



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNEJ A SPOTREBNEJ CHÉMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**POVRCHOVÉ ÚPRAVY BIOMATERIÁLŮ V
DIELEKTRICKOM BARIÉROVOM VÝBOJI**

SURFACE MODIFICATION OF BIOMATERIALS IN THE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE

BAKALÁRSKÁ PRÁCA

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marek Maruniak

VEDÚCI PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0989/2015** Akademický rok: **2015/2016**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Marek Maruniak**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace (2808R031)
Vedoucí práce **Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Povrchové úpravy biomateriálů v dielektrickém bariérovém výboji

Zadání bakalářské práce:

1. Provést rešerši se zaměřením na povrchové úpravy polymerních materiálů v plazmatu a na metody charakterizace povrchu pevných látek.
2. Seznámit se s metodami měření kontaktního úhlu a výpočtu volné povrchové energie pevné látky a možnostmi jejich využití v experimentu.
3. Zpracovat a vyhodnotit experimentálně získané výsledky pro různé materiály.

Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Marek Maruniak
Student(ka)

Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práca sa zaoberá opracovaním povrchov rôznych polymérnych biomateriálov pomocou plazmy generovanej za atmosférického tlaku. Plazma je generovaná medzi dvoma elektródami pričom medzi nimi je vložené dielektrikum. Za použitia tohto typu výboja sa skúma zmena povrchových vlastností opracovaného materiálu ako je povrchová energia a kontaktný uhol v závislosti na dobe opracovania. Vyhodnotenie výsledkov povrchovej analýzy bolo uskutočnené metódou merania kontaktného uhlu a povrchovej energie pomocou prístroja See System. Cieľom práce bolo porovnať zmenu povrchových vlastností materiálu pred opracovaním a po opracovaní v plazme ako aj zmenu povrchových vlastností v závislosti na dobe starnutia. Výsledky sa líšia od typu použitého materiálu.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

povrchová úprava, dielektrický bariérový výboj, See System, kontaktný uhol

ABSTRACT

The work deals with the treatment of surfaces of various polymeric biomaterials using a plasma generated at atmospheric pressure. Plasma is generated between two electrodes among which is inserted dielectric material. By using this type of discharge, the difference of treated material surface quality is being examined, ie. surface energy and contact angle according to the time of processing. Evaluation of the results of surface analysis was performed by the method of measuring the contact angle and surface energy using the apparatus See System. The goal was to compare the surface quality change, before and after processing in the plasma, as also its dependency on the time of aging. The results differs according to the type of material.

KEY WORDS

surface treatment, dielectric barrier discharge, See System, contact angle

MARUNIAK, M. *Povrchové úpravy biomateriálov v dielektrickom bariérovom výboji*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 42 s. Vedúci bakalárskej práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému Povrchové úpravy biomateriálov v dielektrickom bariérovom výboji som vypracoval samostatne pod vedením vedúcej bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

V Brne dňa

.....
(podpis autora)

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcej bakalárskej práce Mgr. Věre Mazánkovej, Ph.D. , za cenné rady a pomoc, pri meraní a spracovaní dát do bakalárskej práce.

A ďalej ďakujem Mgr. Radkovi Příkladovi, Ph.D. , za poskytnutie materiálov PHB – PLA a Bio 32 na meranie.

V Brne dňa

.....
(podpis autora)

OBSAH

1. ÚVOD	8
1.1 Kde môže plazma pomôcť?	9
1.1.1 Priemysel	9
1.1.2 Poľnohospodárstvo	9
1.1.3 Potravinárstvo	9
1.1.4 Zdravotníctvo	9
2. DIAGNOSTICKÉ METÓDY	10
2.1 Kontaktný uhol	10
2.2 Meranie kontaktného uhlu zmáčania	12
2.2.1 Metódy merania	12
2.3 Povrchová energia	14
2.4 Stanovenie povrchovej energie	18
2.4.1 Zismanova teória	18
2.4.2 Fowksová teória	18
2.4.3 Neumannova teória	18
2.4.4 Teória OWRK (Owens – Wendt – Rabel – Kaelble)	19
2.4.5 Wuova teória	19
2.4.6 Acidobázická teória	20
3. DIELEKTRICKÝ BARIÉROVÝ VÝBOJ	20
3.1 História	20
3.2 Princíp DBD	21
3.2.1 Objemový DBD výboj	22
3.2.2 Povrchový DBD výboj	23
3.2.3 Koplanárny DBD výboj	23
4. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	24
4.1 Výber materiálu	24
4.1.1 Materiál PHB PLA	24
4.1.2 Materiál Bio 32	24

4.2	Usporiadanie aparatúry	25
4.3	Zariadenie See System.....	26
4.4	Postup merania.....	27
4.4.1	Príprava materiálu	27
4.4.2	Opracovanie materiálu	27
4.4.3	Meranie kontaktného uhlu a výpočet voľnej povrchovej energie	28
5.	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	30
5.1	Zmena kontaktného uhlu a povrchovej energie po opracovaní plazmou ...	30
5.2	Zmena veľkosti povrchovej energie v závislosti na rôznej dobe opracovania	31
5.2.1	Bio 32 – hodnoty povrchovej energie po opracovaní plazmou.....	32
5.2.2	PHB – PLA – hodnoty povrchovej energie po opracovaní plazmou	33
5.3	Zmena veľkosti povrchovej energie v závislosti na dobe starnutia	34
5.3.1	Bio 32 – hodnoty povrchovej energie od doby 0 dní po dobu 16 dní	34
5.3.2	PHB–PLA – hodnoty povrchovej energie od doby 0 dní po dobu 15 dní ...	36
6.	ZÁVER.....	37
7.	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	39
8.	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK	41

1. ÚVOD

Trendom v súčasnom svete výroby a úpravy materiálov je neustále hľadanie nových smerov v odvetví spracovania materiálu, zlepšovania výrobných procesov a ich vplyvu na životné prostredie, či už vo forme spotreby prírodnej suroviny, množstva odpadu alebo zvýšenej toxicity pri procese výroby a opracovania. a taktiež znižovania finančných nákladov pri rovnakej kvalite výsledného produktu.

Jedna z možností ktorá môže byť v danom segmente prínosná pre rôzne sféry priemyslu, nielen výroby ale taktiež aplikácie daného materiálu, je úprava povrchov pomocou plazmy generovanej v dielektrickom bariérovom výboji za atmosférického tlaku.

Je to jedna z možných ciest ako upraviť povrch zvoleného syntetického materiálu moderným, ekonomickým a ekologicky šetrným spôsobom využiteľným v širokom spektre výrobných činností.

Rada výrobcov sa často dostáva do situácie, kedy je treba efektívne a pevne zlepšiť alebo použiť náterovú hmotu na materiály s povrchovými vlastnosťami, ktoré za normálnych okolností toto neumožňujú alebo veľmi komplikujú. Inokedy je treba zvýšiť zmáčavosť (hydrofilitu) povrchu a uľahčiť tak vstrebateľnosť látky do materiálu ako nosiča. Technológia atmosférického plazmového bariérového výboja (Dielectric barrier discharge – DBD) sa ponúka ako jedno z efektívnych riešení.

