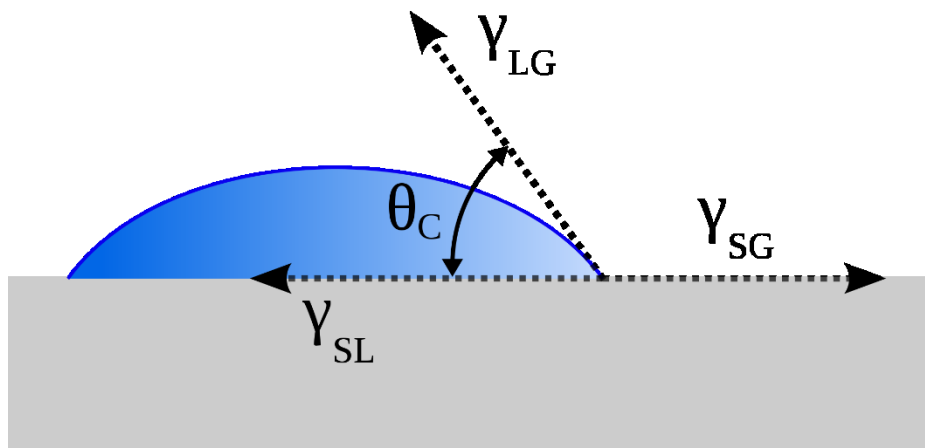
2.3 Chování kapalin na pevných površích

2.3.1 Síly působící na kapku na povrchu

Často se při měření povrchové energie využívá měření kontaktního úhlu na velmi malé kapce na povrchu měřeného materiálu. Velmi malá kapka je zvolena z toho důvodu, že je zde možno zanedbat gravitační sílu, která je v porovnání s ostatními silami působícími na kapku zanedbatelná [26].

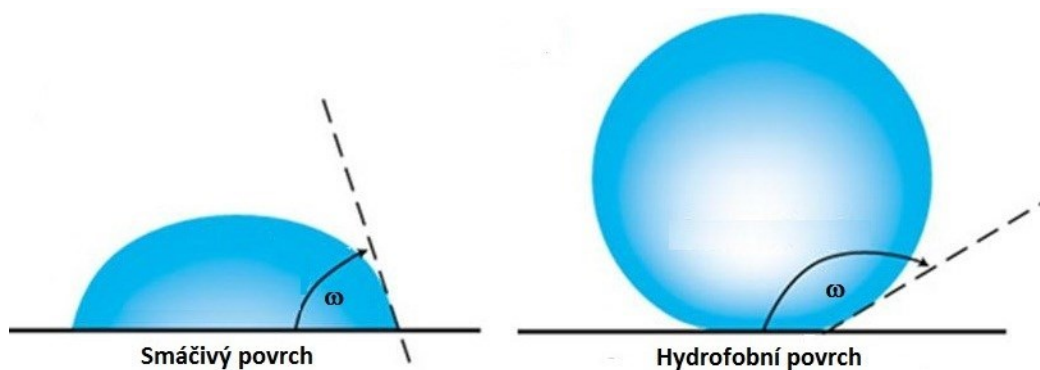
Na obr. 4 jsou vyobrazeny působící síly na kapku na rozhraních mezi fázemi, při zanedbání okolních sil (jako je třeba gravitační síla). γ_{LG} je působící napětí na rozhraní kapalina-plyn, γ_{SG} pevná látka-plyn a γ_{SL} pevná látka-kapalina. (Pozn.: V literatuře se častěji objevuje značení pro plynnou složku jako V (vapor), proto bude nadále používáno V.) Matematicky popisuje vztah mezi uvedenými napětími a úhlem θ Youngova rovnice (1).

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$



obr. 4: Síly působící na malou kapku [27] Pozn.: $\theta_c = \theta$

Podle velikosti úhlu smáčení θ se povrchy rozdělují na smáčivé a nesmáčivé. Pro $\theta < 90^\circ$ hovoříme o povrchu smáčivém. Krajní hodnota $\theta = 0^\circ$ popisuje příklad dokonalé smáčivosti. Pro úhly větší než 90° hovoříme o površích nesmáčivých, v případě vody hydrofobních, viz obr. 5. Maximální hodnota, které lze dosáhnout na rovných površích v případě vody, se pohybuje okolo $110\text{--}115^\circ$. Vyšších hodnot u rovných površích nelze dosáhnout. Pokud mají povrchy vyšší úhel smáčení pro vodu, je to vlivem nerovného povrchu, kde se při splnění určitých podmínek popsaných dále může uplatňovat lotosový efekt, viz kapitola 2.3.2. O těchto vrstvách hovoříme jako o tzv. superhydrofobních vrstvách [28, 29].



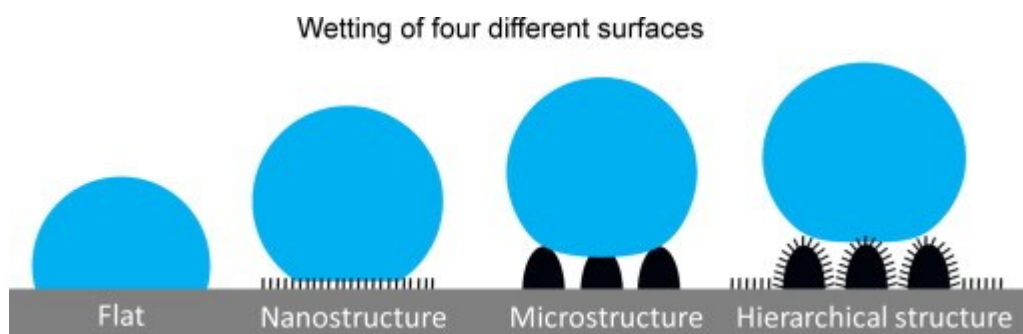
obr. 5: Rozdělení smáčivosti povrchů vůči vodě [30] smáčivý = hydrofilní

Nejvyššího dosaženého úhlu smáčení pro vodu na rovném povrchu se podařilo dosáhnout japonským vědcům na univerzitě Kobe v roce 1999. Šlo o vrstvu napařeného perfluoroikosanu na skleněný povrch. Úhel smáčení vody stanovený dynamickou metodou dosáhl hodnoty 119° , což odpovídá volné povrchové energii $6,7 \text{ mJ/m}^2$. Kvůli hexagonálnímu uspořádání skupin $-\text{CF}_3$ do pravidelné struktury se tato hodnota považuje za nejvyšší dosažitelnou hodnotu pro rovný povrch [31].

2.3.2 Lotosový efekt

Efekt lotosového květu pozorovaný na listech lotosu je takový jev, při kterém úhel smáčení vody nabývá úhlů větších než 150° . Tuto vlastnost povrchů nazýváme superhydrofobnost. Jev vniká tehdy, když je povrch hrubý jak na mikro-, tak i nano-škále, a pod kapkou kapaliny vznikají dutiny vyplněné vzduchem. Kapka potom smáčí povrch pouze z malé části, na „špičkách“, a úhly smáčení mohou nabývat hodnot přesahujících 150° . Oproti tomu úhly smáčení na dosud připravených vrstvách s rovným povrchem, jak již bylo zmíněno dosáhly svého maxima kolem 115° [32, 33].

Na obr. 6 je znázorněna kapka na různých hydrofobních površích. Zleva: hladký povrch, hrubý povrch s nanostrukturou, hrubý povrch s mikrostrukturou, přičemž tyto dva povrchy mohou dávat stejné hydrofobní vlastnosti, a povrch s hierarchickou strukturou podobnou struktuře lotosového listu skládající se z mikrostruktury s dodatečnou nanostrukturou.



obr. 6: Lotosový efekt [33]

2.4 Hydrofobicita a oleofobicita

2.4.1 Hydrofobicita

Hydrofobicita nebo hydrofobní efekt se dá popsat jako neochota vytvářet ne vazebné interakce mezi kapičkou vody a povrchem. Pro hydrofobní povrch platí, že molekuly kapky vody raději budou vytvářet ne vazebné interakce, konkrétně vodíkové můstky, mezi sebou, než aby jakkoliv reagovaly s povrchem, na kterém se kapka vody nachází. To je zapříčiněno velikostí volné povrchové energie povrchu a rozdílem v polárnosti molekul. Voda jako vysoce polární kapalina není přitahována k substrátu, který má na povrchu nepolární molekuly. Pokud tedy platí, že je pro kapku energeticky výhodnější vytvářet interakce mezi sebou, bude se úměrně této výhodnosti zmenšovat smočený povrch pod kapkou, viz obr. 5, a tomu odpovídá i velikost úhlu smáčení. Na hydrofobním povrchu se tedy budou vytvářet malinké kapičky, nikoliv souvislý film [32, 34].

2.4.2 Oleofobicita

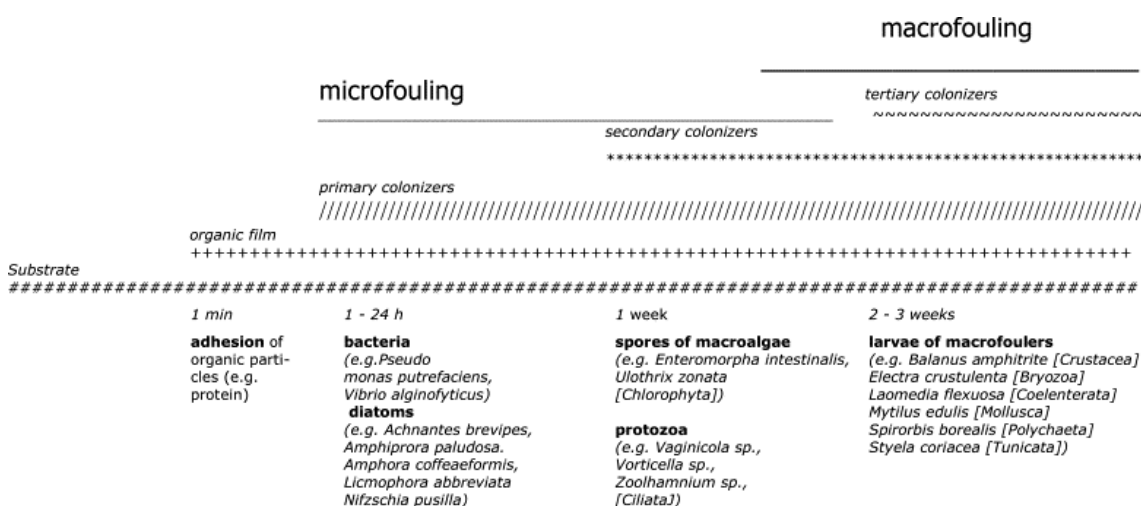
Oleofobicita je obdobnou vlastností jako hydrofobicita, pouze s tím rozdílem, že se jedná o vlastnost odpuzování tuků/olejů (mastnoty). Dosáhnout oleofobního efektu je těžší než dosáhnout efektu hydrofobního, protože oleje jsou ještě náročnější na volnou

povrchovou energii a její nepolárnost. Jedny z nejběžnějších látek, které toto kritérium splňují, jsou perfluorované alkylové řetězce. Typickým příkladem je teflon [35].

2.4.3 Antifouling

Biologické znečištění je hromadění mikroorganismů, rostlin nebo řas na smáčených plochách. Antifoulingová úprava je taková úprava, která zabraňuje růstu biofilmu a usazování mikroorganismů na smáčených plochách dlouhodobě ponořených do vody. K biologickému znečištění může dojít téměř kdekoliv, a proto představuje riziko pro předměty jako jsou potrubní systémy, odsolovací zařízení, podvodní stavby, lodě apod. Speciálně při výrobě lodí je tato vrstva vyžadována, protože snižuje odpor lodí, což výrazně snižuje její spotřebu paliva. V průběhu času dochází na povrchu trupu lodí bez antifoulingové ochrany k hromadění organismů, čímž dochází ke zvýšení hydrodynamického odporu a třecích účinků, což vede ke zvýšení odporu až o 60 %, ke snížení rychlosti až o 10 % a vyšší spotřebě paliva až o 40 %. Vzhledem k tomu, že palivo obvykle tvoří až polovinu nákladů na dopravu, lze předpokládat, že účinné antifoulingové vrstvy mohou ušetřit v lodním průmyslu až 60 miliard \$ ročně. Zároveň má tedy, kvůli značné úspoře paliva, účinná antifoulingová vrstva velký pozitivní dopad na životní prostředí [36–40].

Mořské znečištění (či růst biofilmu) je obvykle popisováno jako čtyři po sobě jdoucí fáze vývoje ekosystémů, viz obr. 7. Nejprve se vytvoří organický film působením van der Waalsových sil, který obsahuje převážně organické částice jako je protein apod. Tato vrstva následně umožňuje ulpívání bakterií a rozsivek, které jsou součástí primární kolonizace. Po krátkém časovém úseku se vytvoří povlak bohatý na živiny, který umožní sekundární kolonizaci sporamai řas a prvoky a během dalšího krátkého časového úseku dochází k terciární kolonizaci pláštěnci a měkkýši [36].



obr. 7: Mořský biofouling [36]

Vzrůstající pozornost institucí na toxicitu používaných látek se dotkla i antifoulingových vrstev. Dříve se používaly biocidní nátěry, které ale byly vysoce toxické, takže byla postupně většina z nich zakázána. V současné době se používají

nátěry se sloučeninami mědi. Nicméně i měď je stále v diskuzi, protože může být pro mořskou faunu a flóru toxická, i když v menší míře. Předmětem výzkumů je v současnosti další alternativa antifoulingového nátěru, který by neobsahoval vysoké obsahy sloučenin mědi [36, 41].

Slibnou alternativou se v posledních několika letech jeví amfifilní (z anglického amphiphilic) vrstvy – vrstvy, které obsahují jak hydrofilní, tak hydrofobní část a většinou jsou inertní. Kvůli těmto vlastnostem jsou dobrými kandidáty na netoxickou antifoulingovou úpravu [42, 43]. Jako příklad lze uvést hybridní anorganicko-organickou vrstvu s HDTMS, kterou se zabývám v experimentální části v kapitole 3.

2.5 Měření smáčivosti a volná povrchová energie

Povrchová energie je energie kvantifikovaná narušením mezimolekulárních sil mezi jednotlivými molekulami materiálu. U stabilních pevných látek musí být povrch pro molekuly energeticky méně výhodný než jádro materiálu, jinak by docházelo k samovolné tvorbě nového povrchu – sublimaci. Na povrchovou energii se lze dívat jako na přebytek energie na povrchu materiálu vůči jeho vnitřku. Stejnou vlastnost mají i kapalně látky, zde se ale hovoří o povrchovém napětí, nikoliv o povrchové energii [44].

Při výpočtech povrchové energie se využívá měření úhlu smáčení kapalin. Existuje několik různých metod a teorií, které využívají různé interakce mezi kapalinami a pevnou látkou v kombinaci s různými matematickými předpoklady, viz kapitola 2.5.2.

V tab. 1 je uvedeno porovnání volné povrchové energie několika běžně používaných plastů. Od polyfenylenoxidu (47 mN/m) až po teflon s volnou povrchovou energií 19 mN/m. Hodnot pod 30 mN/m lze většinou dosáhnout pouze fluorovanými koncovými skupinami na povrchu látky – viz teflon.

tab. 1: Přehled plastů a jejich povrchových energií [45]

Zkratka	Polymer	Povrchová energie [mN/m ²]
	Styren butadiene rubber	48
PPO	Polyphenylene oxide	47
PA6,6	Nylon 6/6	46
PC	Polycarbonate	46
PES	Polyethersulfone	46
PET	Polyethylene terephthalate	42
PMMA	Polymethylmethacrylate	41
PES	Polyester	41
SAN	Styrene acrylonitrile	40
	Polyimide	40
PVC	Polyvinyl chloride	39
PU	Polyurethane	38
PVA	Polyvinyl alcohol	37
PA12	Nylon -12	36
PVCp	Polyvinyl chloride plasticized	35
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene	35
PS	Polystyrene	34
PBT	Polybutylen terephthalate	32
PP	Polypropylene	30
PVF	Polyvinyl fluoride	28
PE	Polyethylene	30
PVDF	Polyvinylidene fluoride	25
	Natural rubber	24
PDMS	Polydimethyl siloxane	23
PTFE	Polytetrafluoroethylene, teflon	19

2.5.1 Teorie měření povrchové energie pomocí úhlů smáčení

2.5.1.1 Youngova rovnice

V roce 1805 přišel Thomas Young s rovnicí (1), která je základem pro vztah mezi povrchovým napětím a úhlem smáčení.

Youngova rovnice říká, že úhel smáčení θ je roven rovnováze mezi třemi výše zmíněnými napětími (obr. 4). Tato rovnice položila základ pro následné nadstavby této teorie.

Změřený úhel θ nemusí vždy odpovídat úhlu v Youngově rovnici. Youngova rovnice je založena na předpokladu, že jde o ideální povrch. Pokud je měřen homogenní hladký povrch (který je aproximací ideálního povrchu), tak pozorovaný úhel odpovídá úhlu z Youngovy rovnice s malou odchylkou. Pokud jde ale o měření na nehomogenním hrubém povrchu, tak pozorovaný úhel neodpovídá úhlu z Youngovy rovnice. To je zapříčiněno vlivem nerovnosti povrchu. Hrubý povrch přispívá ke zvětšení úhlů smáčení [46, 47].

2.5.1.2 Wenzelova rovnice

Problému úhlu smáčení pro hrubé povrchy se věnoval Robert N. Wenzel, který rozšířil Youngovu rovnici tak, aby platila i pro hrubé povrchy. V rovnici (2) vystupuje pozorovaný úhel θ_W , který odpovídá Youngově úhlu násobenému koeficientem hrubosti povrchu r .