Jej princíp je založený na využití technológie nízko-teplotného plazmového výboja ktorý dokáže modifikovať povrchy rôznych materiálov za účelom zvyšovania adhézie a zmáčavosti a dá sa využiť nielen v priemyslových oboroch, ale i v zdravotníctve a poľnohospodárstve. Do procesu sa dajú zaradiť materiály s úplne špecifickými vlastnosťami, ktoré nejde inými bežne využívanými metódami modifikovať. V tejto práci boli použité dva typy biomateriálov a to BIO 32 a kompozitný materiál PHB - PLA. Podrobnejšie je o týchto materiáloch rozpísané v kapitole 4.1.

Plazma ako štvrté skupenstvo hmoty je kvazineutrálny ionizovaný plyn, v ktorom sa nachádzajú ióny a voľné elektróny s energiou dostatočnou k ovplyvneniu fyzikálnych vlastností materiálov, ktoré je treba modifikovať. Dielektrický bariérový výboj horí v celom objeme medzi dvoma elektródami napájanými striedavým napätím, medzi ktorými sa okrem pracovného plynu nachádza i vhodná dielektrická vrstva zabraňujúca priechodu nabitých častíc a vzniku oblúku. Výhodou takého objemového výboja je fakt, že modifikovaný materiál (textília, prášok, doska) je úplne ponorený do plazmy, a tým je zaistená rovnomerná modifikácia celého jeho povrchu. Z týchto dôvodov má nízko-teplotná plazma pracujúca pri atmosférickom tlaku pre úpravy povrchu materiálov radu výhod:

- plazma výrazne nezvyšuje teplotu opracovávaného materiálu
- neznečisťuje povrch chemicky agresívnymi látkami

- nemení štruktúru modifikovaných materiálov (zasahuje iba povrch do hĺbky rádovo nanometrov)
- znižujú sa pracovné náklady oproti vákuovým zariadeniam (vďaka tomu že sa pracuje za atmosférického tlaku ,není nutné aparaturu vyčerpávať na nízky tlak čo šetrí čas a zefektívňuje celý proces)
- vyššia účinnosť modifikácie objemového výboja v porovnaní s plazmovou tryskou
- úspora energie a času pri čistení
- plazmové výbojky za atmosférického tlaku sa môžu inštalovať na linku do väčšej priemyselnej prevádzky a dá sa dosahovať vysokých rýchlostí opracovania materiálov

1.1 Kde môže plazma pomôcť?

Atmosférická plazmová modifikácia je určená primárne pre tieto aplikácie:

1.1.1 Priemysel

- modifikácie práškových materiálov a granulátov (LDPE, HDPE) pre lepšiu dispergovateľnosť v roztokoch. Táto úprava sa využíva napríklad pri výrobe plastov a v oblasti produkcie ochranných či funkčných vrstiev
- modifikácie textílií, vlákien, povrchov fólií alebo plastových dielov (sklo, čadič, uhlík, kevlar, teflon...) pre účely tlače, lepenia a využitia v kompozitoch
- modifikácie nanotextílií, napríklad nanovláknien PCL, predovšetkým za účelom lepšej zmačavosti, čo sa dá využiť k prenosu liečivých látok

1.1.2 Poľnohospodárstvo

- ošetrovanie semien obilnín a krmovín pred ich siatím za pomoci plazmového výboja, kedy je výrazne zvýšená klíčivosť, následne dĺžka klíčkov a ich hmotnosť (primárnym dôvodom je zvýšená zmačavosť povrchu semien)

1.1.3 Potravinárstvo

- odstraňovanie spór niektorých húb, ktoré spôsobujú alergie, choroby niektorých kultúrnych plodín a kazenie potravín

1.1.4 Zdravotníctvo

- ako perspektívna dekontaminačná metóda pri sterilizácii lekárskeho pomôcok a zdravotníckych potrieb
- technológia na úpravu biomedicínskych materiálov a implantátov
- technológia má potenciál i pre liečbu chronických rán alebo kožných chorôb

Cieľom tejto práce bolo zistiť do akej miery ovplyvňuje povrchové vlastnosti materiálu opracovanie pomocou plazmy generovanej v dielektrickom výboji. Skúmané materiály boli vystavované po určitú dobu plazmatickému účinku a bola skúmaná zmena vlastností (povrchová energia) v závislosti na dobe tohto účinku. V ďalšej časti práce bola skúmaná veľkosť povrchovej energie už opracovaného materiálu a jej zmena v čase. De facto bola skúmaná degradácia vplyvu plazmy na opracovaný materiál v závislosti na čase starnutia. Výsledky sa u každého materiálu líšili či už veľkosťou povrchovej energie alebo jej zmenou počas starnutia.

2. DIAGNOSTICKÉ METÓDY

Opracovanie plazmou sa skúma pomocou merania kontaktného uhlu, podľa ktorého sa určí veľkosť voľnej povrchovej energie. Povrchová energia je najvýznamnejším faktorom ovplyvňujúcim medzifázové interakcie, ako sú adsorpcia, zmáčanie a adhézia. Táto metóda je užitočná ako v priemysle, tak i v laboratóriách k charakterizácii povrchov rôznych materiálov. (prírodné materiály, ochranné nátery, biokompatibilné materiály, polyméry) [1].

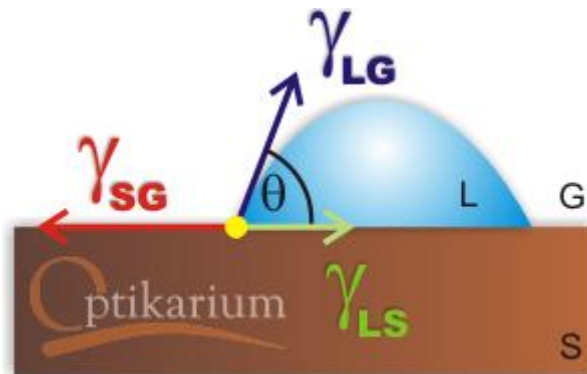
2.1 Kontaktný uhol

Znalosť kontaktného uhlu je zásadná pre nepriame metódy určujúce povrchové napätie a energiu. Veľkosť uhlu je ovplyvnená zmáčavosťou kvapaliny, čo je schopnosť kvapalín prilnúť k povrchu pevných látok. Je ovplyvnená povrchem a plynom, ktorý kvapalinu obklopuje. Rôzne kvapaliny zmáčajú rôzne povrchy s inými uhlami [2].

Kontaktný uhol je definovaný na rozhraní troch fáz, kvapaliny na pevnom povrchu v plynnom okolí. Uhol, ktorý zvierajú kvapalina v mieste styku s pevnou látkou sa nazýva kontaktný uhol zmáčania. Podľa veľkosti uhlu delíme povrchy na dve skupiny:

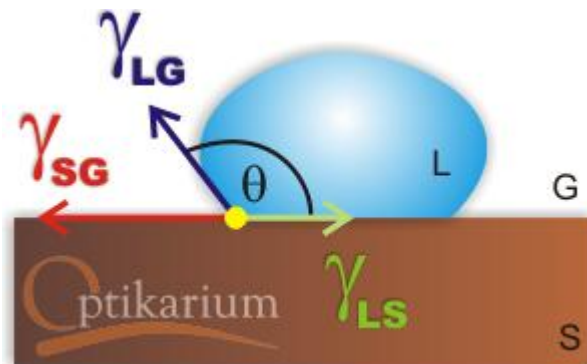
- zmáčavé
- nezmáčavé

Zmáčavé povrchy (Obrázok 1) sa nazývajú hydrofilné alebo aj lyofilné. Ku zmáčavým povrchom kvapalina prilne a jej uhol zmáčania je menší ako 90° (krajným prípadom je dokonalé zmáčanie kde kontaktný uhol je rovný 0) [2].



Obrázok 1: Zmäčavý povrch. Prevzaté z [7]

Nezmáčavé alebo hydrofóbne povrchy (Obrázok 2) sú naopak také povrchy ku ktorým kvapalina nechce prilnúť. Kontaktný uhol hydrofobných (nezmáčavých) povrchov je väčší než 90° . V extrémnom prípade vytvára kvapalina guľičky na pevnom povrchu (dokonale nezmáčavé povrchy).



Obrázok 2 Nezmáčavý povrch. Prevzaté z [7]

Youngova rovnica (1) popisuje predchádzajúce úvahy a je definíciou pre rovnováhu síl pôsobiacich na kvapku kvapaliny (l) položenú na povrchu (s) v plynnej atmosfére (v), v mieste rozhrania troch fáz. Hovorí, že súčet vektorov medzifázového rozhrania je rovný nule. Je to teda vzťah medzi kontaktným uhlom a jednotlivými medzifázovými energiami. [2]

Youngova Rovnica

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

γ_{sv} je voľná energia medzi fázami (s)-(v), γ_{sl} je voľná energia medzi fázami (s)-(l), γ_{lv} je voľná energia medzi fázami (l)-(v)

Kontaktný uhol dostaneme úpravou Youngovej rovnice (1):

$$\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = \cos \theta \quad (2)$$

2.2 Meranie kontaktného uhlu zmáčania

Kontaktný uhol zmáčania je jednou z mála priamo merateľných vlastností fázového rozhrania pevná látka/kvapalina/plyn. Je to uhol, ktorý zvierajú dotýčnica k povrchu kvapky, vedená v bode styku kvapky s rozhraním. Meranie môže byť často skreslené vplyvom nehomogenity povrchu.

Pri meraní kontaktného uhlu sa uplatňuje mnoho vplyvov (kvalita povrchu, adsorpcia látok prítomných v plynnej fáze, atď), ktoré je potreba kompenzovať alebo s nimi inak počítať. Pokiaľ budeme tieto vplyvy zanedbávať získame skreslené dáta s veľkou chybou merania.

Preto bolo vyvinutých niekoľko postupov a metód pre meranie kontaktného uhlu. Dnes sú najčastejšie používané dva postupy:

- meranie statického kontaktného uhlu na neporéznom, rovnom povrchu
- meranie dynamického kontaktného uhlu pomocou merania napätia, čo sú silové interakcie pri ponorení vzorku do testovanej kvapliny [2].

2.2.1 Metódy merania

Je niekoľko metód priameho a nepriameho merania kontaktného uhlu

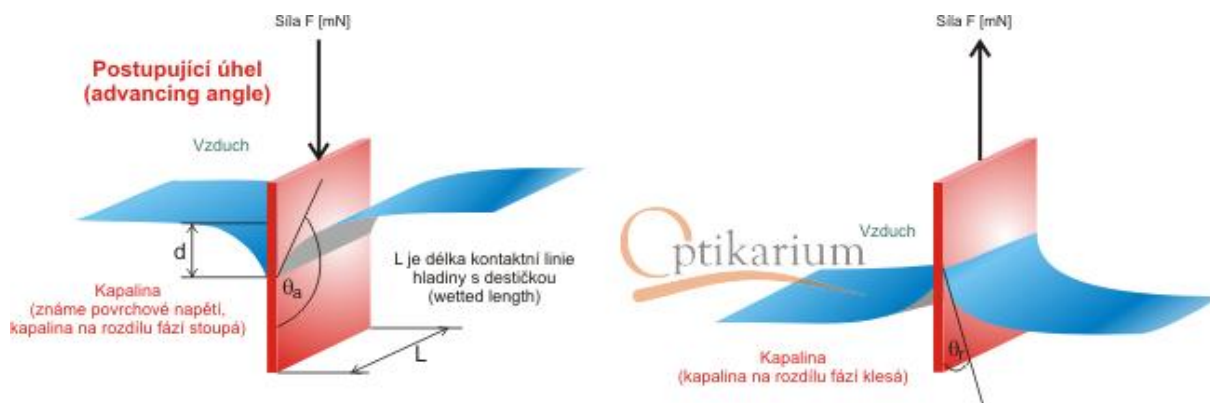
Medzi nepriame metódy patrí:

2.2.1.1 KAPILÁRNA ELEVÁCIA NA ZVISLEJ DOSTIČKE

Meria sa výška do ktorej vystúpa meniskus na zvislom povrchu dosičky ponorenej do kvapaliny. Metóda môže byť použitá k stanoveniu hodnoty kontaktného uhlu medzi kvapalinou a tuhým fázou, z ktorej je dosička zhotovená.

2.2.1.2 VYVAŽOVANIE WILHELMYHO DOSTIČKY

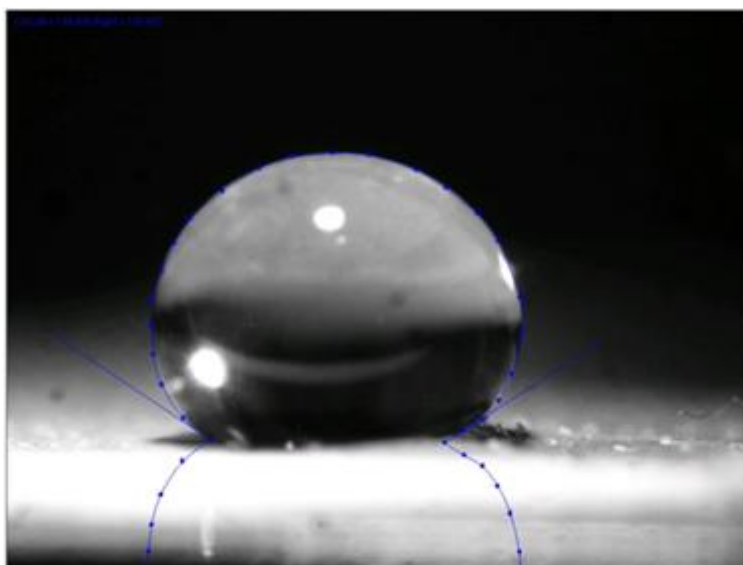
Ide o meranie sily potrebnej pre vyváženú rovnej zvislej dosičky vnorenej do kvapaliny (Obrázok 3). Časté môžu byť problémy s adsorpciou.