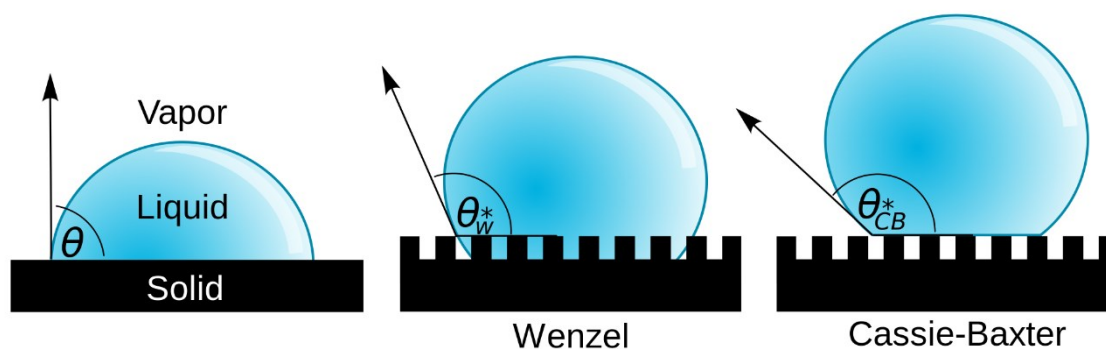
$$\cos \theta_W = r \cos \theta \quad (2)$$

2.5.1.3 Cassieho rovnice

Ale ani Wenzelova metoda není dostatečná, protože staví na předpokladu, že kapalina dokonale smáčí povrch. To vyřešila Cassieho rovnice (3), která započítává i možnost, že se v pórech povrchu vytvoří vzduchové bubliny, které ovlivňují celkový úhel smáčení.

$$\cos \theta_C = r_f f \cos \theta + f - 1 \quad (3)$$

Zde je r_f koeficient hrubosti povrchu, f podíl povrchu smočeného kapalinou (z celého povrchu pod kapalinou) a následně $f - 1$ je příspěvek napětí mezi vzduchem a kapalinou. V případě, že by se $f = 1$, tak by Cassie-Baxterova rovnice přešla do tvaru Wenzelovy rovnice. obr. 8 porovnává Youngův, Wenzelův a Cassieho přístup [46, 48].



obr. 8: Model kapky na různých typech povrchu. Zleva: hladký povrch (Young), Wenzel, Cassie [49]

2.5.2 Volná povrchová energie a její výpočty

2.5.2.1 Fowkesova metoda

Fowkesova metoda využívá úhlu smáčení několika kapalin. Povrchovou energii dělí na část disperzní a nedisperzní. Z Youngovy rovnice (1) vyplývá, že existuje vztah mezi napětím kapaliny σ_l , mezifázovým napětím σ_{sl} , a volnou povrchovou energií σ_s (4):

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos \theta \quad (4)$$

Ve Fowkesově metodě je mezifázové napětí σ_{sl} spočteno na základě napětí kapaliny, napětí povrchu a jejich interakcí mezi sebou, viz rovnice (5). Tyto interakce jsou vyjádřené jako geometrický průměr části disperzní a části nedisperzní. (V následující metodě je tato část definována jako polární, nicméně jde pouze o přeznačení jedné a té samé věci.).

$$\sigma_{sl} = \sigma_l + \sigma_s - 2 \left(\sqrt{\sigma_l^D \sigma_s^D} + \sqrt{\sigma_l^{nD} \sigma_s^{nD}} \right) \quad (5)$$

Volná povrchová energie a její části jsou pomocí této metody počítány ve dvou krocích. V prvním kroku je použita kapalina s čistě disperzní povrchovou energií pro výpočet disperzní části energie. V druhém kroku je použita kapalina s polární složkou pro výpočet druhé složky [50].

2.5.2.2 Metoda OWRK

Owens, Wendt, Rabel a Kaelbleho metoda (někdy nazývána pouze jako Kaelbleho metoda) staví na Fowkesově metodě. Stejně jako u Fowkesovy metody je využito Youngovy rovnice (1), ze které je odvozen vztah pro volnou povrchovou energii (4).

Rozdílem je ale přístup k mezifázovému napětí σ_{sl} . Toto napětí je opět spočteno na základě napětí kapaliny, částí volné povrchové energie a jejich interakce mezi sebou. V teorii OWRK jsou interakce vyjádřeny jako geometrický průměr části disperzní a polární, viz rovnice (6).

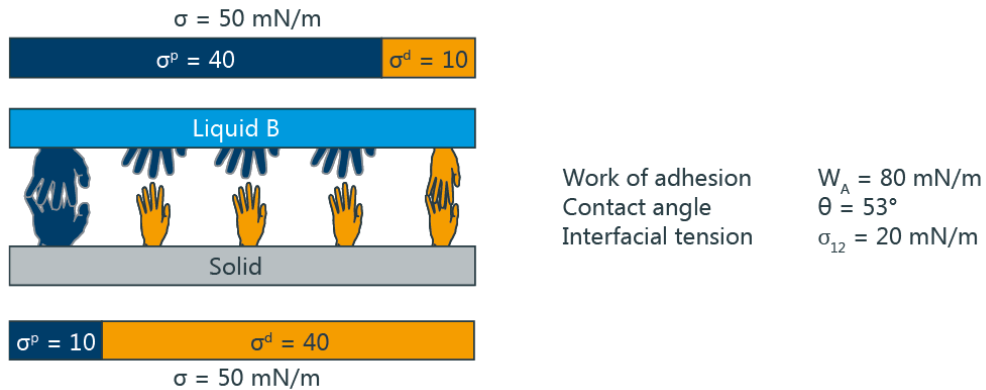
$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^D \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \sigma_l^P} \right) \quad (6)$$

Pro výpočet volné povrchové energie touto metodou jsou potřeba alespoň dvě kapaliny, z toho jedna kapalina musí mít významnou polární složku.

Na obr. 9 je znázorněn případ interakce mezimolekulárních sil mezi polární kapalinou a nepolárním povrchem. Vzájemné interakce jsou znázorněny pomocí podané ruky. Ruce si mohou podat ale pouze stejné složky. Čím více je mezi kapalinou a povrchem shodných rukou, tím menší je povrchové napětí a tím menší je úhel smáčení. Pro výše uvedený modelový případ by úhel smáčení dosáhl hodnoty 53°.

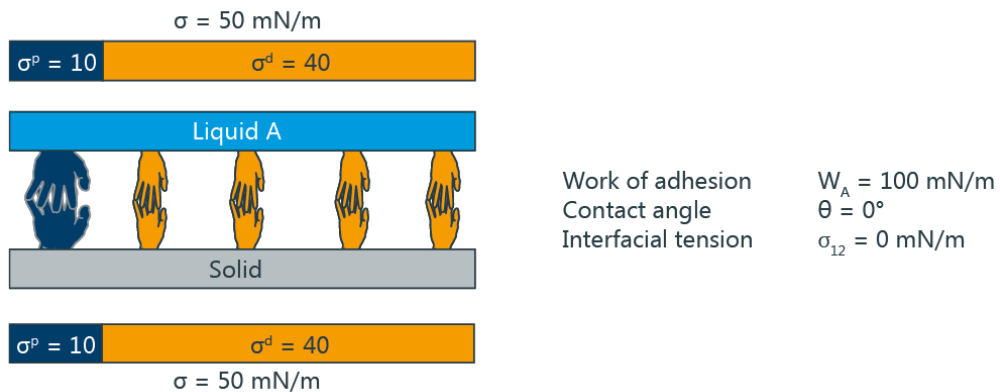
Na obr. 10 je znázorněn případ interakce mezimolekulárních sil mezi nepolární kapalinou a nepolárním povrchem. Znázorněn je ideální (technicky nedosažitelný)

případ, kde si obě části – polární i disperzní – přesně odpovídají. Mezifázové napětí tudíž bude nulové, stejně jako úhel smáčení – kapalina dokonale smáčí povrch [51].



obr. 9: Schematické znázornění dvousložkového modelu 1 [52]

Work of adhesion – adhezní práce; contact angle – úhel smáčení; interfacial tension – mezifázové napětí; solid – pevná látka; liquid – kapalina



obr. 10: Schematické znázornění dvousložkového modelu 2 [52]

Work of adhesion – adhezní práce; contact angle – úhel smáčení; interfacial tension – mezifázové napětí; solid – pevná látka; liquid – kapalina

2.5.2.3 Wuova metoda

Wuova metoda staví stejně jako metoda OWRK na Fowkesově metodě a volnou povrchovou energii počítá ze dvou různých kapalin.

Rozdíl oproti metodě OWRK spočívá v matematickém přístupu výpočtu interakcí mezi jednotlivými složkami povrchu a kapaliny. Wuova metoda nevyužívá geometrického průměru, nýbrž harmonického. Vzorec pro výpočet interakce mezi fázemi je následující [53, 54]:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 4 \left(\frac{\sigma_l^D \cdot \sigma_s^D}{\sigma_s^D + \sigma_l^D} + \frac{\sigma_l^P \cdot \sigma_s^P}{\sigma_l^P + \sigma_s^P} \right) \quad (7)$$

2.5.2.4 Acidobazická metoda

Metoda vycházející z Youngovy rovnice, která interakce mezi povrchem a kapalinou rozděluje na 3 části – disperzní σ^D , kyselou σ^+ a zásaditou σ^- . Podle Lewisovy teorie kyselin a zásad vzniknou polární interakce, když na sebe narazí částice akceptující volný elektronový pár s částicí, která je naopak donorem volného elektronového páru. Na základě této teorie je ve vzorci (8) použit geometrický průměr z k sobě opačných částí.

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^D \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^- \sigma_l^+} + \sqrt{\sigma_s^+ \sigma_l^-} \right) \quad (8)$$

Pro určení volné povrchové metody acidobazickou teorií je potřeba alespoň tři kapalin. Z toho jedna s čistě disperzní složkou povrchového napětí a dvě se známými kyselými a zásaditými složkami [55].

Ze všech uvedených metod nelze jednoznačně určit nejlepší metodu. Všechny metody mají své výhody i nevýhody, jak bylo již zkoumáno v několika pracích [26, 56, 57]. Pro můj případ se jeví jako nejvhodnější metoda OWRK, která bude dále používána.

3 Experimentální část

3.1 Definované parametry

V experimentu je využíváno několik definovaných parametrů, které kvantifikují výchozí soly a připravované vrstvy. Patří mezi ně K – molární poměr vody vůči součtu obsahu všech alkokoxysilanů, X – molární poměr hydrofobní složky (alkylalkoxysilanů s hydrofobním řetězcem) vůči součtu obsahu všech alkokoxysilanů, Y – molární podíl alkokymethakrylsilanů vůči součtu obsahů všech alkokoxysilanů a RTS – univerzální zápis pro molární součet všech alkylalkoxysilanů s hydrofobním uhlovodíkovým řetězcem.

Definované molární poměry

- K $[H_2O] / ([TEOS] + [TMSPM] + [RTS])$
- X $[RTS] / ([TEOS] + [TMSPM] + [RTS])$
- Y $[TMSPM] / ([TEOS] + [TMSPM] + [RTS])$
- [RTS] $[RTS] = [OTES] + [DDTES] + [HDTMS]$

3.2 Příprava podložních skel

Jako první věc v praktické části bylo třeba připravit podložní skla, na které se připravované vrstvy nanášely. Skla byla důkladně vyčištěna, aby se odstranila veškerá mastnota a nečistoty z povrchu skel a nanášená vrstva dobře přilnula k jejich povrchu. Samotné čištění probíhalo v deseti krocích:

1. 1x oplach v technickém acetonu
2. 1x oplach v acetonu p. a.
3. 2x oplach v destilované vodě
4. 10 min ve zředěné kyselině dusičné 1:1 při 70–80 °C
5. 2x oplach v destilované vodě
6. 2 minuty v destilované vodě v ultrazvuku
7. 1x oplach v destilované vodě
8. 1x oplach v izopropylalkoholu (IPA) p. a.
9. 3 minuty v IPA p. a.
10. Uložení do kádinky s IPA p. a.

Oplach v acetonu odstraní hrubé nečistoty a mastnotu. Následný oplach v destilované vodě odstraní zbytky acetonu a připraví skla na oplach v kyselině dusičné, která odstraní zbytkové iontové nečistoty. Pročištění v destilované vodě odstraní zbytky kyseliny dusičné. Oplach v IPA je konečným krokem čištění. Připravená skla pro budoucí nanášení byla uložena do kádinky s IPA. Před samotným nanášením vrstev byla skla po vyndání ještě dočištěna v parách IPA a ihned po tomto dočištění byly nanášeny vrstvy z připravených solů.

3.3 Základní postup přípravy solu AE10

V tab. 2 je obsažen přehled potřebných chemikálií. Výpočet potřebného množství je proveden na přípravu 100 ml základního solu. Pro výpočet jsou použity hodnoty pro izopropylalkohol (IPA, 0,03 % H₂O) a dibenzoylperoxid (BPO) stabilizovaný vodou (75 hmot. % BPO + 25 hmot. % H₂O). Samotný výpočet potřebného množství jednotlivých chemikálií je uveden v příloze E4.

tab. 2: Druh a potřebné množství chemikálií na přípravu cca 100 ml solu AE10

Chemikálie	Zkratka	Dodavatel	Množství
Izopropylalkohol (0,03 % H ₂ O)	IPA	Lach:ner	93,4 ml
Tetraethylorthosilikát (≥99%)	TEOS	Sigma Aldrich	0,8 ml
3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát ≥ 98%	TMSPM	Sigma Aldrich	3,4 ml
Hexadecyltrimethoxysilan Technical ≥ 85% (GC)	HDTMS	Sigma Aldrich	1,6 ml
Benzoylperoxid (Luperox, 75%)	BPO	Sigma Aldrich	0,1 g
Kyselina chlorovodíková c = 2 mol/dm ³ připravena z HCl 35% p. a.	HCl	Lach:ner	0,4 ml
Demineralizovaná voda	H ₂ O		0,4 ml

3.3.1 Specifický postup přípravy AE10 (výchozí postup AE10a)

1. Do aparatury nadávkovat cca 60 % celkového množství IPA a po proplachu argonem přidat TEOS, TMSPM a HDTMS.
2. Do aparatury přidat BPO a míchat cca 30 minut do rozpuštění BPO.
3. Do Erlenmeyerovy baňky připravit roztok zbývajících množství IPA s HCl ve vodě (c = 2 mol/dm³) a zbývajících vodou podle výpočtu.
4. Po rozpuštění BPO (ad 2) vlít během cca 30 vteřin celý obsah Erlenmeyerovy baňky a míchat 30 minut za laboratorní teploty.
5. Obsah vařit 35 minut pod zpětným chladičem a potom ochladit.

3.3.2 Modifikované postupy

Původní postup přípravy byl v různých krocích modifikován a následně byla po přípravě solů a jejich nanesení na podložní skla vyhodnocena úspěšnost modifikace postupu. Celkem bylo připraveno pět solů včetně původního postupu. Tyto soly byly označeny AE10a až AE10e. Konkrétní úpravy postupu zde nejsou uvedeny z důvodu možné žádosti o následnou patentovou ochranu.

3.3.3 Syntéza a nanášení vrstev AE10

V laboratoři bylo postupně připraveno podle modifikovaných postupů 5 různých solů AE10a až AE10e, které se po jejich dokončení nechaly stárnout 3-7 dní v lednici. Po tom, co soly dostatečně vyzrály, bylo nanášeno 12 sklíček od každého z nich. Z těchto 12 sklíček byla polovina ponechána v peci dopolymerovat při 85 °C a druhá polovina při 150 °C. Tímto způsobem bylo připraveno celkem 60 sklíček. Šest sklíček tedy bylo připraveno pro každý z deseti unikátních postupů (v úvahu je brána i jiná teplota dopolymerace). Dvě z každých šesti sklíček byla použita pro měření úhlu smáčení, jedno pro analýzu na AFM (mikroskop atomárních sil), jedno na měření mechanické odolnosti a dvě náhradní. Náhradní sklíčka byla připravena z důvodu velké náchylnosti nanášení vrstvy na okolní podmínky a jako zásobní.

Na základě průběžných výsledků (viz kapitola 4.1) byl postup AE10c byl vybrán jako nejlepší pro následnou optimalizaci složení dalších připravovaných vrstev.

3.4 Měření úhlu smáčení

3.4.1 Přístroj pro měření úhlu smáčení

Měření úhlu smáčení probíhalo v turnovské firmě SurfaceTreat na přístroji Krüss: Drop Shape Analyzer – DSA30. Použitá metoda (interní software ověřený nezávislým výpočtem) pro výpočet volné povrchové energie je statická metoda OWRK popsána v kapitole 2.5.2.2. Použitá technika měření je měření úhlu smáčení na malé přesně definované kapce umístěné na povrchu měřeného vzorku. Použita byla kapka o definovaném objemu 3 μ l. Jak plyne z principu metody OWRK, pro měření bylo nutno použít dvě různé kapaliny. Z toho jedna polární – použita deionizovaná voda připravená na Technické univerzitě v Liberci a jedna nepolární – použit diiodmethan (SigmaAldrich). Na obr. 11 je zobrazen použitý přístroj.



obr. 11: Drop Shape Analyzer – DSA30 [58]

3.4.2 Měření vrstev AE10

Pro analýzu volné povrchové energie byl použit program od firmy Krüss dodávaný přímo s přístrojem Drop Shape Analyzer – DSA30, na kterém bylo měření provedeno. Na první podložní sklo s analyzovanou vrstvou bylo nanášeno celkem 10 kapek deionizované vody. Pro každou kapku byl změřen její úhel smáčení. Programem byl automaticky v průběhu měření spočítán průměr i s jeho směrodatnou odchylkou, viz tab. 3. Následně bylo na druhé podložní sklo se shodnou vrstvou nanášeno postupně celkem 10 kapek diiodmethanu. Opět byl změřen úhel smáčení. Tímto způsobem byly změřeny všechny připravené vrstvy ze série AE10.

Po dokončení měření program dle teorie OWRK, viz kapitola 2.5.2.2, spočítal jak volnou povrchovou energii, tak i její polární a disperzní část, viz tab. 4. Výpočty byly separátně ověřeny podle vzorců z teorie OWRK a byla potvrzena jejich shodnost.

3.5 Série AF

Po vyhodnocení nejlepšího postupu syntézy solů pro přípravu nanovrstev experiment přešel do druhé části. Tou bylo zjištění vlivu různých koncových hydrofobních skupin přidaných do anorganicko-organické sítě na celkovou hydrofobicitu vrstvy. Cílem bylo prozkoumat a zjistit vlastnosti 3 koncových skupin:

- Oktyl
- Dodecyl
- Hexadecyl

Tyto tři koncové skupiny byly zabudovány do anorganicko-organické sítě o 4 různých molárních poměrech X: 0,18; 0,23; 0,28 a 0,33 (viz kapitola 3.1).

Dle modifikovaného postupu, viz tab. 2, bylo dopočítáno přesné množství chemikálií pro přípravu 13 různých solů. Čtyři soly o definovaných molárních poměrech X pro každou koncovou skupinu a jeden referenční sol bez přidané hydrofobní složky.

Po jejich přípravě byly soly stejně jako v kapitole 3.3.3 ponechány několik dní odstát a následně byly nanášeny na vyčištěná podložní skla. Po nanášení vrstev byla podložní skla opět proměřena na úhly smáčení vody a diiodmethanu. Naměřená data jsou uvedena v tab. 5 až tab. 10.

3.6 Série AF-2

Po proměření všech 12 vrstev došlo k vyhodnocení tří nejlepších vrstev (viz kapitola 4). Jako nejlepší vrstvy byly vyhodnoceny AF8, AF9 a AF12. Příprava těchto vrstev byla zopakována, aby se ověřila reprodukovatelnost přípravy těchto vybraných vrstev. Veškerý postup pro přípravu solů, nanášení vrstvy a proměření vrstev kopíroval postup ze série AF. Tato naměřená data jsou obsažena v tab. 11.

3.7 AF-2 na textiliích

Textilie byly dodány z firmy Inotex Dvůr Králové nad Labem. Jednalo se o textilie AMANDA (100% PES), CARLTON (100% bavlna) a TAURUS (směsná textilie 50/50 BA/PES).

Pro povrchovou hydrofobní úpravu textilií byly použity experimentální soly ze série AF-2. Textilie byly 2x odmaštěny v IPA po dobu 10 minut a přebytečný IPA byl odsát filtračním papírem. Následně byly textilie namočeny do příslušného hydrofobního solu naředěného v poměru 1:2 čistým IPA ve fotografické misce po dobu 1 min. Dále byly vzorky vyndány ze solu a ponechány 30 s odkapat. Potom byly otočeny o 180° a zavěšeny na odmaštěný provázek. Vzorky nebyly po namočení nijak mačkány nebo ždímány.

Po doschnutí zavěšených vzorků 30 minut v laboratorní atmosféře byla polymerace hydrofobní vrstvy dokončena tepelným zpracováním v sušárně při 150 °C po dobu 2 hodin (CARLTON) nebo při 85 °C po dobu 3 hodin (AMANDA a TAURUS).