Obrázok 3: Vyvažovanie Wilhelmyho doštičky. Prevzaté z [7]

2.2.1.3 ANALÝZA PROFILU KVAPKY

Ak poznáme profil kvapky, tak sa dá z výšky kvapky nad profilom vypočítať pomocou trigonometrie kontaktný uhol [2].

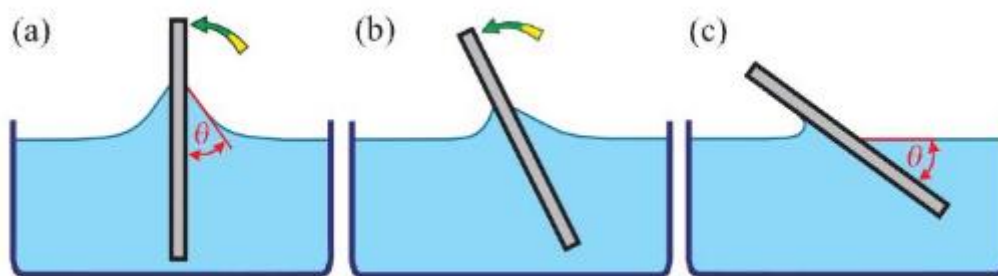


Obrázok 4: Analýza profilu kvapky. Prevzaté z [7]

Mezi priame metódy merania patrí:

2.2.1.4 MERANIE UHLU NA NAKLÁŇAJÚCEJ SA DOSTIČKE

skúmaná vzorka tvaru doštičky je ponorená do kvapaliny a nakláňaná dokiaľ povrch kvapaliny na jednej strane nie je vodorovný. V tomto okamihu je uhol, ktorý zvierá doštička s kvapalinou kontaktným uhol (Obrázok 5).



Obrázok 5: Meranie kontaktného uhlu na nakláňajúcej sa doštičke. Prevzaté z [3]

2.2.1.5 MERANIE KONTAKTNÉHO UHLU NA PRISADNUTEJ KVAPKE ALEBO BUBLINE

Metóda merania kontaktného uhlu na prisadnutej kvapke, prípadne bubline priľnajúcej k pevnej látke sú najčastejšie používané techniky pre rovné povrchy [3]. V týchto prípadoch je uhol meraný z profilu kvapky pomocou goniometrického okuláru alebo kamery [2]. Vyhodnotenie merania prebieha pomocou videokamery, mikroskopu a pc (Obrázok 6).



Obrázok 6: Schéma usporiadania aparatury na meranie kontaktného uhlu pomocou metódy prisadnutej kvapky. Prevzaté z [3]

2.3 Povrchová energia

Povrchové napätie kvapaliny a povrchová energia pevnej látky je jednou z dôležitých vlastností materiálov. Povrchové napätie ovplyvňuje chovanie kvapaliny v interakcii s pevnou látkou a určuje, aký tvar zaujme malé množstvo kvapaliny (kvapka) na povrchu pevnej látky v plynnom prostredí. Tento jav je označovaný ako zmáčavosť kvapaliny a dá sa popísať pomocou uhlu zmáčania alebo tiež kontaktného uhlu (Rovnica 2). Jeho meranie sa najčastejšie vykonáva experimentálne. Metódy sú rýchle, jednoduché a pomerne spoľahlivé.

Povrchové napätie ovplyvňuje veľkosť a tvar povrchu kvapaliny. Povrch kvapaliny má tendenciu zaujať energeticky čo možno najúspornejší stav. Čím je väčšia veľkosť povrchového napätia, tým viac sa tvar kvapiek blíži ideálnej guli. Ideálny však nie je, pretože na kvapalinu pôsobí vonkajšie sily (napr. tiažová). Pri veľmi malých vonkajších

sílách v porovnaní so silou povrchového napätia, napríklad vo vesmíre kde tiažová sila je nulová, zaujíma kvapalina tvar blízky guli. Presným dôvodom vzniku povrchovej energie je v pôsobení medzimolekulárnych síl.

Medzimolekulárne sily možno rozdeliť do dvoch skupín [1] :

- odpudivé elektrostatické sily pôsobiace medzi molekulami
- príťažlivé elektrické sily (koherentne) pôsobiace medzi molekulami (Van der Waalsove sily, polárne, vodíkové mostíky, atď.)

Veľkosť odpudivých síl klesá so vzdialenosťou rýchlejšie než veľkosť príťažlivých síl, preto existuje oblasť s najnižším potenciálom, v ktorej sa kvapaliny za bežných podmienok nachádzajú. Molekula, ktorá sa nachádza vo vnútri objemu, je obklopená ďalšími molekulami, ktoré na ňu pôsobia silami. Výslednica síl na túto molekulu je rovná nule. Pokiaľ ale uvažujeme o molekule na okraji objemu, tak potom nie je obklopená molekulami kvapaliny zo všetkých strán. Pokiaľ ale uvažujeme o rozhraní voda – vzduch, tak molekuly vzduchu budú pôsobiť na molekulu vody na rozhraní určite menšou silou než molekuly vody. Výslednica síl bude smerovať takým smerom, aby sa zmenšila plocha povrchu, takže vzniká povrchové napätie.

Pri zväčšení plochy telesa vykonávame prácu, ktorá odpovedá nárastu voľnej povrchovej energie. Povrchová energia je definovaná ako práca vykonaná pri jednotkovom zväčšení plochy. V podstate nie je rozdiel medzi povrchovým napätím a voľnou povrchovou energiou pretože jednotky (Jm^{-2} pre povrchovú energiu, Nm^{-1} pre povrchové napätie) si hodnotovo odpovedajú. Dá sa to ukázať na prípade mydlovej blany natiahnutej na slučku z drôtu, kedy pri zväčšovaní povrchu blany vyvíjame silu roztahujúcu slučku. Táto sila súvisí s dĺžkou pretiahnutia slučky a zároveň odpovedá zmene voľnej povrchovej energie [1].

Povrchové napätie je definované ako sila pôsobiaca v povrchu kvapaliny na jednotku dĺžky. Kde dF je sila kolmá v rovine povrchu pôsobí na úsečku dĺžky dl . Pri popise javov na mobilných fázových rozhraniach sa častejšie než medzifázová energia používa pojem medzifázové (povrchové) napätie, ktoré je definované ako dotyčnicová sila, pôsobiaca v smere povrchu na jednotku dĺžky. U kvapalín sa obidve veličiny, medzifázová (povrchová) energia i medzifázové (povrchové) napätie, zhodujú ako rozmerovo ($\text{N} = \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$, $\text{J} = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1} = \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$), tak aj číselne [3].

$$\gamma = \frac{dF}{dl} \quad (3)$$

Obdobne voľná povrchová energia je definovaná ako práca potrebná k vytvoreniu jednotkovej plochy.