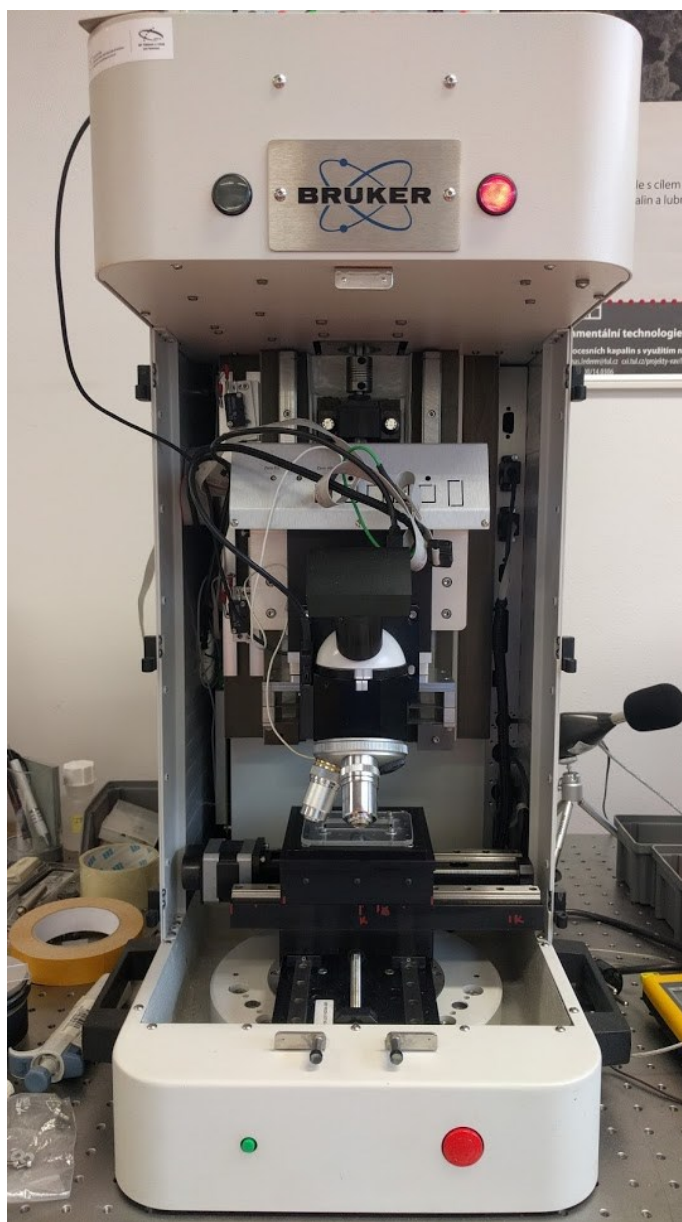
3.8 Měření na AFM

Připravené vrstvy byly proměřeny na mikroskopu atomárních sil. Použitým přístrojem byl NanoWizard III, na kterém se vyfotily snímky připravených vrstev. Měření bylo hloubkový profil na čtvercové ploše o hraně 5–25 μm. Operátorem přístroje byl Ing. P. Kejzlar Ph. D.

3.9 Testy mechanických vlastností

Připravené vrstvy byly proměřeny také na mechanické vlastnosti. Problémem byly pružnost a měkkost připravených vrstev, které značně ovlivnily výběr metody pro měření mechanických vlastností. Jako vhodná metoda měření mechanických vlastností byla zvolena metoda otěruvzdornosti.

Podložní sklíčka s nanesenou vrstvou byla umístěna do přístroje CETR UMI Multi-Specimen Test System pro měření otěruvzdornosti, viz obr. 12. Bylo použito nejnižší možné zatížení, které přístroj umožňoval, tj. 2 N. Přístroj během měření vykonával vratný pohyb. Délka dráhy byla zvolena 10 mm, jeden cyklus zahrnoval 2x přejetí po definované dráze, tj. kulička se pohybovala po povrchu sklíčka s vrstvou tam a zpět. Rychlost pohybu tělesa (kulička z keramického materiálu Si_3N_4) po povrchu vrstvy byla nastavena na hodnotu 2 mm/s a počet opakovaných cyklů byl 40. Třecí těleso bylo pevně uchyceno do držáku přístroje tak, aby nemohlo dojít k jeho protočení. Měřený odpor materiálu během experimentu otěruvzdornosti odpovídal kluznému tření, nikoliv valivému. Vyhodnocován byl průběh součinitele tření v časovém rozsahu 400 vteřin. Operátorem přístroje byla Ing. T. Bakalová Ph.D.



obr. 12: Přístroj CETR UMI Multi-Specimen Test System

3.10 Antifoulingové testy

K testům byly použity patogenní bakteriální kmeny, které byly zakoupeny z České sbírky mikroorganismů Masarykovy univerzity v Brně.

1. *Escherichia coli* (*E.C.*) – CCM 2024 (ATCC 9637), jedná se o gramnegativní tyčinkovitou bakterii.
2. *Staphylococcus aureus* (*S.A.*) – CCM 2260 (ATCC 1260), jedná se o grampozitivní kokovitou bakterii.

Použité chemikálie:

1. Columbia agar (krevní agar) od firmy BIO RAD s.r.o.
2. Živné médium – Brain Heart Infusion (BHI) od firmy OXOID CZ
3. Fosfátový pufr (pH 7,2) – smícháno 3 ml a. + 7 ml b.
 - a. 0,1 M KH_2PO_4 (13,61 g v 1000 ml destilované vody)
 - b. 0,1 M $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (17,8 g v 1000 ml destilované vody)
4. Fyziologický roztok
 - a. 8,5 g NaCl v 1000 ml destilované vody

Testované bakteriální kmeny byly nejprve oživeny. K tomuto oživení byl použit krevní agar, na který se bakteriální kmeny rozočkovaly tak, aby bylo možné použít jednotlivé bakteriální kolonie (kultivace probíhala v termostatu 24 hodin při 37 °C).

Bylo připraveno živné médium (BHI) pro kultivaci biofilmu. Dále bylo naváženo 26 g/l BHI média, které bylo po rozpuštění vysterilizováno 15 min při 120 °C. Do 50 ml BHI bylo přidáno 5 kolonií testovaného bakteriálního kmene z krevního agaru. Po zvortexování BHI s bakteriálními koloniemi probíhala kultivace 24 hodin při 37 °C. A následně po uplynutí kultivační doby se BHI s bakteriemi přelil do skleněného boxu, do kterého se následně vložily testované vzorky (skla s nanesenými vrstvami + neupravené standardy) a následně se roztok s koloniemi nechal inkubovat 72 hodin při 37 °C.

3.10.1 Testy planktonických buněk

Test planktonických buněk biofilmu se provádí proto, aby se určilo množství bakteriálních buněk, které nejsou v biofilmové matici na testovaném substrátu pevně uchyceny, ale na tvorbě biofilmu se aktivně podílejí.

Po 72hodinové inkubaci byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou a spláchnuty 10 ml fyziologického roztoku. Z těchto 10 ml fyziologického roztoku byl po zvortexování odebrán 1 ml a vyočkován na misku s příslušným agarem (krevní agar). Zpracování proběhlo v tripletech. Takto připravené vzorky byly ponechány kultivovat v termostatu 24 hodin při 37 °C. Druhý den se spočítal počet bakteriálních kolonií (výsledek byl průměrován).

3.10.2 Stěry

Ze stejných vzorků byla setřena plocha (2 x 2) cm sterilním tamponem namočeným ve fosfátovém pufru pH 7,2. Zalomený tampon byl vložen do sterilního kontejnerku s 10 ml fyziologického roztoku. Po zvortexování byl vyočkován 1 ml na misku s agarem. Zpracování proběhlo v tripletech. Takto připravené vzorky byly ponechány kultivovat 24 hodin při 37 °C. Druhý den se spočítal počet bakteriálních kolonií (výsledek byl průměrován). Metoda stěrů je modifikací normy ČSN ISO 17604.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Vyhodnocení optimalizace

V tab. 3 je obsaženo porovnání výsledných úhlů smáčení pro vrstvy připravené dle původního a modifikovaných postupů. V tabulce níže je názorně vidět výrazné zlepšení u přípravy vzorku AE10c. Vrstvy polymerované při 150 °C vykazují až 20° zlepšení úhlu smáčení vody oproti původnímu postupu AE10a. Na druhou stranu opakování postupu AE10c2 nedosáhlo takové hodnoty jako postup AE10c. I přes nižší úhel smáčení, než u vrstvy AE10c je to stále nejlepší dosažený výsledek ze všech modifikací.

tab. 3: Porovnání úhlů smáčení vrstev ze série AE

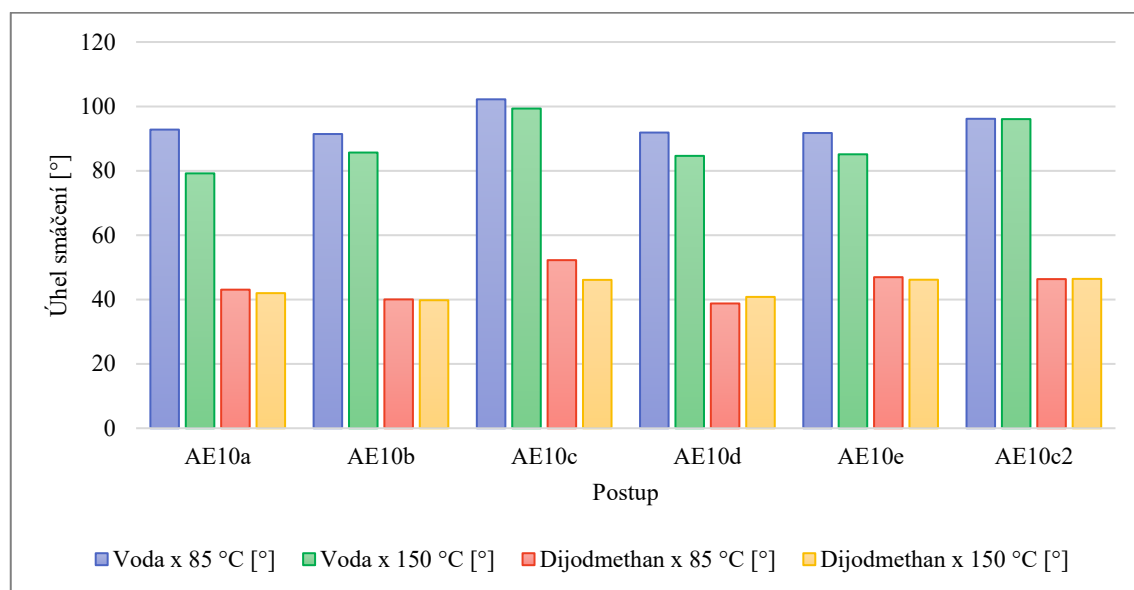
Vzorek	Teplota zpracování	Voda		Dijodmethan	
	[°C]	x [°]	sx [°]	x [°]	sx [°]
AE10a	85	92,8	1,0	43,1	0,9
AE10b	85	91,4	0,6	40,0	0,8
AE10c	85	102,2	0,9	52,2	1,8
AE10d	85	91,9	0,9	38,8	0,6
AE10e	85	91,7	5,0	46,9	3,0
AE10c2	85	96,1	3,8	46,3	3,9
AE10a	150	79,2	0,8	42,0	1,2
AE10b	150	85,7	0,4	39,8	1,3
AE10c	150	99,3	1,4	46,1	1,8
AE10d	150	84,6	0,6	40,8	2,2
AE10e	150	85,1	2,7	46,1	1,0
AE10c2	150	96,0	1,3	46,4	1,4

Pozn.: sx je směrodatná odchylka příslušného měření (pro n = 10)

Graf 1 znázorňuje rozdíl v hydrofobních vlastnostech vrstev připravených dle různého postupu. Vrstva AE10c vyšla nejlépe jak pro již zmiňovanou polymeraci při 150 °C, tak i pro polymeraci při 85 °C. Zároveň je v grafu vidět i velký skok u dijodmethanu, který poukazuje na výbornou nepolárnost připravené vrstvy.

V tab. 4 je uveden přehled vypočítané volné povrchové energie jednotlivých vrstev ze série AE10. Zároveň udává i přehled jednotlivých složek volné povrchové energie. Nejnižší volnou povrchovou energii má vrstva AE10c. To samozřejmě odpovídá tomu, že vrstva AE10c má největší úhel smáčení vody. Důležitým ukazatelem je zde také polární část volné povrchové energie. U vrstvy AE10c je v podstatě rovna nule. To znamená, že koncové skupiny, které jsou na povrchu, jsou čistě nepolární. To napovídá

tomu, že na povrchu jsou pouze hydrofobní hexadecylové skupiny. Veškerá naměřená data ze série AE10 včetně odchylek jsou uvedena v příloze E1.



Graf 1: Porovnání úhlů smáčení na vzorcích z různých postupů přípravy série AE10

tab. 4: Porovnání volné povrchové energie série AE10

Vzorek	Teplota zprac. [°C]	VPE		DČ		PČ	
		x [mN/m]	sx [mN/m]	x [mN/m]	sx [mN/m]	x [mN/m]	sx [mN/m]
AE10a	85	38,7	0,6	38,0	0,5	0,7	0,2
AE10b	85	40,3	0,5	39,6	0,4	0,7	0,1
AE10c	85	33,1	1,1	33,0	1,0	0,1	0,1
AE10d	85	40,8	0,4	40,2	0,3	0,6	0,1
AE10e	85	37,0	2,6	35,9	1,6	1,1	0,9
AE10c2	85	36,7	2,6	36,3	2,1	0,4	0,4
AE10a	150	42,6	1,0	38,6	0,6	4,0	0,3
AE10b	150	41,6	0,8	39,7	0,7	1,9	0,1
AE10c	150	36,5	1,1	36,4	1,0	0,1	0,1
AE10d	150	41,4	1,4	39,2	1,1	2,2	0,2
AE10e	150	38,9	1,3	36,4	0,6	2,5	0,8
AE10c2	150	36,7	0,9	36,3	0,7	0,4	0,2

4.2 Analýza vrstev série AF

V tab. 5 až tab. 10 je uveden výběr z naměřených dat úhlů smáčení, respektive vypočítaných hodnot částí volné povrchové energie pro testované vrstvy s různými koncovými skupinami v závislosti na různých objemových poměrech vůči celkovému objemu vrstvy. Obj. SiO_x odpovídá relativnímu objemu křemičité 3D sítě, obj. MC relativnímu objemu polymethylmethakrylátové 3D sítě, hydrofob. obj. relativnímu objemu koncových hydrofobních skupin (oktyl, dodecyl nebo hexadecyl), sDČ směrodatné odchylce hodnoty disperzní části energie a sPČ směrodatné odchylce hodnoty polární části energie. Podrobná data včetně všech odchylek z měření série AF se nacházejí v příloze E2.

tab. 5: Data pro oktylové koncové skupiny při 85 °C

	AF00 85 °C	AF01 85 °C	AF02 85 °C	AF03 85 °C	AF04 85 °C
Úhel H₂O [°]	75,1	85,4	83,6	84,1	88,2
Úhel CH₂I₂ [°]	50,3	51,3	54,3	54,2	51,4
VPE [mN/m]	40,8	37,5	35,7	35,6	35,7
DČ [mN/m]	34,1	33,6	31,8	31,9	33,5
sDČ [mN/m]	0,7	1,0	0,6	0,6	0,9
PČ [mN/m]	6,7	4,0	3,9	3,7	2,2
sPČ [mN/m]	0,5	0,5	0,4	0,2	0,2
Obj. SiO_x [%]	36,6	30,5	29,1	27,7	26,5
Obj. MC [%]	63,4	53,5	51,4	49,3	47,2
Hydrofob. obj. [%]	0	16,0	19,5	23,0	26,2
X	0	0,18	0,23	0,28	0,33
Hydrofob. složka	Žádná	-C ₈	-C ₈	-C ₈	-C ₈

tab. 6: Data pro oktylové koncové skupiny při 150 °C

	AF00 150 °C	AF01 150 °C	AF02 150 °C	AF03 150 °C	AF04 150 °C
Úhel H ₂ O [°]	75,6	77,9	80,4	82,3	82,4
Úhel CH ₂ I ₂ [°]	48,5	48,6	49,1	49,0	50,2
VPE [mN/m]	41,3	40,3	39,2	38,5	38,0
DČ [mN/m]	35,1	35,1	34,8	34,8	34,1
sDČ [mN/m]	0,5	0,5	0,6	0,3	0,6
PČ [mN/m]	6,2	5,3	4,4	3,7	3,8
sPČ [mN/m]	0,2	0,3	0,6	0,5	0,4
Obj. SiO _x [%]	36,6	30,5	29,1	27,7	26,5
Obj. MC [%]	63,4	53,5	51,4	49,3	47,2
Hydrofob. obj. [%]	0	16,0	19,5	23,0	26,2
X	0	0,18	0,23	0,28	0,33
Hydrofob. složka	Žádná	-C ₈	-C ₈	-C ₈	-C ₈

tab. 7: Data pro dodecylové koncové skupiny při 85 °C

	AF00 85 °C	AF05 85 °C	AF06 85 °C	AF07 85 °C	AF08 85 °C
Úhel H ₂ O [°]	75,1	90,4	91,3	90,4	92,2
Úhel CH ₂ I ₂ [°]	50,3	49,4	49,1	49,0	49,7
VPE [mN/m]	40,8	36,1	36,1	36,3	35,6
DČ [mN/m]	34,1	34,6	34,8	34,8	34,4
sDČ [mN/m]	0,7	0,7	0,5	0,8	0,3
PČ [mN/m]	6,7	1,5	1,3	1,5	1,1
sPČ [mN/m]	0,5	0,1	0,2	0,2	0,1
Obj. SiO _x [%]	36,6	28,3	26,6	25,0	23,6
Obj. MC [%]	63,4	49,8	46,8	44,5	42,1
Hydrofob. obj. [%]	0	21,9	26,6	30,5	34,3
X	0	0,18	0,23	0,28	0,33
Hydrofob. složka	Žádná	-C ₁₂	-C ₁₂	-C ₁₂	-C ₁₂

tab. 8: Data pro dodecylové koncové skupiny při 150 °C

	AF00 150 °C	AF05 150 °C	AF06 150 °C	AF07 150 °C	AF08 150 °C
Úhel H ₂ O [°]	75,6	82,2	86,8	91,7	91,4
Úhel CH ₂ I ₂ [°]	48,5	48,7	49,5	49,3	50,4
VPE [mN/m]	41,3	38,7	36,9	35,8	35,4
DČ [mN/m]	35,1	35,0	34,6	34,6	34,0
sDČ [mN/m]	0,5	0,3	0,4	0,7	0,5
PČ [mN/m]	6,2	3,7	2,4	1,2	1,4
sPČ [mN/m]	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2
Obj. SiO _x [%]	36,6	28,3	26,6	25,0	23,6
Obj. MC [%]	63,4	49,8	46,8	44,5	42,1
Hydrofob. obj. [%]	0	21,9	26,6	30,5	34,3
X	0	0,18	0,23	0,28	0,33
Hydrofob. složka	Žádná	-C ₁₂	-C ₁₂	-C ₁₂	-C ₁₂