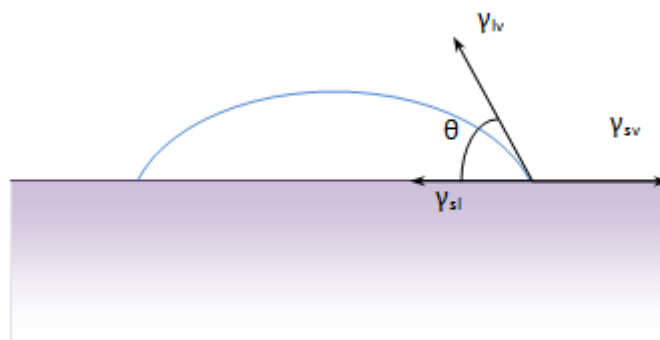
$$\gamma = \frac{W}{\Delta A} \quad (4)$$

Konštanta úmernosti γ má význam izotermickej vratnej práce potrebnej k jednotkovému zväčšeniu plochy fázového rozhrania. Je označovaná termínom povrchová energia v

prípade rozhrania tuhá látka/plyn. V prípade mobilného rozhrania kvapalina/plyn alebo kvapalina/kvapalina ide o medzifázovú energiu. Zjednodušene povedané povrchová energia je energia potrebná k zväčšeniu povrchu kvapaliny o jednotkovú plochu.

Stanovenie povrchovej energie priamym meraním je problematické. Častejšie sa používajú metódy, ktoré využívajú nameraný kontaktný uhol a ktoré sú doteraz najjednoduchšími metódami pre určenie povrchovej energie. Jedna z týchto metód je použitá aj v tejto práci. Pre výpočet povrchovej energie existuje mnoho teórií, ktoré vychádzajú z Youngovho vzťahu (Rovnica 1).

Tento vzťah popisuje situáciu malej kvapky tekutiny označovanej l (z anglického liquid) na vodorovnej podložke s (solid) obklopenej plynnou atmosférou v (vapor) (Obrázok 7). Táto kvapka môže teoreticky zaujímať ľubovoľný tvar od jednoatómovej vrstvičky po guľovú plochu. Inými slovami môže teoreticky zaujímať zoskupenia s kontaktným uhlom z intervalu 0° až 180° . Pokiaľ je tento uhol v rozmedzí 0° až 90° vravíme, že kvapalina povrch zmáča, v opačnom prípade povrch kvapalina nezmáča. Pokiaľ je použitou kvapalinou voda rozlišujeme povrchy podľa zmáčavosti na hydrofilné (povrchy s vysokou energiou) a hydrofóbne (povrchy s nízkou energiou).



Obrázok 7: Schématické znázornenie interakcie kvapky s povrchom podložky. Prevzaté z [1].

Tieto rovnice platia pre ideálne chovanie kvapalín v interakcii s tuhú látkou. V skutočnosti je veľkosť kontaktného uhlu ovplyvnená faktormi ako sú kvalita povrchu, výskytu mikrotrhliniek, chýb materiálu či schopnosťou rozostierania kvapaliny na povrchu. Musíme poznať hodnoty γ_{lv} , γ_{sv} , γ_{sl} aby sme tieto faktory mohli kvantifikovať. Na to potrebujeme definovať určité termodynamické veličiny. *Práca adhézie* charakterizuje interakcie medzi dvoma rôznymi fázami. Jedná sa o prácu, ktorá je potrebná k odtrhnutiu fáz A a B spojených rozhraním o jednotkovej ploche (Obrázok 8) [3].

Práca adhézie
$$W_a = \gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AC} = \gamma_{AC} (\cos \theta + 1) \quad (5)$$

$$W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} (\cos \theta + 1) \quad (6)$$

Vzťah medzi adhéznou prácou a jednotlivými medzifázovými energiami troch stýkajúcich sa fáz popisuje Duprého rovnica.

Duprého rovnica

$$W_a = \gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB} \quad (7)$$

Kohézna práca je práca potrebná k roztrhnutiu stĺpca kvapaliny o jednotkovom priereze.

Kohézna práca

$$W_k = 2 \cdot \gamma_{AC} = 2 \cdot \gamma_{lv} \quad (8)$$

Ak je adhézna práca väčšia než kohézna ($W_a \geq W_k$), platí :

$$S_{A/B} = W_a - W_k = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$$

$S_{A/B}$ je rozdiel medzi kohéznu a adhéznou prácou nazývaný aj Harkinsonov rozostierací koeficient alebo aj koeficient rozprestrenia.

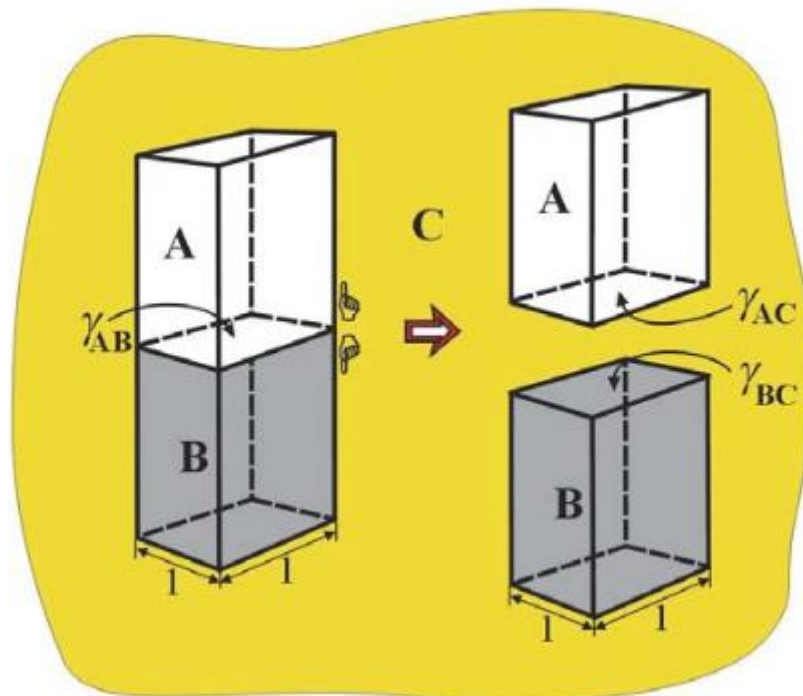
Koeficient rozprestrenia

$$S_e = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} (\cos \theta - 1) \quad (9)$$

Tieto rovnice nakoniec zdefinujú veličinu ktorá charakterizuje ako veľmi je daný povrch zmáčateľný. Je to energia resp. práca zmáčania W_e .

Energia zmáčania

$$W_e = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (10)$$



Obrázok 8: Odvodenie adhéznej práce. Prevzaté z [3]

2.4 Stanovenie povrchovej energie

Možnosti priameho stanovenia sú dost obmedzené a väčšina z nich je použiteľná iba pre určitú skupinu pevných látok alebo pre špeciálne podmienky. Povrchovú energiu pevnej látky je možné vypočítať z povrchovej energie kvapaliny.

Pre stanovenie povrchového napätia sa môžu použiť experimentálne metódy delené do troch skupín:

- statické
- semistatické
- dynamické

K experimentálnemu stanoveniu povrchovej energie pevnej látky je možné použiť metódy založené na meraní uhlu zmáčania. Voľná povrchová energia môže byť potom stanovená pomocou rôznych teórií.

2.4.1 Zismanova teória

Stavia na častej (experimentálne overenej) lineárnej závislosti funkcie kosinus kontaktného uhlu na voľnej povrchovej energii [1]. Základom Zismanovej teórie bolo meranie kontaktných uhlov pre sériu kvapalín, na rovnakej pevnej vzorke. Táto metóda je založená na meraní závislosti $\cos \theta$, k celkovému povrchovému napätiu kvapaliny γ_l . Hodnoty kontaktných uhlov Zisman vyjadril ako funkciu celkovej povrchovej energie kvapaliny. Získal rovnicu $\cos \theta = f(\gamma_l)$. Lineárnou extrapoláciou ($\cos \theta \rightarrow 0$) získal kritické povrchové napätie, čo odpovedalo prípadu kedy kvapalina ideálne zmáča povrch pevnej látky. Zismanová rovnica potom dostala tvar :

$$\cos \theta = 1 + b(\gamma_{crit} - \gamma_l) \quad (11)$$

Parameter b je konštanta pre sadu použitých kvapalín [3].

2.4.2 Fowksová teória

Vychádza z predpokladu povrchovej energie ako miery príťažlivých síl povrchových vrstiev kvapaliny a pevnej látky. Do svojej podstaty zahŕňa len nepolárne interakcie a predpokladá vzájomnú aditívnosť všetkých druhov interakcií:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (12)$$

γ^d označuje disperznú zložku povrchovej energie. Disperzný podiel povrchovej energie bol stanovený z merania kontaktného uhlu aspoň jednej čistej disperznej kvapaliny [1], [3].

2.4.3 Neumannova teória

Neumann a Kwok navrhovali použitie rovnice kde povrchové napätie by malo byť považované za funkciu povrchovej energie kvapaliny a povrchovej energie ideálneho

pevného povrchu (hladkého, homogenného bez trhlínok). Stavová rovnica bola zapísaná v tvare:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}} \quad (13)$$

Na výpočet medzifázového napätia pre reálne systémy sa zavádza premenná ktorá slúži ako korelačný faktor pre odchylky od geometrického priemeru.

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = 2\Theta\sqrt{\gamma_s\gamma_l} \quad (14)$$

Premenná Θ je označovaná ako interakčný parameter a pre výpočet komplexnejších systémov navrhol Kwok empirický vzťah:

$$\Theta = e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (15)$$

Kde β značí univerzálnu konštantu, ktorá sa číselne rovná hodnote $0,0001247 (m^2mJ)^2$. Použitím týchto parametrov odvodil vzťah:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s\gamma_l} e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (16)$$

Ak je známe povrchové napätie kvapaliny, s použitím Youngovej rovnice (1) sa počíta celková povrchová energia na základe vzťahu:

$$(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s\gamma_l} e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2} \quad (17)$$

2.4.4 Teória OWRK (Owens – Wendt – Rabel – Kaelble)

Táto metóda vychádza z Fowksovej teórie. OWRK metóda potrebuje aspoň dve testovacie kvapaliny k stanoveniu celkovej povrchovej energie a počíta ju ako súčet disperznej (tu využíva Fowkovú teóriu) a polárnej energie, ktorá vychádza z energie vodíkových väzieb [3]:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^d\gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p\gamma_l^p}\right) \quad (18)$$

γ^p označuje disperznú zložku povrchovej energie.

2.4.5 Wuova teória

Wuova metóda býva taktiež označovaná ako metóda harmonického priemeru (Harmonic-Mean Method). Pre jej vyhodnotenie sa vyžadujú aspoň dva druhy testovacích kvapalín s rôznymi povrchovými napätiami. Táto metóda využíva voľnú energiu príľhavosti medzi dvoma fázami, ktorá odpovedá harmonickému priemeru z dvoch oddelených fáz [3]. Pri

výpočte predpokladá disperznú i polárnu zložku povrchovej energie, ktorá býva najčastejšie uvádzaná takto [1]:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta_i) = 4 \left(\frac{\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_l^p \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p} \right) \quad (19)$$

2.4.6 Acidobázická teória

Ako je zrejmé už z názvu teória vychádza z acidobázických interakcií. Celková energia sa opäť počíta ako súčet nepolárnej zložky, označovanej indexom LW a polárnej zložky označovanej indexom AB. Tá je definovaná ako interakcia elektrónových donorov a akceptorov:

$$\gamma^{AB} = \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (20)$$

Celkovú povrchovú energiu testovaného materiálu je potom možné vypočítať na základe vzťahu:

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+} \right) \quad (21)$$

Táto teória potrebuje pre vyhodnotenie najmenej tri kvapaliny. Je možné použiť viacej kvapalín a pre získanie hodnoty celkovej povrchovej energie a jej častí sa dá použiť regresná metóda. [3]. Teória bola použitá aj v tejto práci pri výpočte voľnej povrchovej energie pomocou programu See Software.

3. DIELEKTRICKÝ BARIÉROVÝ VÝBOJ

3.1 História

DBD výboje, sú známe už viac než sto rokov. Prvé experimenty vykonal v roku 1857 Siemens, ktorý sa zaoberal výrobou ozónu. Po nasledujúce desaťročia sa stala generácia ozónu a tiež oxidu dusíka v DBD predmetom podrobného výskumu.

Dôležitý krok k charakterizácii výboja urobil inžinier Budd , ktorý zistil, že elektrický prúdenie pri atmosférickom tlaku medzi rovinnými rovnobežnými elektródami pokrytými dielektrikom sa prejaví v podobe veľkého počtu tenkých filamentov s krátkou dobou života . Získal prvé fotografické stopy týchto mikrovýbojov a osciloskopom zaznamenal tiež priebeh napätia a prúdu [4].

Tvorba ozónu v DBD bola ďalej skúmaná v USA v Európe v Rusku a v Japonsku. Išlo predovšetkým o pochopenie fyzikálnych, chemických, prípadne plazmovo - chemických procesov v DBD, ktoré potom viedli nielen k zlepšeniu generátorov ozónu, ale aj k nájdeniu nových uplatnení v priemysle ako napríklad úprava povrchov, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition je proces používaný na nanášanie tenkých vrstiev zo stavu plynu (pary) do pevného skupenstva na určitom podklade), kontrolu znečistenia, excitácia CO₂ laserov, využitie DBD v plazmových obrazovkách, atď. [4].