tab. 9: Data pro hexadecylové koncové skupiny při 85 °C

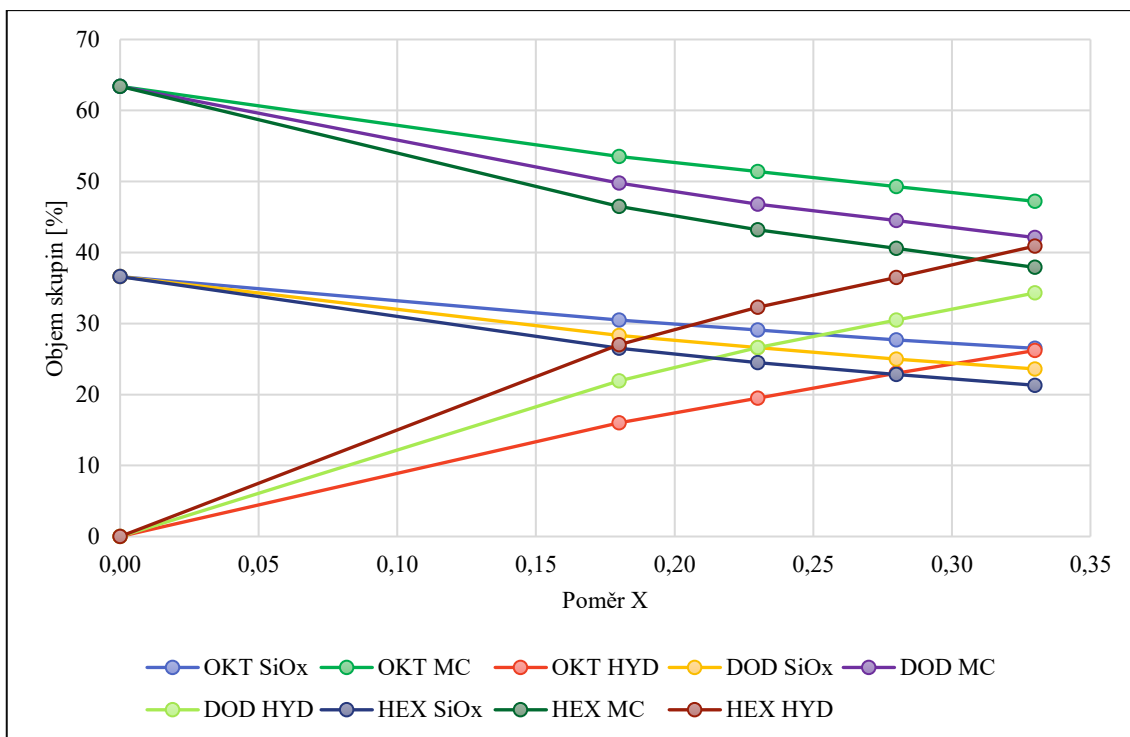
	AF00 85 °C	AF09 85 °C	AF10 85 °C	AF11 85 °C	AF12 85 °C
Úhel H ₂ O [°]	75,1	91,3	94,3	94,1	99,2
Úhel CH ₂ I ₂ [°]	50,3	47,1	52,0	52,2	46,5
VPE [mN/m]	40,8	37,1	34,0	34,0	36,3
DČ [mN/m]	34,1	35,9	33,1	33,1	36,2
sDČ [mN/m]	0,7	0,8	0,6	1,2	0,9
PČ [mN/m]	6,7	1,1	0,9	1,0	0,1
sPČ [mN/m]	0,5	0,2	0,1	0,2	0,1
Obj. SiO _x [%]	36,6	26,5	24,5	22,8	21,3
Obj. MC [%]	63,4	46,5	43,2	40,6	37,9
Hydrofob. obj. [%]	0	27	32,3	36,5	40,9
X	0	0,18	0,23	0,28	0,33
Hydrofob. složka	Žádná	-C ₁₆	-C ₁₆	-C ₁₆	-C ₁₆

tab. 10: Data pro hexadecylové koncové skupiny při 150 °C

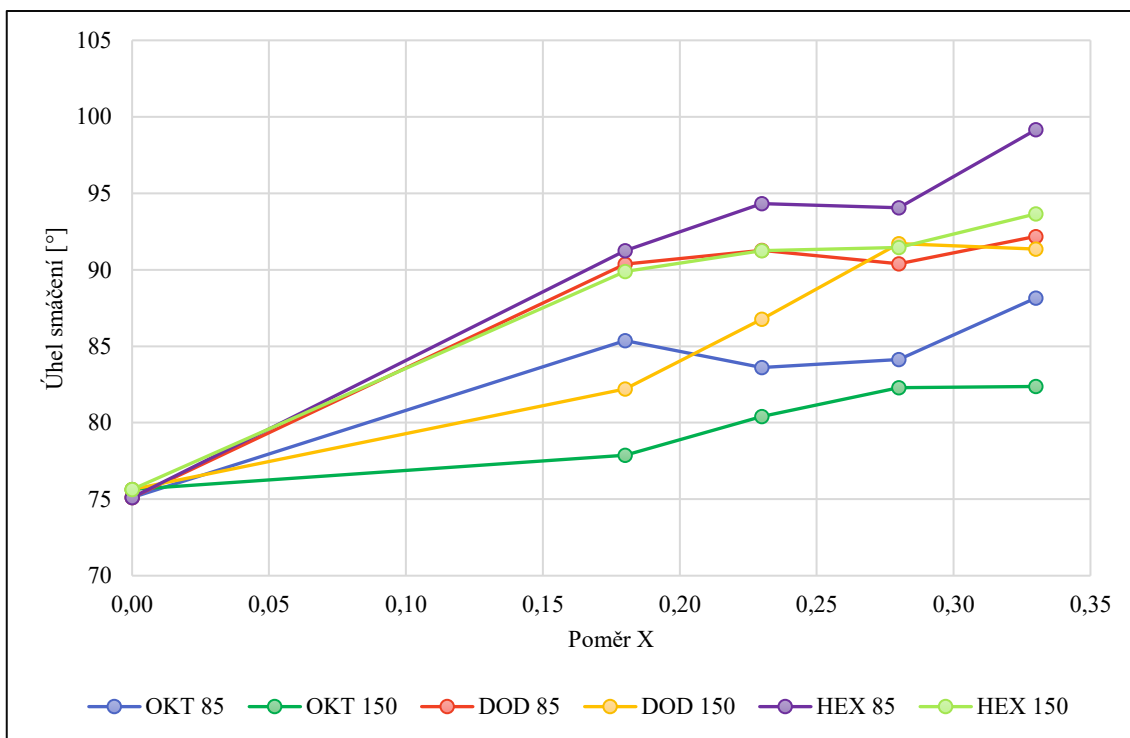
	AF00 150 °C	AF09 150 °C	AF10 150 °C	AF11 150 °C	AF12 150 °C
Úhel H₂O [°]	75,6	89,9	91,2	91,5	93,7
Úhel CH₂I₂ [°]	48,5	47,4	47,6	46,8	48,0
VPE [mN/m]	41,3	37,2	36,8	37,2	36,2
DČ [mN/m]	35,1	35,7	35,6	36,1	35,4
sDČ [mN/m]	0,5	0,4	0,5	0,5	1,1
PČ [mN/m]	6,2	1,4	1,2	1,1	0,8
sPČ [mN/m]	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2
Obj. SiO_x [%]	36,6	26,5	24,5	22,8	21,3
Obj. MC [%]	63,4	46,5	43,2	40,6	37,9
Hydrofob. obj. [%]	0	27	32,3	36,5	40,9
X	0	0,18	0,23	0,28	0,33
Hydrofob. složka	Žádná	-C ₁₆	-C ₁₆	-C ₁₆	-C ₁₆

Graf 2 zobrazuje porovnání celkového objemového podílu jednotlivých složek výsledné vrstvy. Z grafu plyne, že postupným zvyšováním molárního poměru X (viz kapitola 3.1) se celkový objem hydrofobních skupin ve výsledné hmotě vrstvy změnil až o 25 %, konkrétně od 16 % u nejnižší koncentrace oktylových koncových skupin až po skoro 41 % u nejvyšší koncentrace hexadecylových koncových skupin.

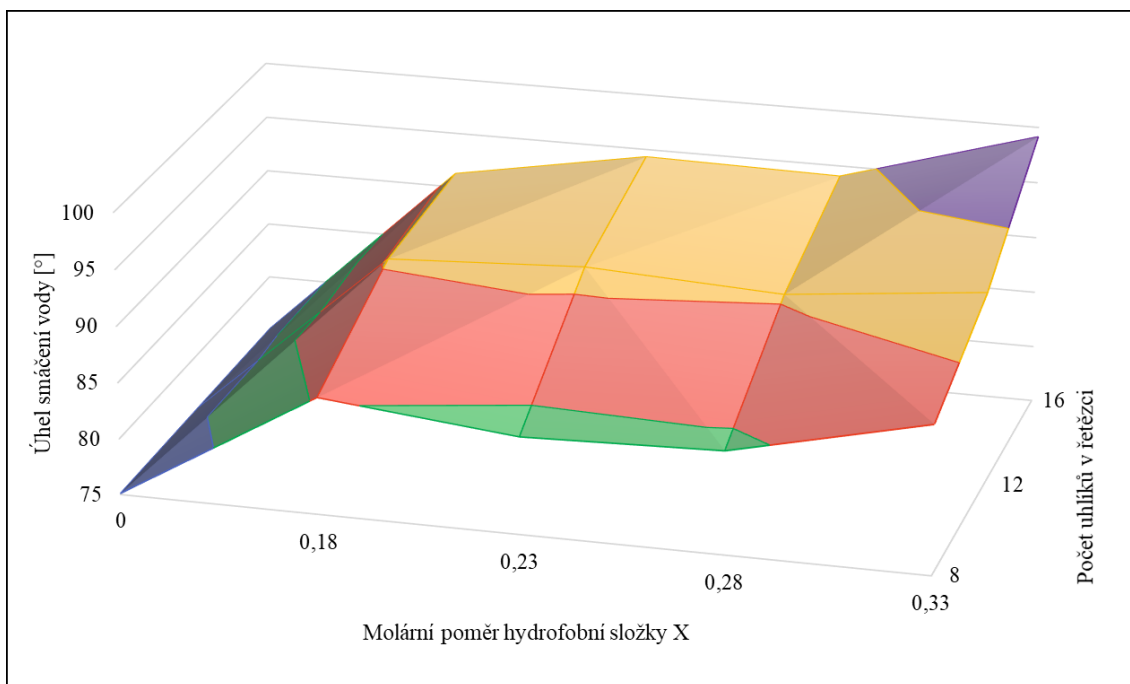
Z experimentu vyplynulo, že v závislosti na typu hydrofobní koncové skupiny vycházejí výrazně lépe dodecylové a hexadecylové koncové skupiny oproti oktylovým skupinám, což potvrzuje literární údaje, které přiřazují dobré hydrofobní vlastnosti uhlíkatým řetězcům, které mají víc jak 8 uhlíků. Graf 3 dále poukazuje na závislost úhlu smáčení na koncentraci hydrofobní složky. Ve všech třech případech hydrofobicita koncových skupin rostla s procentuálním objemem hydrofobní složky. Graf 4 kombinuje závislosti úhlu smáčení vody jak na koncentraci, tak na typu hydrofobní složky pro vrstvy dopolymerované při 85 °C. Je vidět jasná dvojitá lineární závislost. Graf 5 znázorňuje stejnou závislost pro vrstvy dopolymerované při 150 °C.



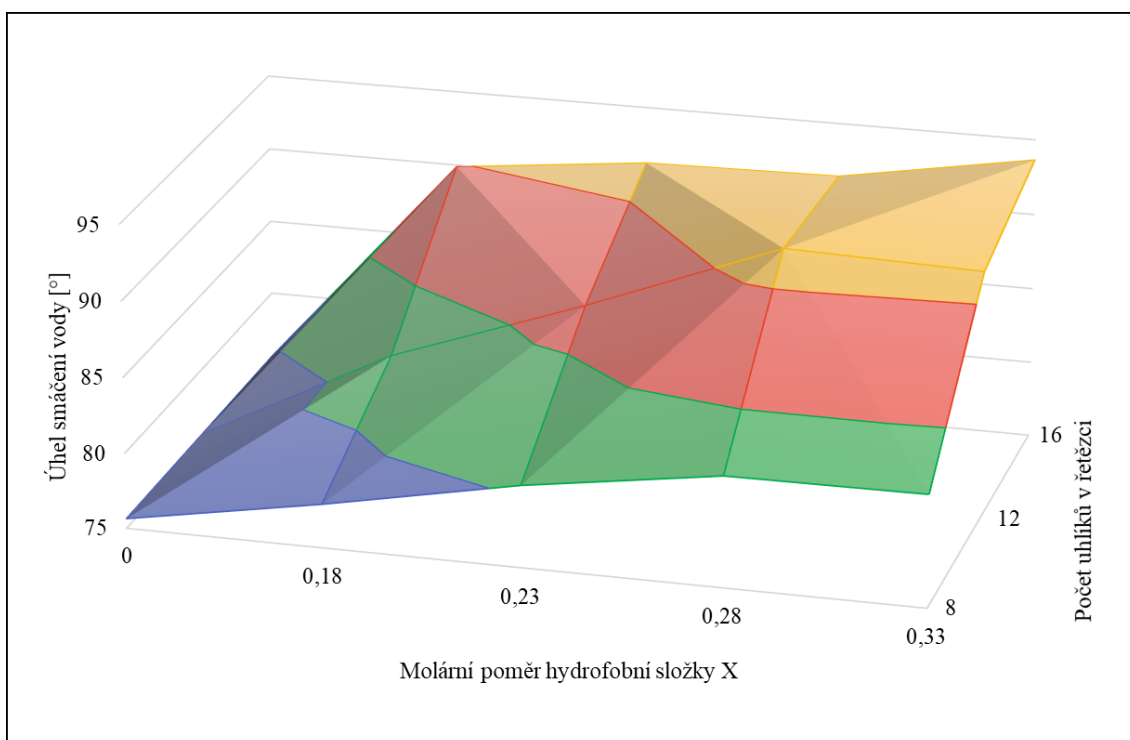
Graf 2: Grafické znázornění podílů sušin jednotlivých skupin ve vrstvách



Graf 3: Úhly smáčení vody vrstev AF0 až AF12



Graf 4: Úhly smáčení vody v plošném grafu (85 °C)



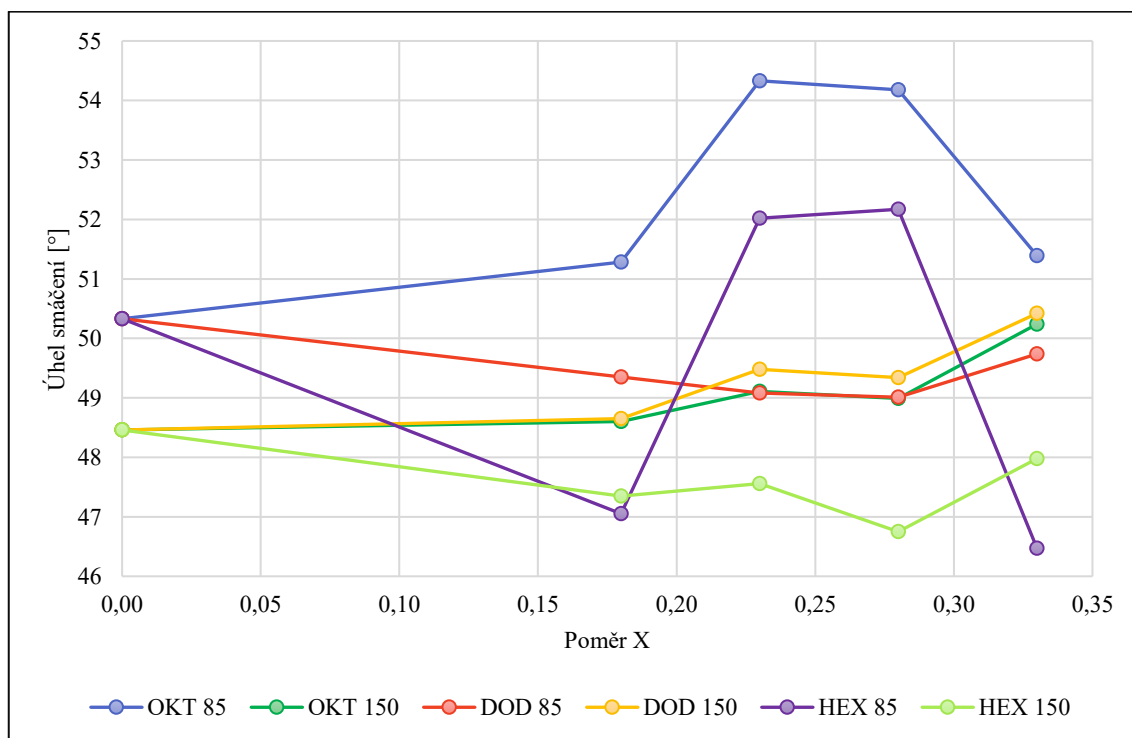
Graf 5: Úhly smáčení vody v plošném grafu (150 °C)

Graf 6 porovnává smáčecí úhly diiodmethanu. Zde můžeme říci, že se žádná vrstva výrazným způsobem neodchyluje od ostatních a ani nemá výraznou klesající či stoupající tendenci. Z grafu jsou ovšem vidět odchylky u oktylových a hexadecylových skupin polymerovaných při 85 °C. Odchylna je pouze u dvou prostředních koncentrací,

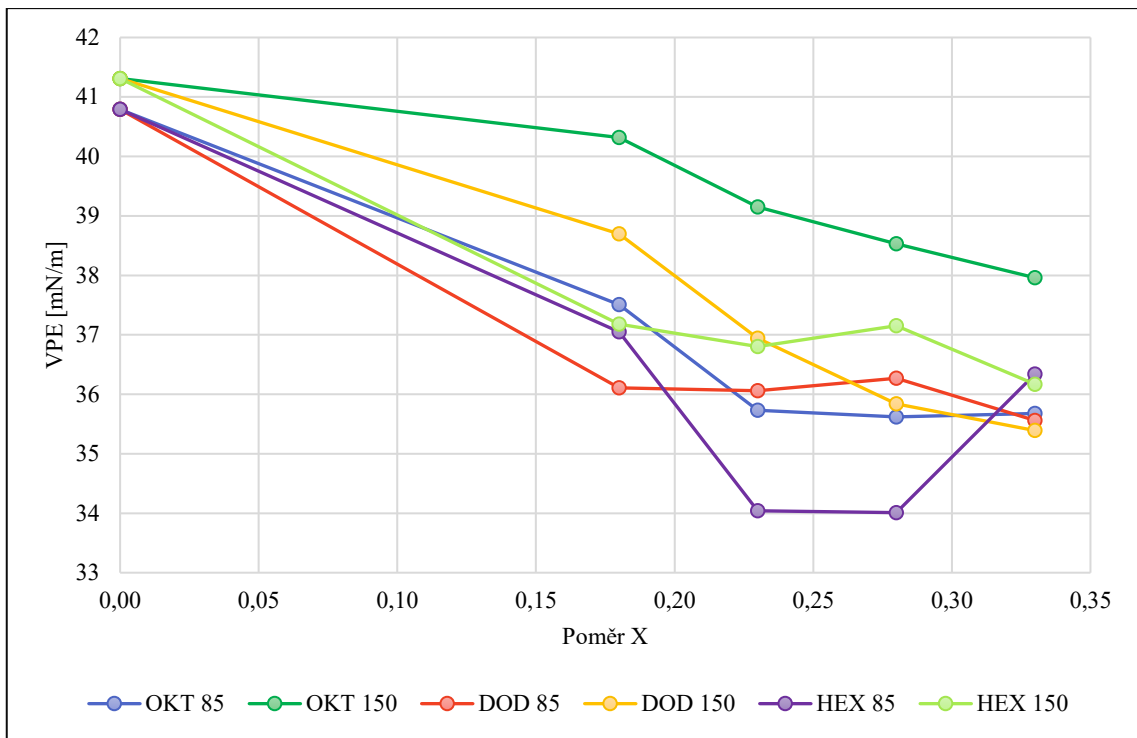
tudíž s největší pravděpodobností došlo k nějaké chybě při nanášení vrstev nebo při měření úhlu smáčení diiodmethanem.