3.2 Princíp DBD

Výboj je nazývaný bariérovým ak sú elektródy oddelené minimálne raz dielektrickou vrstvou. Dielektrikum vložené medzi elektródy znižuje maximálnu hustotu prúdu, stabilizuje výboj a umožňuje tak vytvoreniu neizotermickej plazmy. K zapáleniu bariérového výboja sú bežne používané zdroje striedavého napätia o frekvencii niekoľkých kilohertzov a napätí niekoľkých kilovoltov. V praxi sa používa celý rad usporiadaní a geometrie elektród. Podľa vzájomnej polohy elektród a dielektrika sa môžu bariérové výboje rozdeliť na objemové a povrchové. Elektródy môžu byť plošné, cylindrické a pod.

Dielektrický výboj sa vyskytuje v dvoch módoch :

- filamentný
- homogénny

Filamentárny mód

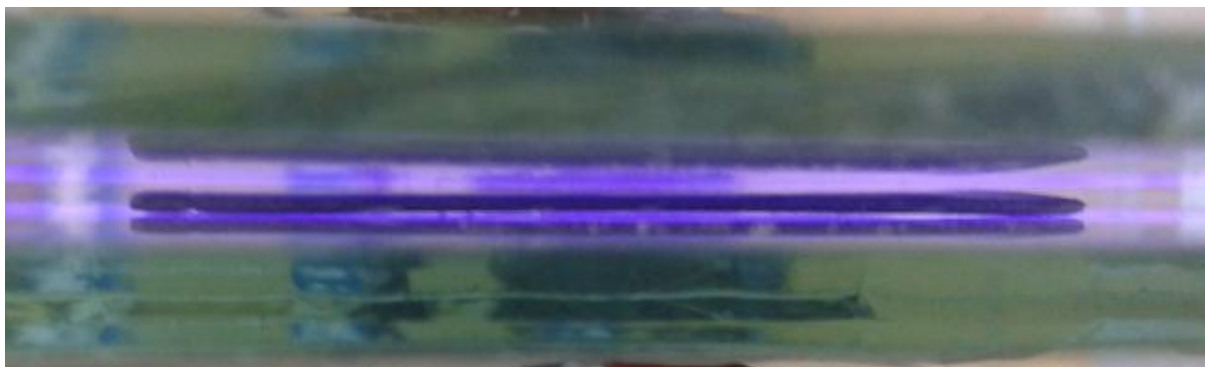
Najčastejšie sa bariérový výboj vyskytuje práve vo filamentárnom móde (Obrázok 9). Akonáhle elektrické pole na elektródach dosiahne kritickej hodnoty, začne dochádzať k prierazom po celej ploche medzi elektródou a dielektrikom nasledované vznikom filamentov, teda mikrovýbojov. Vlastnosti jedného filamentu nie sú príliš závislé na vlastnostiach (amplitúda , frekvencia) privedeného napätia. Sú dané iba vlastnosťami použitého plynu, dielektrika a konfigurácií elektród. Veľkosť amplitúdy napätia má vplyv iba na množstvo vznikajúcich filamentov. Nezávislosť vlastností filamentov na vlastnostiach elektrického poľa prestáva platiť, pokiaľ je doba nárastu napätia porovnateľná s dobou trvania filamentu. Značnou nevýhodou filamentárneho módu je jeho nehomogenita [9].



Obrázok 9: Filamentárny mód. Prevzaté z [11]

Homogénny mód

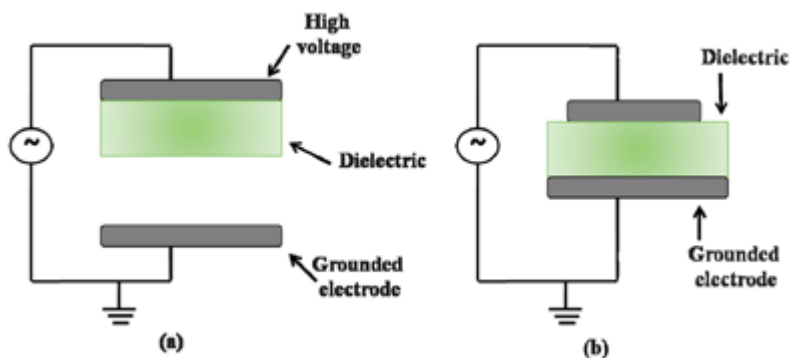
Za určitých podmienok je možné získať zdanlivo homogénny difúzny mód (Obrázok 10). V tomto móde nie je možné priamo rozlíšiť jednotlivé vlákna, výbojový kanál pokrýva prakticky celú plochu dielektrika. Kľúčovým parametrom pre pracovný mód je použitý pracovný plyn, napätie a prúd dodávaný zdrojom a konfigurácia elektród [9].



Obrázok 10: Homogénny mód. Fotené v plazmochemickom laboratóriu FCH VUT v Brne

Ako dielektrikum sa používajú materiály s vysokou dielektrickou pevnosťou (sklo, kremenné sklo, keramické materiály, tenká glazúra alebo polymérne vrstvy). Dielektrické bariérové výboje môžu byť rozdelené podľa niekoľkých parametrov. Napríklad podľa spôsobu budenia výboja delíme DBD na striedavé, rádiovýchvlnové alebo mikrovlnné. Podľa usporiadania elektród rozlišujeme druhy DBD na objemové (Obrázok 11), povrchové (Obrázok 12) a koplanárne (Obrázok 13) [5].

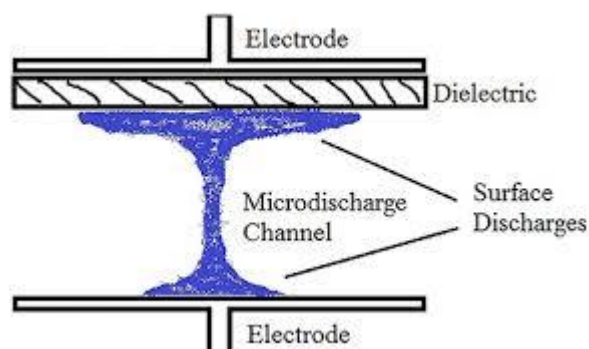
3.2.1 Objemový DBD výboj:



Obrázok 11: Princíp objemového DBD výboja. Prevzaté z [11]

Elektródy sú umiestnené rovnobežne a bývajú planárne alebo cylindrické.