Graf 7 znázorňuje celkovou volnou povrchovou energii jednotlivých vrstev. V grafu je vidět jasná klesající tendence s rostoucím podílem koncových hydrofobních skupin a zároveň klesající tendence se zvyšováním počtu uhlíků v hydrofobních řetězcích. Dalším zajímavým faktem je, že vrstvy dopolymerované při 150 °C mají všechny shodně vyšší celkovou volnou povrchovou energii proti jejich protějškům polymerovaných při 85 °C. Vysvětlení tohoto faktu však není jasné.

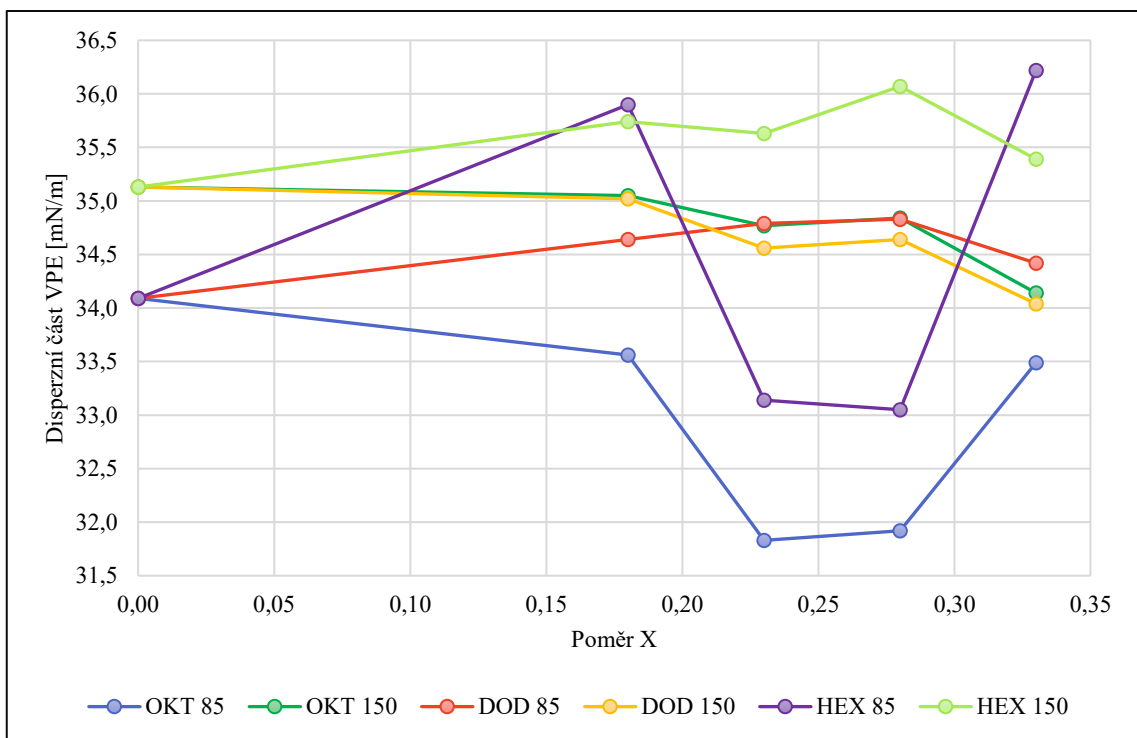
Graf 8 ukazuje porovnání disperzní části celkové volné povrchové energie. Graf 9 ukazuje porovnání polární části celkové povrchové energie. Porovnáním obou grafů je jasné vidět, že energie disperzní výrazně převyšuje energii polární. To je vázáno k druhu skupin na povrchu připravených vrstev. Tento fakt potvrzuje teorii, že téměř veškeré koncové skupiny na povrchu připravených vrstev jsou hydrofobní konce uhlíkových řetězců, které jsou nepolární. Graf 10 znázorňuje závislosti polární energie na relativním objemu hydrofobní složky v jednotlivých vrstvách. Na tomto grafu je vidět jakési plato u objemu koncové hydrofobní složky mezi 30 a 35 %. Rozdíly oproti grafu se závislosti na molárním objemu X způsobují různé molární hmotnosti hydrofobních koncových skupin. Z tohoto vyplývá, že hydrofobnost vrstvy silněji závisí na objemových procentech hydrofobní složky než na typu hydrofobních koncových skupin.



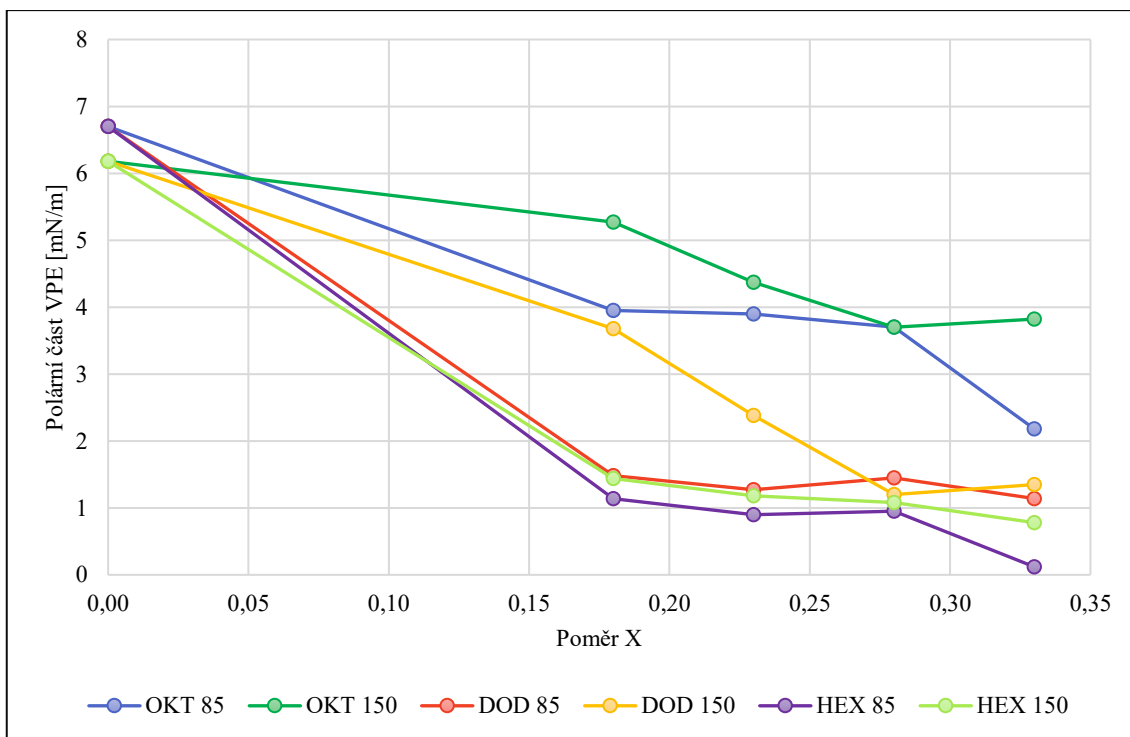
Graf 6: Úhly smáčení diiodmethanu vrstev AF0 až AF12



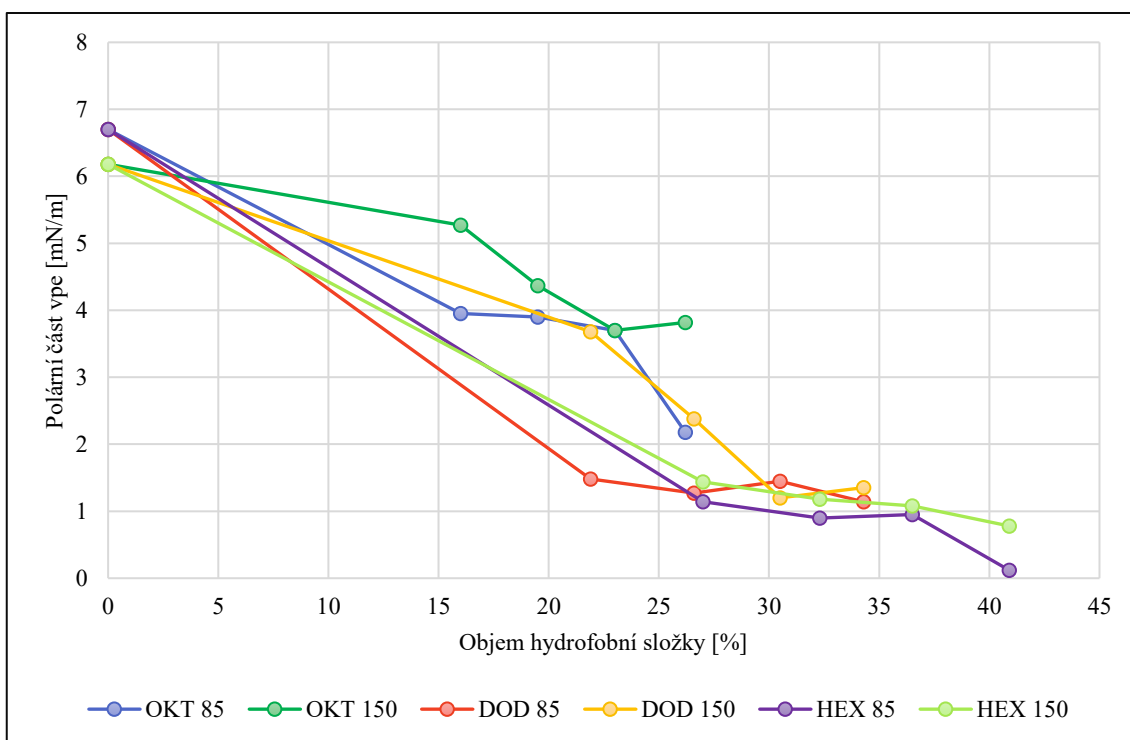
Graf 7: Celková volná povrchová energie vrstev AF0 až AF12



Graf 8: Disperzní část volné povrchové energie



Graf 9: Polární část volné povrchové energie



Graf 10: Závislost polární části energie na objemu hydrofobní složky

4.3 Analýza vrstev série AF-2

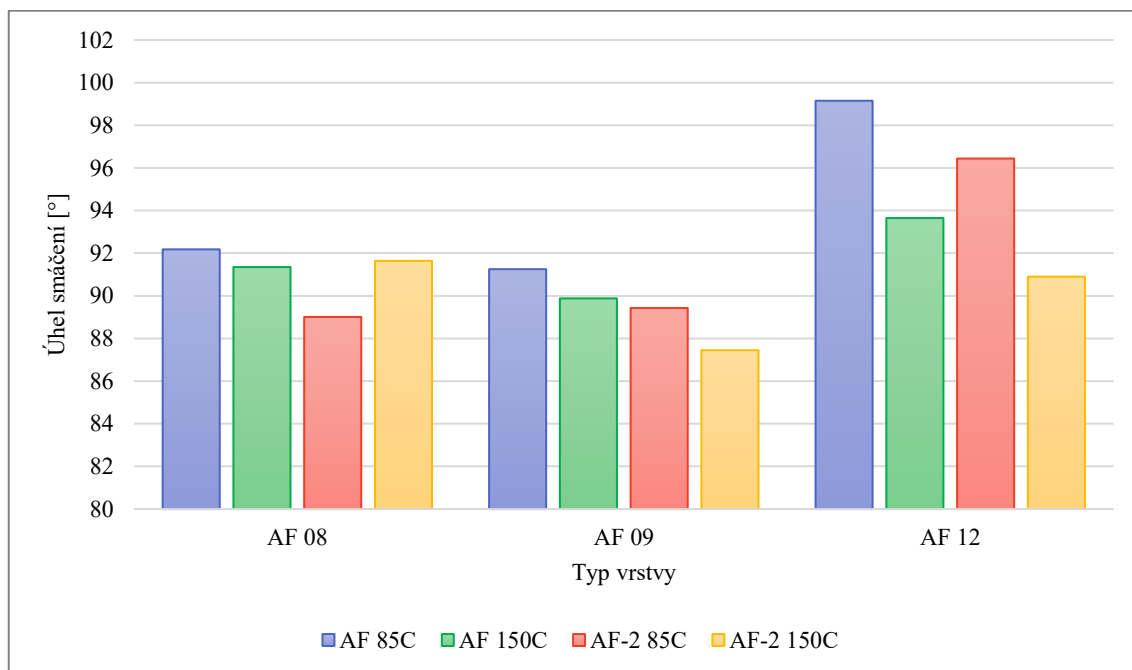
V tab. 11 je obsažen výběr z naměřených dat ze série AF-2 pro ověření a porovnání výsledků nejlepších vrstev ze série AF. Jde o vrstvy AF8, AF9 a AF12. Veškerá naměřená data ze série AF-2 včetně odchylek jsou uvedena v příloze E3.

tab. 11: Data ze série AF-2

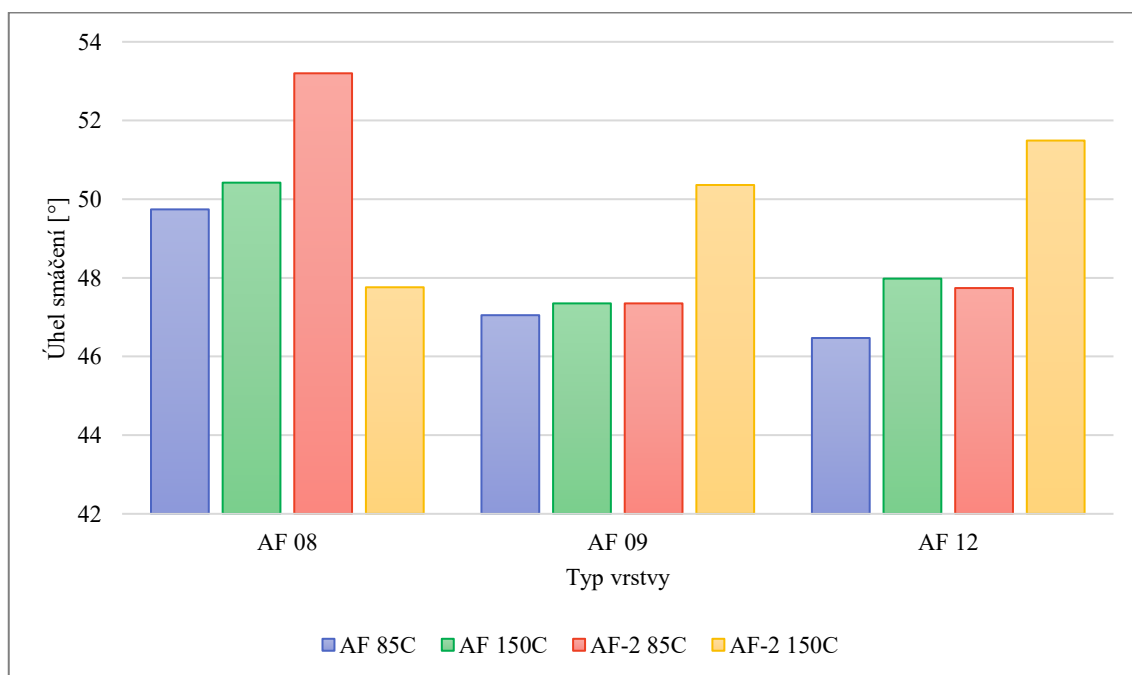
	AF08-2 85 °C	AF09-2 85 °C	AF12-2 85 °C	AF08-2 150 °C	AF09-2 150 °C	AF12-2 150 °C
Úhel H ₂ O [°]	89,0	89,4	96,4	91,6	87,5	90,9
Úhel CH ₂ I ₂ [°]	53,2	47,4	47,7	47,8	50,4	51,5
VPE [mN/m]	34,6	37,3	35,9	36,6	36,3	35,0
DČ [mN/m]	32,5	35,7	35,5	35,5	34,1	33,4
sDČ [mN/m]	0,6	0,7	2,4	1,0	1,7	1,0
PČ [mN/m]	2,1	1,5	0,4	1,1	2,3	1,5
sPČ [mN/m]	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,2
Obj. SiO _x [%]	23,6	26,5	21,3	23,6	26,5	21,3
Obj. MC [%]	42,1	46,5	37,9	42,1	46,5	37,9
Hydrofob. obj. [%]	34,3	27,0	40,9	34,3	27,0	40,9
X	0,33	0,18	0,33	0,33	0,18	0,33
Hydrofob. složka	-C ₁₂	-C ₁₆	-C ₁₆	-C ₁₂	-C ₁₆	-C ₁₆

Graf 11 porovnává 3 vybrané vrstvy, jejichž syntéza byla zopakována, a to z hlediska úhlů smáčení vody. Graf 12 porovnává totéž pro úhly smáčení diiodmethanu. Při porovnání stejných vrstev vůči sobě je vidět poměrně dobrá korelace. Průměrný rozdíl smáčecího úhlu vody u stejných vrstev činil 2,2°. Maximální rozdíl ve smáčecích úhlech nastal u vrstev AF8 a AF8-2 polymerovaných při 85 °C, kde rozdíl dosáhl hodnoty 3,2°. Průměrný rozdíl v úhlech při opakované přípravě tedy vykazuje lehkou kolísavost, která je nejspíš způsobena vlivem vnějších podmínek při přípravě a nanášení solu. Ovlivňujícím faktorem může být cokoliv od teploty v místnosti, proudění vzduchu až po vzdušnou vlhkost. Graf 12, který porovnává smáčecí úhly diiodmethanu, vykazuje vyšší průměrný rozdíl o hodnotě 2,4° a maximální rozdíl 3,5°. Zároveň je nutno podotknout, že u série AF-2 byla vyšší směrodatná odchylka měření (odchyly uvedeny v přílohách E2 a E3, kde jsou uvedena všechna data), která byla způsobena nepravidelným chováním vrstev. Na různých částech substrátu byly úhly smáčení výrazně jiné. Toto je dle mého názoru způsobeno vlivem vnějších podmínek, jak již bylo zmíněno výše. Významnou roli může hrát i kvalita podložních skel, která byla pro nanášení vrstev použita. Dodatečně se ukázalo, že některá z těchto skel (konkrétně podložní skla Superforst firmy Menzel-

Gläser) jsou málo kvalitní a při čištění jejich povrch značně koroduje. Lepší výsledky byly dosaženy s chemicky odolnějšími podložními skly Superior firmy Marienfeld.



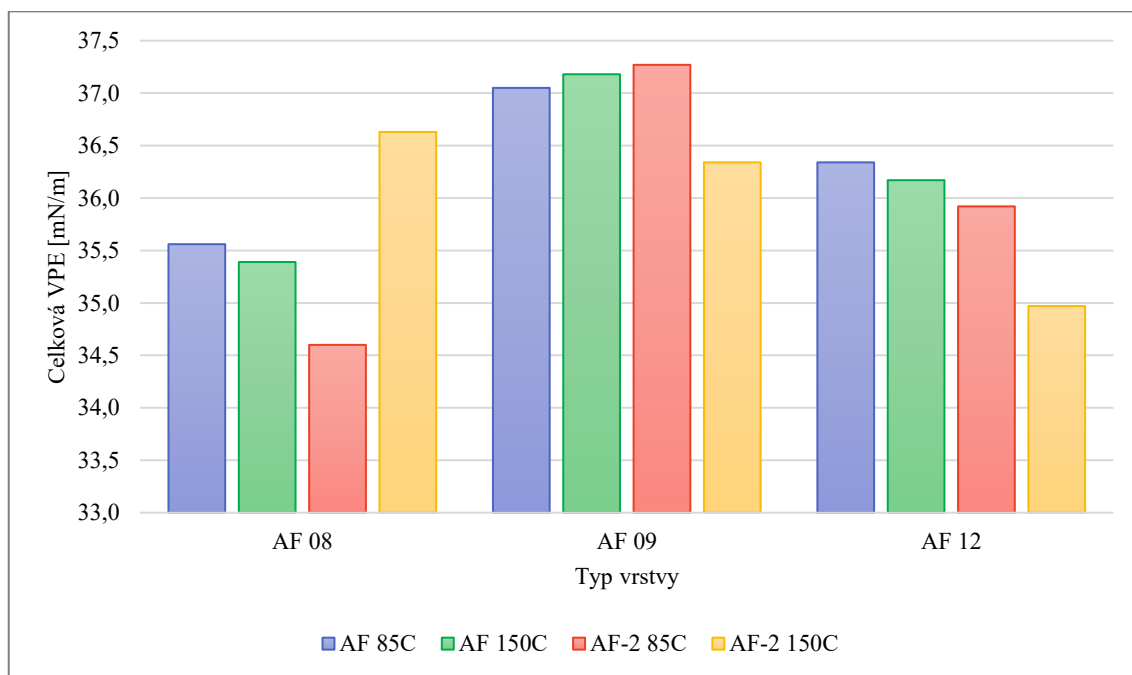
Graf 11: Porovnání syntéz AF a AF-2 – úhel smáčení vody



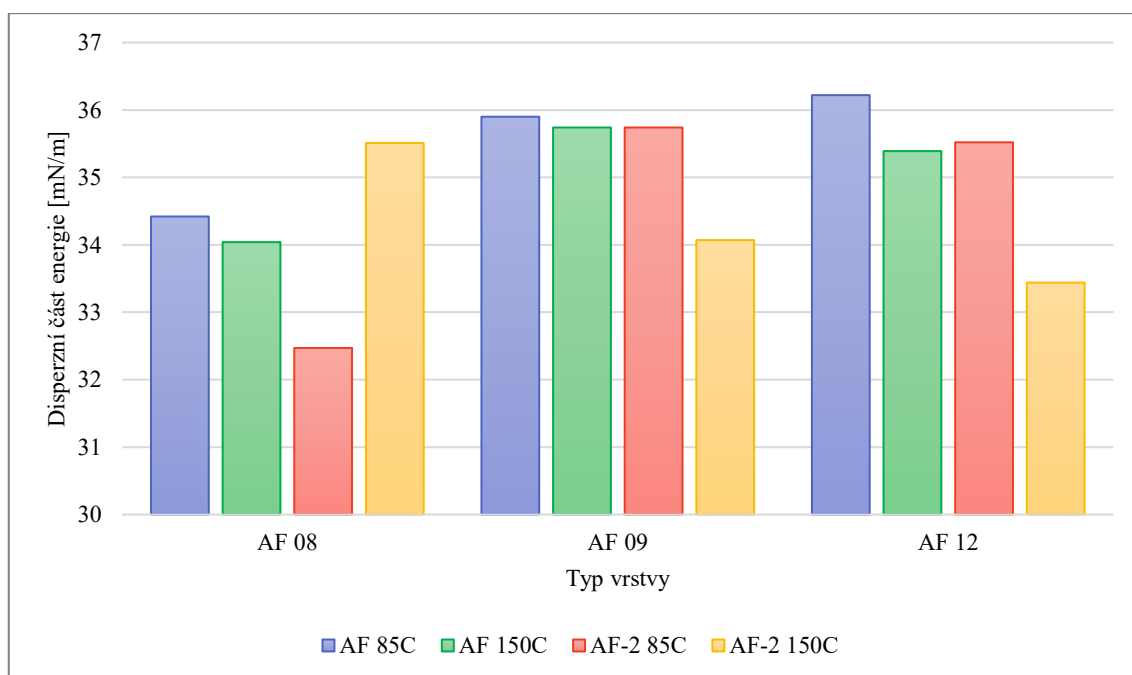
Graf 12: Porovnání syntéz AF a AF-2 – úhel smáčení diiodmethanu

Graf 13 porovnává celkovou volnou povrchovou energii srovnávaných vrstev. Graf 14 porovnává její disperzní část. Graf 15 porovnává její polární část. Tento graf zároveň poukazuje na zvýšení polární části povrchové energie u většiny porovnávaných

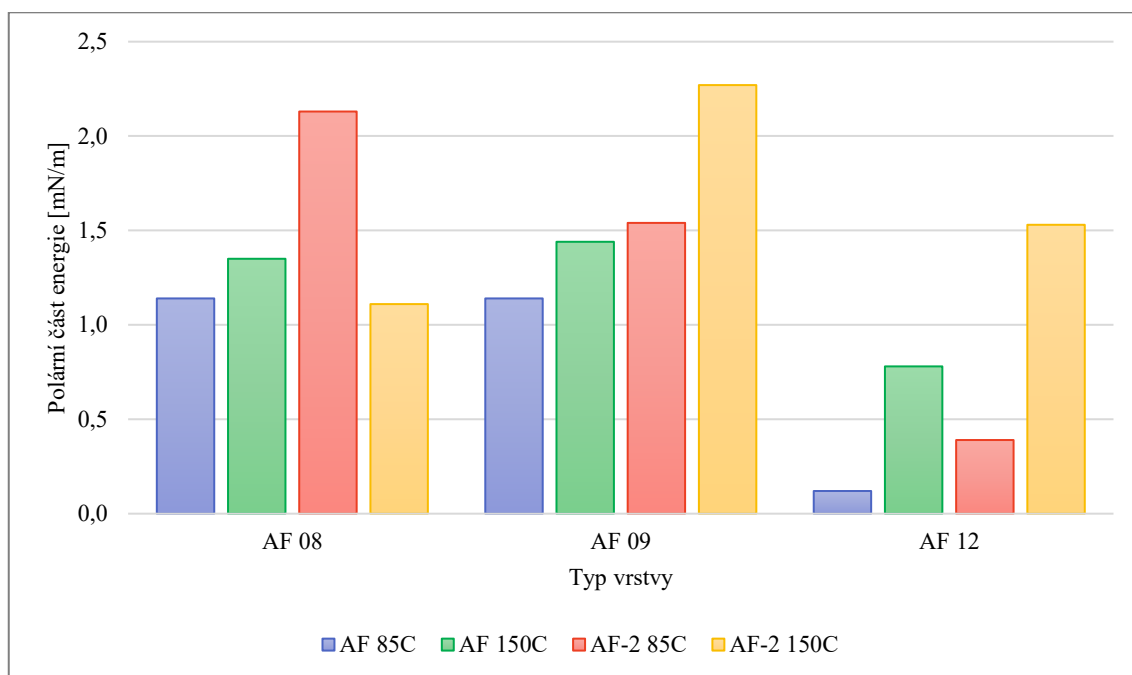
vrstev. Z tohoto je možno usoudit, že při přípravě nebo nanášení vrstev ze série AF-2 došlo k ovlivnění a na povrchu připravených vrstev se nenachází pouze hydrofobní koncové skupiny nýbrž i části anorganicko-organické matrice. Tato změna způsobí zmenšení úhlu smáčení vody, jak bylo možno pozorovat dříve (Graf 11). Zajímavé je, že na celkové volné povrchové energii se tato změna příliš neprojevila a porovnání příprav neprokazuje žádnou systematickou změnu.



Graf 13: Porovnání syntéz AF a AF-2 – volná povrchová energie



Graf 14: Porovnání syntéz AF a AF-2 – disperzní část VPE



Graf 15: Porovnání syntéz AF a AF-2 – polární část VPE

Po porovnání vybraných vrstev lze tedy říct, že příprava vrstev mírně závisí i na okolních podmínkách přípravy. Nicméně pokud je příprava přesně dodržena, tak i přes změny se vnější podmínky nedochází k výrazné změně hydrofobních vlastností. Pozorovaná změna nebyla větší než několik jednotek stupňů pro úhel smáčení vody a zároveň změna volné povrchové energie nebyla vyšší než 1 mN/m. Z tohoto důvodu bych přípravu hydrofobních vrstev považoval za úspěšnou a reprodukovatelnou.

4.4 Analýza textilií s vrstvami série AF-2

V tab. 12 jsou uvedeny výsledky z měření smáčecích úhlů na textiliích s vybranými hydrofobními úpravami (viz kapitola 3.7). Dijodmethan textilie vsakovaly, takže nebylo možné určit volnou povrchovou energii textilií (i s ohledem na neznámou nerovinnost povrchu). Nicméně úhly smáčení vody, které se pohybují v rozmezí 124–135°, vykazují výborné výsledky. Ke zvýšení úhlů smáčení samozřejmě přispívá i jemnost (hrubost) použitých textilií, takže se u vrstev nanesených na nerovný povrch očekával větší úhel smáčení pro vodu než na vrstvách, které byly nanесeny na podložní skla. Rozdíly mezi jednotlivými soly na různých textiliích jsou statisticky neprůkazné. Pro případné rozlišení vlastností jednotlivých solů na textiliích by bylo potřeba udělat větší množství vzorků.

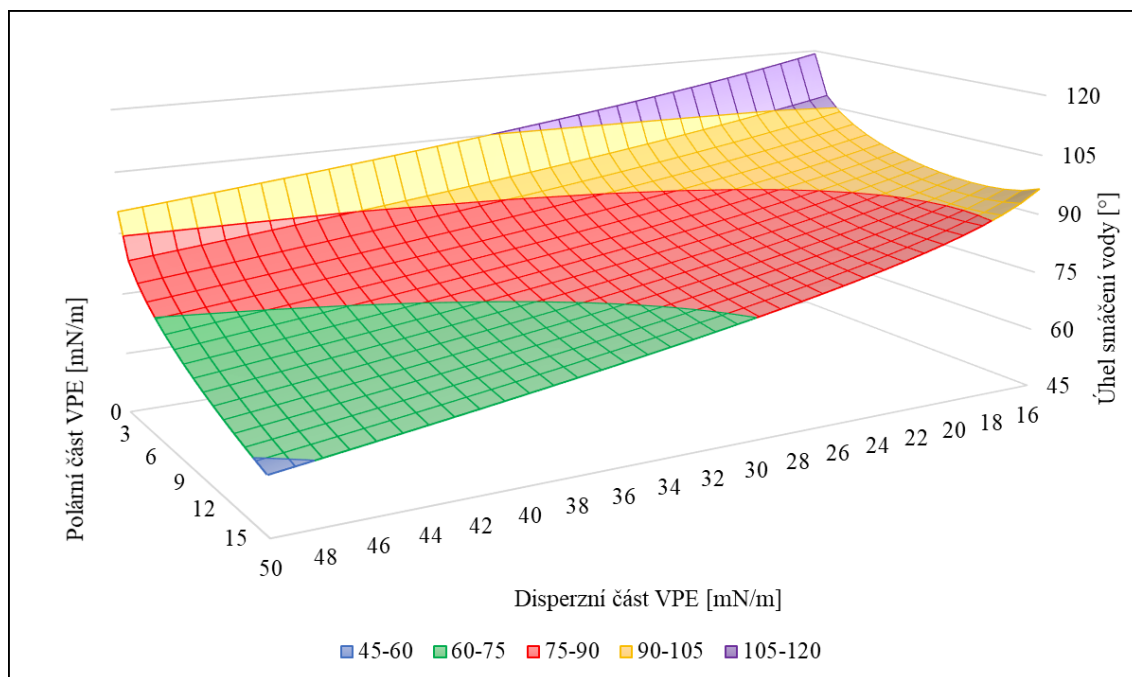
tab. 12: Úhly smáčení na textiliích

Textilie	Sol	Voda		Dijodmethan	
		x [°]	sx [°]	x [°]	sx [°]
AMANDA (PES)	AF8-2	124,5	4,0	vsakuje	
AMANDA (PES)	AF9-2	125,8	2,5	vsakuje	
AMANDA (PES)	AF12-2	126,3	2,6	vsakuje	
CARLTON (BA)	AF8-2	122,8	5,3	vsakuje	
CARLTON (BA)	AF9-2	124,1	4,1	vsakuje	
CARLTON (BA)	AF12-2	124,0	3,2	vsakuje	
TAURUS (BA/PES)	AF8-2	135,3	4,1	vsakuje	
TAURUS (BA/PES)	AF9-2	132,5	3,0	vsakuje	
TAURUS (BA/PES)	AF12-2	135,1	4,6	vsakuje	

4.5 Teoretické hodnoty úhlů smáčení pro vodu

Pro porovnání s naměřenými daty byl na základě rovnic (4) a (6) spočten maximální úhel smáčení vody, kterého lze dosáhnout na rovném povrchu. Graf 16 zobrazuje vypočtené maximální hodnoty pro rovné povrchy, které mají celkovou volnou energii v rozsahu od 16 do 50 mN/m (tomuto rozsahu odpovídá tab. 1 s přehledem plastů a jejich povrchových energií). Do plošného grafu byla na osu y vynesena polární část energie, která zobrazuje vliv polárních skupin na povrchu na celkový úhel smáčení. Nulová hodnota polární části odpovídá čistě disperznímu povrchu.

V tab. 13 jsou uvedena teoretická maxima pro úhly smáčení vody na rovných površích (nulová polární část energie). Jde o výřez, který lze porovnat s naměřenými úhly z vybraných nejlepších vrstev. Jako příklad lze uvést vrstvu AF12 polymerovanou při 85 °C a při 150 °C (VPE = 36,3, resp. 36,2 mN/m). Teoretické maximum úhlu smáčení vody pro vrstvu AF12 85 °C je 103,1°. Naměřený úhel vody byl $(99,2 \pm 1,3)^\circ$. Obdobné hodnoty jsou i pro vrstvu AF12 150 °C. Teoretické maximum je 103,2°. Naměřený úhel vody byl $(93,7 \pm 1,3)^\circ$. Lze tedy říci, že některé připravené vrstvy se blíží svým maximálním teoretickým hodnotám. Z naměřených a spočtených hodnot vyplývá, že blíže svým teoretickým maximům jsou vrstvy polymerované při 85 °C než vrstvy polymerované při 150 °C. Důvod tohoto rozdílu bude dále zkoumán.



Graf 16: Teoretické hodnoty úhlů smáčení vody na rovných površích

tab. 13: Výřez teoretických maxim pro úhel smáčení vody na rovných površích

VPE [mN/m]	Polární část VPE [mN/m]								
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
30	107,3	103,7	102,2	101,2	100,3	99,5	98,8	98,1	97,5
31	106,6	103,0	101,6	100,5	99,6	98,8	98,1	97,5	96,9
32	105,9	102,3	100,9	99,8	98,9	98,1	97,4	96,8	96,2
33	105,3	101,7	100,2	99,2	98,3	97,5	96,8	96,1	95,5
34	104,6	101,0	99,6	98,5	97,6	96,8	96,1	95,5	94,9
35	104,0	100,4	99,0	97,9	97,0	96,2	95,5	94,9	94,3
36	103,3	99,8	98,3	97,2	96,3	95,6	94,9	94,2	93,6
37	102,7	99,1	97,7	96,6	95,7	95,0	94,3	93,6	93,0
38	102,1	98,5	97,1	96,0	95,1	94,3	93,6	93,0	92,4
39	101,5	97,9	96,5	95,4	94,5	93,7	93,0	92,4	91,8
40	100,9	97,3	95,9	94,8	93,9	93,2	92,5	91,8	91,2

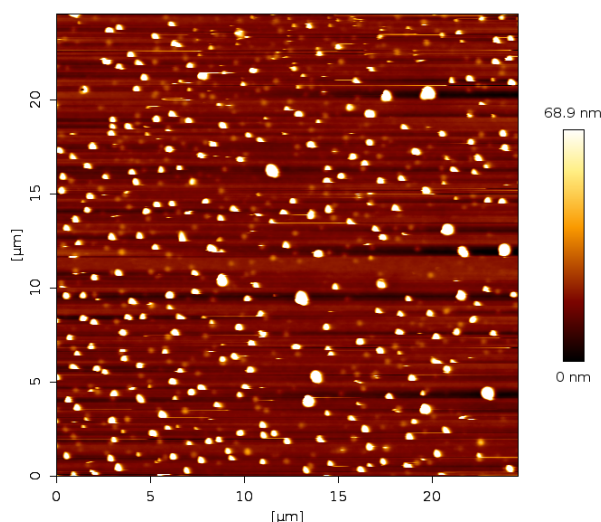
4.6 Povrchové vlastnosti vrstev

Povrchové vlastnosti byly proměřeny při optimalizaci postupu přípravy vrstev. Měřeny byly pomocí AFM na plochách od $(5 \times 5) \mu\text{m}$ do $(25 \times 25) \mu\text{m}$. Měřením připravených vrstev se měla ověřit hladkost připravených vrstev. Jako názorné snímky z měření jsou použity snímky z vrstev AE10c při obou dvou teplotách a AE10a při 85°C , viz obr. 13 až obr. 15. Vrstva připravená dle původního postupu má na povrchu vrstvy výčnělky o velikosti kolem 70 nm. Po optimalizaci mají vrstvy AE10c při obou dvou teplotách polymerace výčnělky pouze o velikosti 20 nm respektive 35 nm. Složení vrstvy

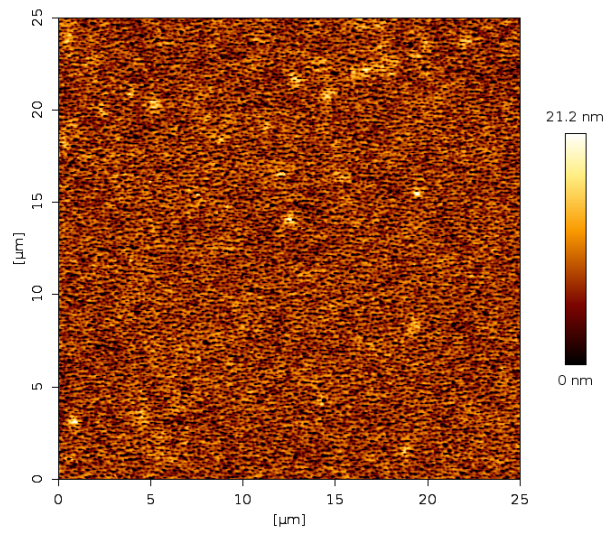
AE10c odpovídá přibližně vrstvě AF9. Ostatní snímky z AFM jsou přiloženy v přílohách A1 až A9.

Opakované měření povrchových vlastností vrstev na nově připraveném vzorku AF9-2 150 °C (obr. 16) ukazuje, že povrch je dokonce hladký na úrovni nanometrů ($R_a = 1,8 \text{ nm}$, viz tab. 14) a částice na povrchu vrstvy patrné na obr. 13 a obr. 15 jsou s největší pravděpodobností produktem dodatečného (sekundárního) znečištění povrchu při přípravě nebo manipulaci (sušárna, PE sáček apod.) a není přímým produktem syntézy vrstvy.

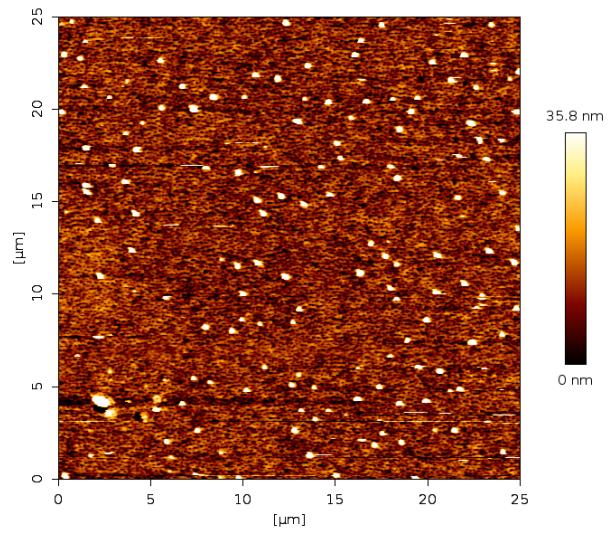
Drsnost všech testovaných vrstev byla měřena mimo sekundární znečištění (pokud na dané vrstvě bylo). Výsledky (tab. 14) ukazují výbornou hladkost povrchů, a to i přes neoptimální podložní materiál (sklo), který sám o sobě má pravděpodobně vyšší drsnost než připravené nanovrstvy. Bude nutno provést další testy pro detailnější porozumění povrchovým vlastnostem připravených hybridních vrstev, a to na leštěných křemíkových waferech, které jsou vhodnější pro analýzu povrchových vlastností vrstev vzhledem k tomu, že jejich drsnost neovlivňuje nanášenou vrstvu.



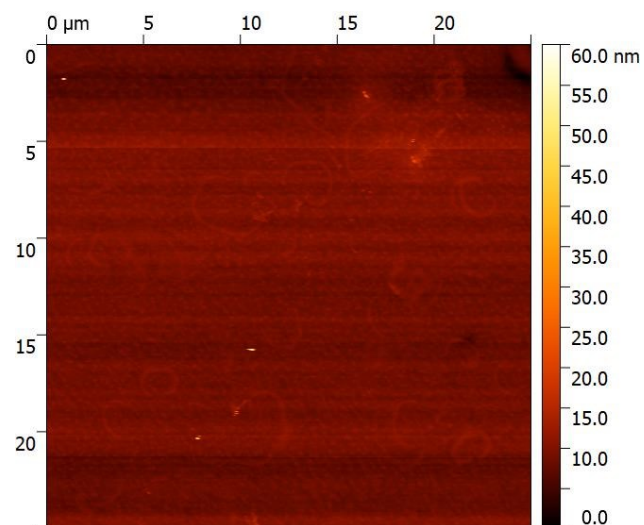
obr. 13: Hloubkový profil vrstvy AE10a 150 °C



obr. 14: Hlubkový profil vrstvy AE10c 85 °C



obr. 15: Hlubkový profil vrstvy AE10c 150 °C



obr. 16: Hlubkový profil vrstvy AF9-2 150 °C

tab. 14: Drsnost vrstev

Vrstva	AE10a 85C	AE10b 85C	AE10 c 85C	AE10d 85C	AE10a 150C	AE10b 150C	AE10c 150C	AE10d 150C	AF9-2 150C
Ra [nm]	0,3	0,4	4,7	0,5	6,7	3,3	5,2	6,0	1,8

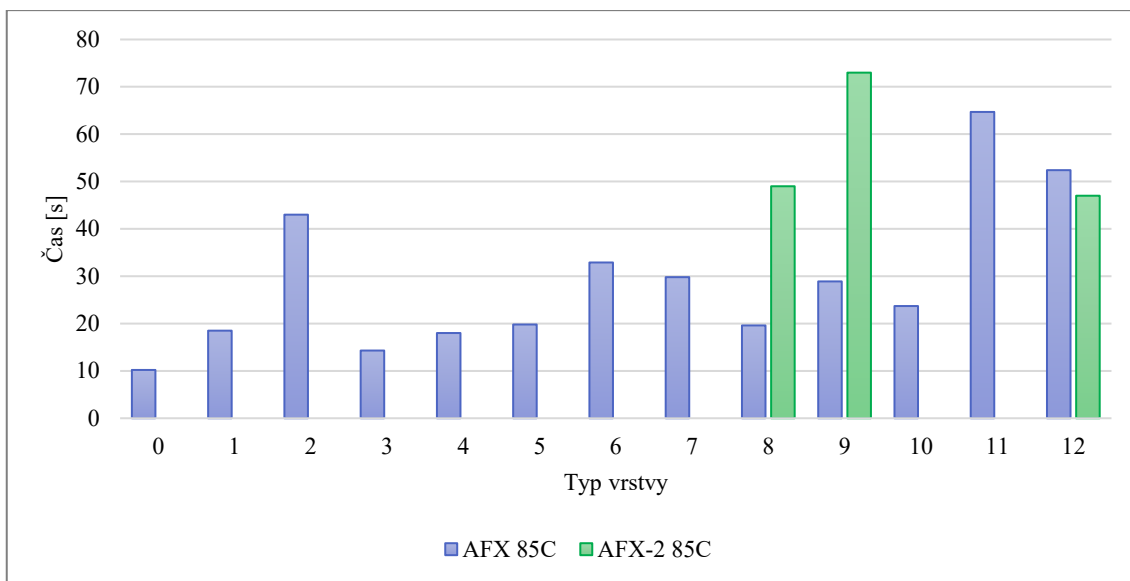
4.7 Mechanické vlastnosti vrstev

Podle výsledků testů otěruvzdornosti vrstvy vykazují konstantní odírání vrstvy až do prodření na podložní materiál. Graf 17 zobrazuje dobu potřebnou k prodření vrstvy až na podložní materiál pro vrstvy dopolymerované při 85 °C. Graf 18 zobrazuje totéž pro vrstvy dopolymerované při 150 °C. Z grafů sice nevyplývá žádná jasná závislost, ale lze pozorovat stoupající trend u vrstev s větším podílem hydrofobní složky (tj. AF3, AF4, AF7, AF8, AF11 a AF12). Se stoupajícím počtem uhlíků v hydrofobní složce lze pozorovat zmíněný stoupající trend. Lze tedy říci, že přidáním hydrofobní složky do anorganicko-organické matrice dojde ke zvýšení mechanické odolnosti, jak plyne z porovnání s vrstvou AF0. Zároveň lze říci, že výrazný skok lze pozorovat u vrstvy AF12. Tato vrstva vykazuje výborné mechanické vlastnosti vůči ostatním připraveným vrstvám. Zároveň je ale nutno podotknout, že mechanické vlastnosti vrstev, jejichž příprava byla opakována, se poměrně významně liší od původních vrstev (stoupající trend popsany výše ale pořadí dodržují) a proto bude nutno u těchto testů provést rozsáhlejší měření, ze kterého se vyhodnotí statistika pro odolnost vrstev. V tab. 15 a tab. 16 jsou obsažena číselná data použitá v grafech a zároveň průměrná hodnota součinitele smykového tření i s její směrodatnou odchylkou. Součinitel tření nevykazuje žádný trend, a proto je uveden pouze v tabulkách.

Provedené testy jsou pouze pilotními testy pro získání prvního odhadu chování zkoumaných vrstev. Nicméně získané výsledky jsou překvapivé, protože se očekávalo, že přidáním hydrofobní složky do stabilní anorganicko-organické matrice dojde spíše k degradaci mechanických vlastností, a nikoliv k jejich navýšení.

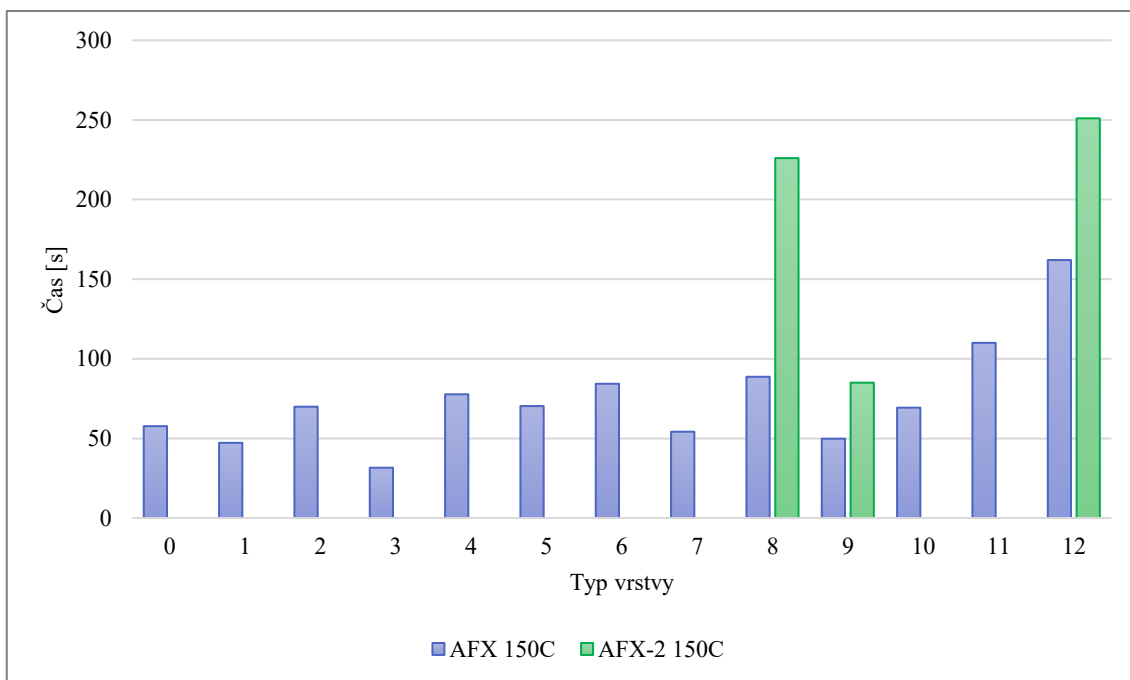
Pro porovnání mechanických vlastností těchto vrstev s ostatními (např. komerčními) vrstvami bude nutno provést další testování. Všechny další grafy pro mechanické vlastnosti vrstev jsou uvedeny v přílohách D1 až D13.

Při porovnání jednotlivých vrstev lze říci, že vrstvy s hexadecylovými koncovými skupinami mají z hlediska mechanické odolnosti o něco málo lepší vlastnosti než vrstvy s ostatními koncovými skupinami. Zároveň je z grafů patrné, že vrstvy polymerované při 150 °C mají výrazně lepší mechanické vlastnosti.



Graf 17: Doba do prodření vrstev – 85 °C

Pozn.: Číslo na ose x značí číslo vrstvy. Modrá řada značí vrstvy AF0 85C až AF12 85C a zelená řada vybrané vrstvy z řady AF-2.



Graf 18: Doba do prodření vrstev – 150 °C

tab. 15: Data pro mechanické vlastnosti - 85 °C

Vrstva	Koeficient tření	Sm. odchylka koeficientu tření	Čas do prodření vrstvy [s]
AF0 85C	0,39	0,07	10
AF1 85C	0,25	0,10	19
AF2 85C	0,35	0,07	43
AF3 85C	0,27	0,05	14
AF4 85C	0,27	0,05	18
AF5 85C	0,25	0,05	20
AF6 85C	0,30	0,09	33
AF7 85C	0,31	0,05	30
AF8 85C	0,20	0,02	20
AF9 85C	0,23	0,05	29
AF10 85C	0,20	0,05	24
AF11 85C	0,20	0,05	65
AF12 85C	0,14	0,06	52
AF8-2 85C	0,25	0,07	49
AF9-2 85C	0,29	0,07	73
AF12-2 85C	0,24	0,06	47

tab. 16: Data pro mechanické vlastnosti - 150 °C

Vrstva	Koeficient tření	Sm. odchylka koeficientu tření	Čas do prodření vrstvy [s]
AF0 150C	0,23	0,09	58
AF1 150C	0,32	0,08	47
AF2 150C	0,24	0,06	70
AF3 150C	0,22	0,07	32
AF4 150C	0,28	0,09	78
AF5 150C	0,22	0,06	70
AF6 150C	0,25	0,07	84
AF7 150C	0,21	0,07	54
AF8 150C	0,24	0,07	89
AF9 150C	0,22	0,06	50
AF10 150C	0,18	0,03	69
AF11 150C	0,18	0,04	110
AF12 150C	0,25	0,10	162
AF8-2 150C	0,44	0,09	226
AF9-2 150C	0,37	0,07	85
AF12-2 150C	0,28	0,10	251

4.8 Antifoulingové vlastnosti

4.8.1 Vrstvy tepelně zpracované při 85 °C

4.8.1.1 Planktonické buňky

U všech testovaných vzorků a obou bakteriálních kmenů byl zjištěn tzv. kompaktní výsev (tedy nepočitatelné množství bakteriálních kolonií). Tento výsledek znamená, že oba testované bakteriální kmeny se stále množily a aktivně tvořily biofilm.

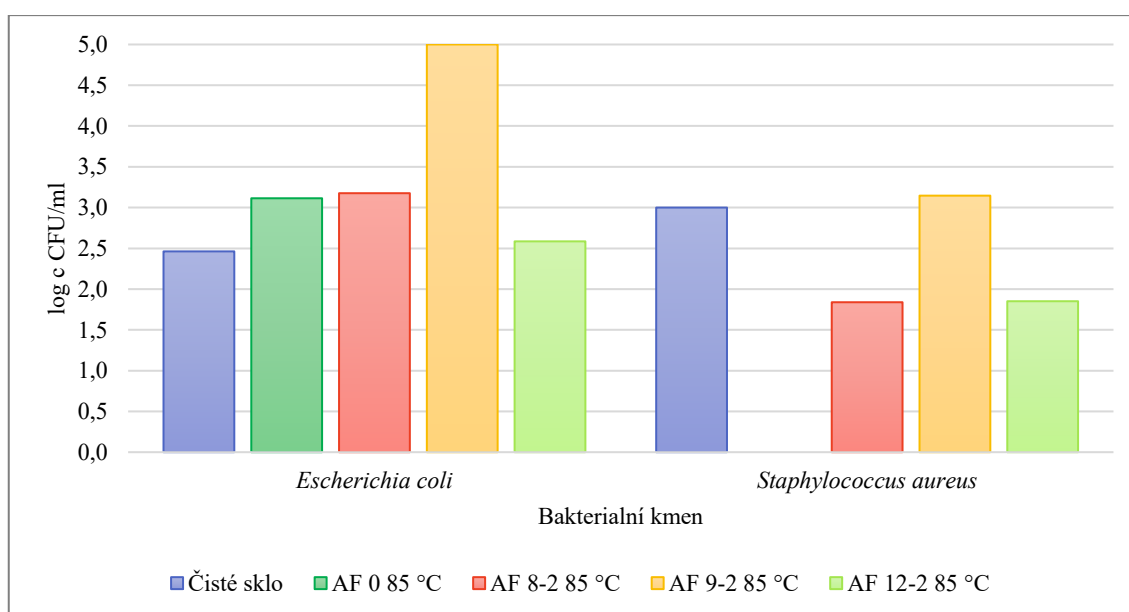
4.8.1.2 Metoda stěrů

Bakteriální kmen *Escherichia coli*

U žádného z testovaných vzorků nebyla zjištěna inhibice. Znamená to, že vrstvy nezamezily adhezi a následnému množení testovaného bakteriálního kmene. Naopak u vzorku AF9-2 došlo k výraznému nárůstu bakterií na vrstvě oproti standardu. Lze konstatovat, že vrstva bakteriálnímu kmeni vyhovovala, a proto došlo k výraznému množení bakterií.

Bakteriální kmen *Staphylococcus aureus*

U vzorků AF8-2 a AF12-2 byla zjištěna velmi výrazná inhibice na testovaný bakteriální kmen. Naopak vzorek AF9-2 nevykazoval na tento bakteriální kmen žádnou inhibici, oproti standardu byl zjištěn velký nárůst bakteriálních kolonií. Vrstva tohoto vzorku bakteriálnímu kmeni vyhovovala. Graf 19 vizuálně porovnává testované vrstvy.



Graf 19: Bakteriální stěry – 85 °C

Pozn.: U bakteriálních stěrů byly k dispozici pouze dva standardy (1x AF 0 85 °C a 1x AF0 150 °C), proto byl použit jeden standard u *E.C.* (AF0 85 °C) a jeden standard u *S.A.* (AF0 150 °C). Hodnoty pro zbylé dva standardy z tohoto důvodu v grafech chybí.

4.8.1.3 Shrnutí vrstev zpracovaných při 85 °C

Nejlepším vzorkem je AF12-2, u kterého se bakteriální kmen *E.C.* v biofilmu rozmnožil nejméně ze všech připravených vrstev a zároveň vykázal velmi vysokou inhibici na bakteriální kmen *S.A.* v biofilmu.

4.8.2 Vrstvy tepelně zpracované při 150 °C

4.8.2.1 Planktonické buňky

U všech testovaných vzorků a obou bakteriálních kmenů byl zjištěn tzv. kompaktní výsev (tedy nepočitatelné množství bakteriálních kolonií). Tento výsledek znamená, že oba testované bakteriální kmeny se stále množily a aktivně tvořily biofilm.

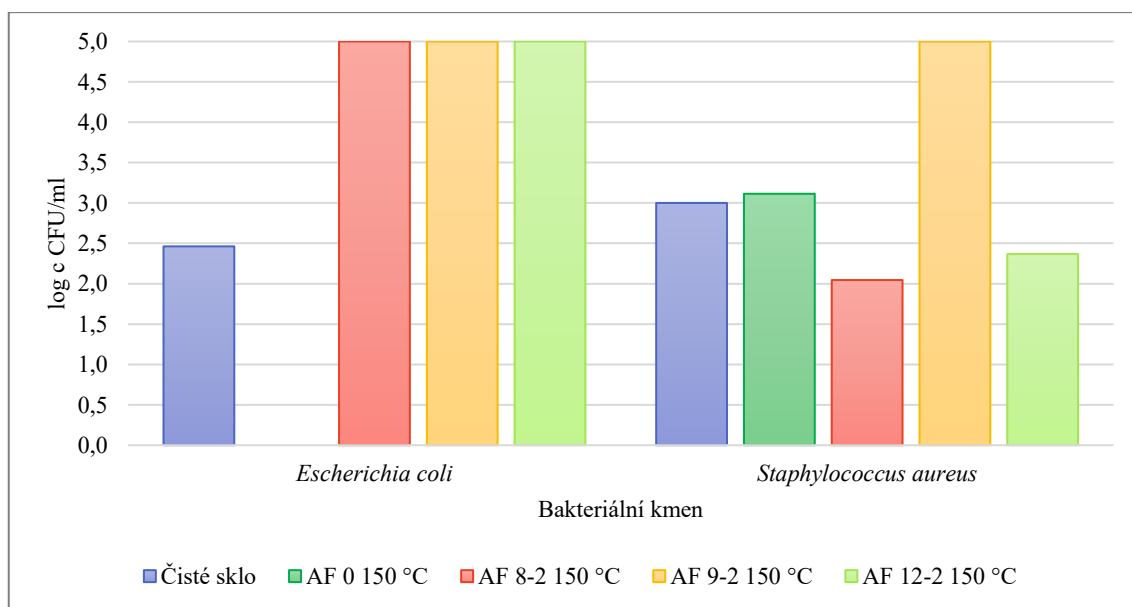
4.8.2.2 Metoda stěrů

Bakteriální kmen *Escherichia coli*

U žádného z testovaných vzorků nebyla zjištěna inhibice. Znamená to, že vrstvy nezamezily adhezi a následnému množení testovaného bakteriálního kmene. Naopak došlo k výraznému nárůstu bakterií na vrstvě oproti standardu. Lze konstatovat, že vrstvy bakteriálnímu kmeni vyhovovaly.

Bakteriální kmen *Staphylococcus aureus*

U vzorků AF8-2 a AF12-2 byla zjištěna velmi výrazná inhibice na testovaný bakteriální kmen. Naopak vzorek AF9-2 nevykazoval na tento bakteriální kmen žádnou inhibici, oproti standardu byl zjištěn velký nárůst bakteriálních kolonií. Vrstva tohoto vzorku bakteriálnímu kmeni vyhovovala. Graf 20 vizuálně porovnává testované vrstvy.



Graf 20: Bakteriální stěry – 150 °C

4.8.2.3 Shrnutí vrstev zpracovaných při 150 °C

Vrstvy zpracované vyšší teplotou také nevykázaly žádnou inhibici k testovanému kmeni *E.C.* v biofilmu. Naopak výrazná inhibice byla zjištěna u vzorků AF8-2 a AF12-2 na testovaný bakteriální kmen *S.A.*

4.8.3 Celkové shrnutí antifoulingových testů

Z testovaných vzorků se jako nejnadějnější a nejvhodnější k zamezení adheze a následnému množení bakteriálních kmenů *E.C* a *S.A.* v biofilmu jeví AF12-2 a to při tepelném zpracování 85 °C. Dobré výsledky byly získány také pro vzorky AF8-2 při obou teplotách tepelného zpracování a AF12-2 při tepelném zpracování 150 °C. Zároveň je z antifoulingových testů vidět velký rozdíl mezi vrstvami AF8-2 a AF12-2 vůči vrstvě AF9-2, která má oproti předchozím dvěma vrstvám výrazně nižší podíl hydrofobní složky. Lze tedy konstatovat, že velikost podílu hydrofobní složky má velký vliv na výsledné antifoulingové vlastnosti.

Snímky ze stěrů jsou uvedeny v přílohách B1 až B7.

5 Závěr

Provedená bakalářská práce je pilotní prací pro téma hydrofobních anorganicko-organických vrstev a proto se převážně jedná o prvotní data, které budou sloužit jako základ pro další práce, které budou na tuto práci navazovat.

Nejprve byla optimalizována příprava anorganicko-organických hydrofobních nanovrstev. Následně byly zkoumány vlastnosti hydrofobních nanovrstev s různými hydrofobními složkami a různými koncentracemi hydrofobních složek. Z výsledků měření úhlů smáčení plyne, že připravené nanovrstvy jsou na povrchu téměř čistě nepolární, což způsobuje jejich výborné hydrofobní vlastnosti. Z vytvořených grafů vyplynulo, že s rostoucím podílem hydrofobní složky a zvyšujícím se počtem uhlíků hydrofobních koncových řetězců se zvyšuje úhel smáčení vody a snižuje volná povrchová energie. Ze zkoumaných nanovrstev dopadla nejlépe nanovrstva AF12, což je nanovrstva jejíž hydrofobní složkou byly hexadecylové uhlíkové řetězce. Zároveň se jednalo o nanovrstvu s největší koncentrací hydrofobní složky. Dále byly vybrány 3 nejlepší nanovrstvy ze série AF (konkrétně se jednalo o nanovrstvy AF8, AF9 a AF12), jejichž příprava byla zopakována, aby se ověřila reprodukovatelnost připravovaných nanovrstev. Toto opakování potvrdilo, že příprava nanovrstev je reprodukovatelná, protože nedošlo k žádnému výraznému odchýlení od zkoumaných vlastností původních nanovrstev.

Dalšími provedenými testy byly testy mechanické odolnosti, které ukázaly, že přidáním hydrofobní složky do anorganicko-organické matrice dojde ke zlepšení mechanické odolnosti vrstev. Zároveň lze z těchto testů říci, že nanovrstvy dopolymerované při 150 °C vykazují významně vyšší mechanickou odolnost než nanovrstvy dopolymerované při 85 °C. Dále byly proměřeny profily nanovrstev na AFM. Tyto testy ukázaly, že připravené nanovrstvy mohou být na povrchu tak hladké, že se jejich drsnost povrchu pohybuje v řádu nanometrů.

Posledními provedenými testy byly antifoulingové testy, které ukázaly, že vybrané nanovrstvy (konkrétně AF8 a AF12) výborně inhibují bakteriální kmen *Staphylococcus aureus*, ale bakteriální kmen *Escherichia coli* je proti těmto vrstvám odolný a připravené vrstvy tento kmen neinhibují. Lze tedy říci, že připravené nanovrstvy mají částečně i antifoulingové vlastnosti. Nicméně bude nutno provést rozsáhlejší testy pro tyto vlastnosti.

Nejlepší vrstvou z hlediska všech testů je tedy nanovrstva **AF12**.

Následující výzkum bude zahrnovat rozšíření testování hydrofobních nanovrstev o nanovrstvy s perfluorovanými koncovými skupinami, rozšíření a provedení statistické analýzy mechanických vlastností připravených nanovrstev a zároveň se mohou provést porovnávací testy s jinými např. komerčně dostupnými vrstvami a bude také rozšířeno testování antifoulingových vlastností o další bakteriální kmeny.

6 Seznam citací

- [1] IKHMAYIES, S.J. Characterization of Nanomaterials. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2014, **66**(1), 28–29. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-013-0826-6.
- [2] *Nanomateriály - ECHA* [online]. [vid. 2018-03-22]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/regulations/nanomaterials>.
- [3] TOYOKO, I. *Nanolayer Research: Methodology and Technology for Green Chemistry* [online]. 1st edition. 2017. ISBN 978-0-444-63747-5. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/nanolayer-research/imaec/978-0-444-63739-0>.
- [4] *Thin film* [online]. [vid. 2018-02-27]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Thin_film&oldid=817961308.
- [5] EXNAR, P. *Metoda sol-gel*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 978-80-7372-063-6.
- [6] FICAI, D., GRUMEZESCU, A. (eds.) *Nanostructures for novel therapy: synthesis, characterization and applications*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-46142-9.
- [7] *Sol-gel process* [online]. [vid. 2018-04-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Sol%E2%80%93gel_process&oldid=838556744.
- [8] DANGLAD-FLORES, J., EICKELMANN, S., RIEGLER, H. Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis. *Chemical Engineering Science*. 2018, **179**, 257–264. Dostupné z: doi:10.1016/j.ces.2018.01.012.
- [9] *File:SolGel DipCoating1.jpg - Wikimedia Commons* [online]. [vid. 2018-02-27]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating1.jpg.
- [10] LI, X., COLOMBO, L., RUOFF, R.S. Synthesis of Graphene Films on Copper Foils by Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*. 2016, **28**(29), 6247–6252. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201504760.
- [11] QI, J. et al. Piezoelectric effect in chemical vapour deposition-grown atomic-monolayer triangular molybdenum disulfide piezotronics. *Nature Communications*. 2015, **6**, Art. 7430. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms8430.
- [12] WESTWOOD, W. D. *Physical Vapor Deposition*. In: Levy R.A. (ed.) *Microelectronic Materials and Processes*. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 164. Dordrecht: Springer, 1989, 133–201. ISBN 978-94-009-0917-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-009-0917-5_4.
- [13] NAGARAJAN, S., BARSHILIA, H. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012, **98**(1), 1–23. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2011.10.028.

- [14] MATTOX, D.M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 2nd Edition [online]. [vid. 2018-03-15]. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-physical-vapor-deposition-pvd-processing/mattox/978-0-8155-2037-5>.
- [15] MAIER-KIENER, V., DURST, K. Advanced Nanoindentation Testing for Studying Strain-Rate Sensitivity and Activation Volume. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2017, **69**(11), 2246–2255. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-017-2536-y.
- [16] WANG, S., SHAN, Z., HUANG, H. The Mechanical Properties of Nanowires. *Advanced Science*. 2017, **4**(4), Art. 1600332. Dostupné z: doi:10.1002/advs.201600332.
- [17] KUIRY, S. *Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings* [online]. [vid. 2017-12-31]. Dostupné z: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/TMT/Webinars/Advanced-Scratch-Testing-for-Evaluation-of-Coatings-Slides.pdf.
- [18] *Scratch adhesion test* [online]. [vid. 2017-12-31]. Dostupné z: <https://www.pvd-coatings.co.uk/wp-content/uploads/uploads/scratch-adhesion-test.jpg>.
- [19] KHLIFI, K., LARBI, A.B.CH. Mechanical properties and adhesion of TiN monolayer and TiN/TiAlN nanolayer coatings. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2014, **28**(1), 85–96. Dostupné z: doi:10.1080/01694243.2013.827094.
- [20] PELLEG, J. *Mechanical Properties of Materials*. Dordrecht: Springer, 2013. ISBN 978-94-007-4342-7.
- [21] KWOKA, M., KRZYWIECKI, M. Impact of air exposure and annealing on the chemical and electronic properties of the surface of SnO₂ nanolayers deposited by rheotaxial growth and vacuum oxidation. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2017, **8**, 514–521. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.8.55.
- [22] J. BAUTISTA-RUIZ, J. et al. Synthesis and Characterization of Anticorrosive Coatings of SiO₂ - TiO₂ - ZrO₂ Obtained from Sol-Gel Suspensions. *International Journal of Electrochemical Science*. 2014, **9**, 4144–4157.
- [23] BENETTI, G. et al. Direct synthesis of antimicrobial coatings based on tailored bi-elemental nanoparticles. *APL Materials*. 2017, **5**(3), Art. 036105. Dostupné z: doi:10.1063/1.4978772.
- [24] SABERI, M., ASHKARRAN, A.A. Tungsten-Doped TiO₂ Nanolayers with Improved CO₂ Gas Sensing Properties for Environmental Applications. *Surface Review and Letters*. 2017, **24**(Supp02), Art. 1850024. Dostupné z: doi:10.1142/S0218625X18500245.
- [25] TORKPUR-BIGLARIANZADEH, M., SALAMI-KALAJAHI, M. Multilayer fluorescent magnetic nanoparticles with dual thermoresponsive and pH-sensitive polymeric nanolayers as anti-cancer drug carriers. *RSC Advances*. 2015, **5**(38), 29653–29662. Dostupné z: doi:10.1039/c5ra01444a.

- [26] BILÍK, J. *Měření povrchové energie pevných látek a kapalin* [Diplomová práce]. [online]. [vid. 2018-03-22]. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. 2013. Dostupné z: <https://theses.cz/id/0z7018?info=1;isshlret=Ji%C5%99%C3%AD%3BBil%C3%ADk%3B;zpet=%2Fvyhledavani%2F%3Fsearch%3Dji%C5%99%C3%AD%20bil%C3%ADk%26start%3D1>.
- [27] *File:Contact angle.svg - Wikimedia Commons* [online]. [vid. 2018-03-03]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Contact_angle.svg.
- [28] OYOLA-REYNOSO, S. et al. Revisiting the Challenges in Fabricating Uniform Coatings with Polyfunctional Molecules on High Surface Energy Materials. *Coatings*. 2015, **5**(4), 1002–1018. Dostupné z: doi:10.3390/coatings5041002.
- [29] VERPLANCK, N., COFFINIER, Y., THOMY, V., BOUKHERROUB, R. Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces. *Nanoscale Research Letters*. 2007, **2**, 577–596. Dostupné z: doi:10.1007/s11671-007-9102-4.
- [30] SKOTNICOVÁ, K., KURSA, M. *Prášková metalurgie*. [online]. [vid. 2018-03-19]. ISBN 978-80-248-3378-1. Ostrava: VŠB – Technická univerzita, 2013. Dostupné z: <http://docplayer.cz/26650224-Praskova-metalurgie-studijni-opory.html>.
- [31] NISHINO, T. et al. The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment. *Langmuir*. 1999, **15**(13), 4321–4323. Dostupné z: doi:10.1021/la981727s.
- [32] MARMUR, A. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. [online]. [vid. 2018-03-15]. *Langmuir*, 2004, **20**(9), 3517–3519. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la036369u>.
- [33] JUNG, Y.Ch., BHUSHAN. B. Mechanically Durable Carbon Nanotube–Composite Hierarchical Structures with Superhydrophobicity, Self-Cleaning, and Low-Drag. *ACS Nano*. 2009, **3**(12), 4155–4163. Dostupné z: doi:10.1021/nn901509r.
- [34] CHANDLER, D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*. 2005, **437**, 640–647. Dostupné z: doi:10.1038/nature04162.
- [35] *Oleophobic Coatings* [online]. [vid. 2018-03-22]. Dostupné z: <https://nanoslic.com/oleophobic-coatings/>.
- [36] YEBRA, D.M., KIIL, S., DAM-JOHANSEN, K. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2004, **50**(2), 75–104. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2003.06.001.
- [37] FLEMMING, H-C. (ed.) et al. *Marine and industrial biofouling*. Berlin: Springer, 2009. ISBN 978-3-540-69794-7.

- [38] CHAMBERS, L.D., STOKES, K.R., WALSH, F.C., WOOD, R.J.K. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2006, **201**(6), 3642–3652. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.129.
- [39] *New Hull Coatings Cut Fuel Use, Protect Environment* [online]. [vid. 2018-04-28]. Dostupné z: www.navy.mil/submit/display.asp?story_id=45984.
- [40] SALTA, M. et al. Designing biomimetic antifouling surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2010, **368**(1929), 4729–4754. Dostupné z: doi:10.1098/rsta.2010.0195.
- [41] *Antifouling - Copper not so bad after all?* [online]. [vid. 2018-04-28]. Dostupné z: <https://www.sail-world.com/Australia/Antifouling--Copper-not-so-bad-after-all/-28929>.
- [42] ALMEIDA, J.R. et al. Antifouling potential of Nature-inspired sulfated compounds. *Scientific Reports*. 2017, **7**, Art. 42424. Dostupné z: doi:10.1038/srep42424.
- [43] *Underwater Hull, Appendages, and Boottop. NST Center* [online]. [vid. 2017-12-26]. Dostupné z: <http://www.nstcenter.biz/navy-product-approval-process/approved-exterior-ship-coatings/coating-systems-underwater-hull-surfaces/>.
- [44] *Surface energy - Wikipedia* [online]. [vid. 2018-03-03]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_energy.
- [45] HILD, F. *Surface Energy of Plastics* [online]. [vid. 2018-04-03]. Dostupné z: <https://www.tstar.com/blog/bid/33845/surface-energy-of-plastics>
- [46] GRUNDKE, K. et al. *Wetting measurements on smooth, rough and porous solid surfaces*. In: JACOBASCH, H.J. (eds) *Interfaces, Surfactants and Colloids in Engineering*, vol. 101. Darmstadt: Steinkopff, 1996, 58–68. ISBN: 978-3-7985-1664-9.
- [47] KWOK, D.Y., NEUMANN, A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999, **81**(3), 167–249. Dostupné z: doi:10.1016/S0001-8686(98)00087-6.
- [48] MARMUR, A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? *Langmuir*. 2003, **19**(20), 8343–8348. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0344682>.
- [49] *File:Contact angle microstates.svg - Wikimedia Commons* [online]. [vid. 2018-05-11]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Contact_angle_microstates.svg
- [50] FOWKES, F. M. Attractive Forces at Interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1964, **56**(12), 40–52.

- [51] KAELBLE, D. H. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *J. Adhesion*. 1970, **2**, 66–81.
- [52] *Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) method* [online]. [vid. 2018-03-03]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method/>.
- [53] WU, S. Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems. *Journal of Polymer Science*. 1971, **34**, 19–30.
- [54] WU, S. Polar and Nonpolar Interaction in Adhesion. *The Journal of Adhesion*. 1973, **5**(1), 39–55.
- [55] VAN OSS, C. J., CHAUNDHURY, M.K., GOOD, R. J. Interfacial Lifschitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chemical Reviews*. 1988, **88**(6), 927–941.
- [56] GINDL, M. et al. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001, **181**(1-3), 279–287. Dostupné z: doi:10.1016/S0927-7757(00)00795-0.
- [57] HEJDA, F., SOLAŘ, P., KOUSAL, J. *Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches*. In: ŠAFRÁNKOVÁ, J., PAVLŮ, J. (eds). Proceedings of the 19th Annual Conference of Doctoral Students, WDS'10 „Week of Doctoral Students 2010“, Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Prague, Czech Republic, June 1-4, 2010, Part III. Physics. Praha: Matfyzpress, 2010, 25–30. ISBN 978-80-7378-141-5.
- [58] *Drop Shape Analyzer – DSA30S* [online]. [vid. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/products/contact-angle/dsa30/drop-shape-analyzer-dsa30s/>.

7 Přílohy

Obsah přiloženého CD

A) AFM

- A1 AE10a 85C sklo 25x25um.jpg
- A2 AE10a 150C sklo 25x25um.jpg
- A3 AE10b 85C sklo 25x25um.jpg
- A4 AE10b 150C sklo 25x25um.jpg
- A5 AE10c 85C sklo 25x25um.jpg
- A6 AE10c 150C sklo 25x25um.jpg
- A7 AE10d 85C sklo 25x25um.jpg
- A8 AE10d 150C sklo 25x25um.jpg
- A9 AF9-2_150C sklo 25x25um.jpg

B) Antifouling snímky

- B1 Escherichia Coli AF12-2 85C.jpg
- B2 Escherichia Coli Standard.jpg
- B3 Staphylococcus Aureus AF12-2 150C.jpg
- B4 Staphylococcus Aureus AF12-2 85C.jpg
- B5 Staphylococcus Aureus AF8-2 150C.jpg
- B6 Staphylococcus Aureus AF8-2 85C.jpg
- B7 Staphylococcus Aureus Standard.jpg

C) Text bakalářské práce

- C1 Bakalářská práce_finální verze.pdf

D) Mechanické vlastnosti

- D1 AF0-AF1-AF2-AF3-AF4-(85-2hod)-akusticka emise.bmp
- D2 AF0-AF1-AF2-AF3-AF4-(85-2hod)-koeficient tření.bmp
- D3 AF0-AF1-AF2-AF3-AF4-(150-2hod)-akusticka emise.bmp
- D4 AF0-AF1-AF2-AF3-AF4-(150-2hod)-koeficient tření.bmp
- D5 AF0-AF5-AF6-AF7-AF8-(85-2hod)-akusticka emise.bmp
- D6 AF0-AF5-AF6-AF7-AF8-(85-2hod)-koeficient tření.bmp
- D7 AF0-AF5-AF6-AF7-AF8-(150-2hod)-akusticka emise.bmp
- D8 AF0-AF5-AF6-AF7-AF8-(150-2hod)-koeficient tření.bmp
- D9 AF0-AF9-AF10-AF11-AF12-(85-2hod)-akusticka emise.bmp
- D10 AF0-AF9-AF10-AF11-AF12-(85-2hod)-koeficient tření.bmp
- D11 AF0-AF9-AF10-AF11-AF12-(150-2hod)-akusticka emise.bmp
- D12 AF0-AF9-AF10-AF11-AF12-(150-2hod)-koeficient tření.bmp
- D13 Sklo(CoF)-Si3N4_2N-02.bmp

E) Syntéza vrstev a testování hydrofobnosti

- E1 Analýza série AE.xlsx
- E2 Analýza série AF.xlsx
- E3 Analýza série AF-2.xlsx
- E4 Výpočet složení solů AE 10.xlsx