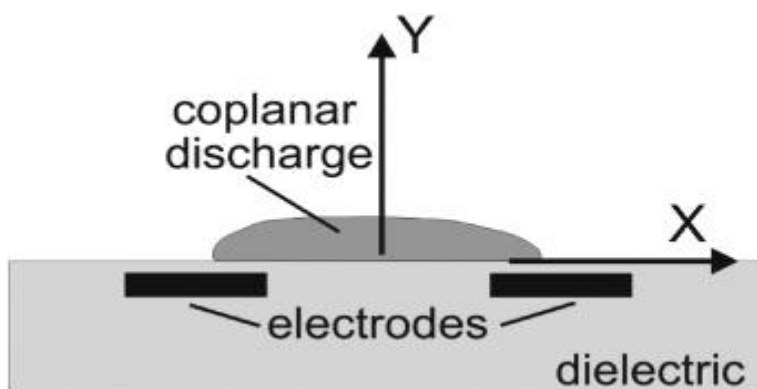
3.2.2 Povrchový DBD výboj



Obrázok 12: Princíp povrchového DBD výboje. Prevzaté z [11]

Prvá elektróda je celá pokrytá dielektrikom. Druhá elektróda je umiestnená na druhej strane toho istého dielektrika a je menších rozmerov než prvá elektróda.

3.2.3 Koplanárny DBD výboj



Obrázok 13: Schéma koplanárneho DBD výboja. Prevzaté z [11]

Elektródy sú umiestnené priamo vo vnútri dielektrika. Plazma nie je v priamom kontakte s elektródami. Elektródy sú konfigurované tak že na prvú elektródu je privedené vysoké napätie a druhá elektróda je uzemnená. Takto sa umiestnenie elektród strieda na celom dielektriku [6].

4. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentálnej časti som sa zaoberal meraním kontaktného uhlu a výpočtom povrchovej energie za účelom analýzy povrchových vlastností materiálu pred a po opracovaní plazmou. Na stanovenie kontaktného uhlu bola použitá metóda analýzy profilu kvapky, ktorá bola rozpísaná v kapitole 2.2.1, pomocou prístroja See System. Následne z hodnôt merania kontaktného uhlu medzi vzorkou (polymér PHB-PLA, Bio 32) a kvapalinou bola vypočítaná povrchová energia programom See Software.

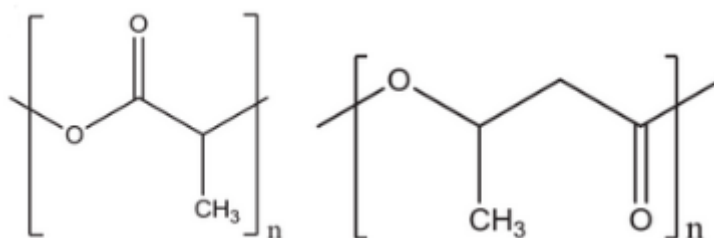
4.1 Výber materiálu

4.1.1 Materiál PHB PLA

Na experiment bol vybraný materiál s označením PHB - PLA (1 : 1). Je to zmes dvoch polymérov: polyhydroxybutyrát (PHB) a polymliečna kyselina (PLA) v pomere 1 : 1. Ide o plastickú hmotu vyrobenú z biomasy. Tento polymér je biologicky odbúrateľný čo z neho robí potenciálnu náhradu niektorých obalových materiálov. Môže byť využívaný tam, kde je potreba použiť plast so skrátenou dobou životnosti, alebo tam, kde sa vyžadujú vyššie požiadavky na kvalitu a zdravotnú nezávadnosť - čo sú najmä nemocničné zariadenia, ale taktiež môže byť použitý ako produkt pre domácnosť a kuchyňu, kde prichádza plast do styku s potravinami. Nevýhodou tohto materiálu je že je krehký čo obmedzuje jeho potenciálne využitie.

4.1.2 Materiál Bio 32

Druhým materiálom skúmaným v rámci praktickej časti bakalárskej práce bol materiál s označením Bio 32. Tento materiál je oproti kopolyméru PHB - PLA pružnejší a menej krehký. Materiál Bio 32 je zmes viacerých chemikálií ako sú napríklad nitrid boritý a tributylacetylitrát, no jeho hlavnou zložkou je polymér P3HB (poly-3-hydroxybutyrát). Tento materiál je podobne ako PHB - PLA biologicky odbúrateľný čo z neho robí perspektívnu alternatívu k dnes často používaným nerozložiteľným polymérom.



Obrázok 14: Hlavné zložky biomateriálov PHB PLA a Bio 32. Vľavo: chemický vzorec polymliečnej kyseliny (PLA) Vpravo: chemický vzorec poly(3-hydroxybutyrát-u) (P3HB). Prevzaté z [10].

4.2 Usporiadanie aparatúry

Experimentálna aparatúra pre prácu s DBD výbojom sa skladá z generátora vysokého napätia, dvoch elektród s nastaviteľnou vzdialenosťou medzi ktorými je dielektrikum, prietokomerov (Obrázok 16) ktoré zabezpečujú prísun plynného média o definovanom objemovom prietoku, časovaču doby výboja a časti na odvod splodín po plazmatickom výboji. Na sledovanie výkonu slúži wattmeter, ktorý je zapojený pred generátorom. Aparatúra na tvorbu plazmového výboja je zobrazená na Obrázok 15.



Obrázok 15: Experimentálne usporiadanie zariadenia na generáciu DBD výboja



Obrázok 16: Detail prietokomeru používaného počas experimentu

4.3 Zariadenie See System

Meranie kontaktného uhlu bolo vykonávané pomocou zariadenia See System (Obrázok 17) čo je skratka pre Surface Energy Evaluation System. Jedná sa o prístroj slúžiaci na meranie povrchového napätia pevných látok, povrchovej energie kvapalín a kontaktného uhlu medzi povrchom vzorky a kvapkou kvapaliny. Tento prístroj je výrobkom firmy Advex Instruments [6]. Zariadenie sa skladá z podložného stolíka pre umiestnenie vzorky, CCD kamery, ktorá sníma kvapku kvapaliny na povrchu vzorky, v našom prípade polyméru PHB-PLA a materiálu s označením BIO 32. Zariadenie sa dá riadiť aretačnými skrutkami pre posuv stolíka a kamery. Prístroj je pripojený k počítaču, kde sa dáta ďalej spracovávajú pomocou softvéru See Software dodávaného so zariadením. Týmto spôsobom možno spočítať kontaktný uhol medzi kvapalinou a pevnou látkou. Tiež sa dá spočítať povrchové napätie, pomocou niekoľkých modelov [6]. My sme použili model trojkvapalinový (Acidobázická teória), pri ktorej sme použili dve polárne (glycerol, etylénglykol, voda) a jednu nepolárnu (diiodmethan) kvapalinu.

Pozn: Pri prvom meraní zmeny kontaktného uhlu pred a po opracovaní plazmou bol používaný glycerol ako jeden z modelov polárnej kvapaliny. Pri ďalších meraniach bola kvôli ľahšej manipulácii namiesto glycerolu používaná deionizovaná voda.



Obrázok 17: Zariadenie See System. Prevzaté z [8]

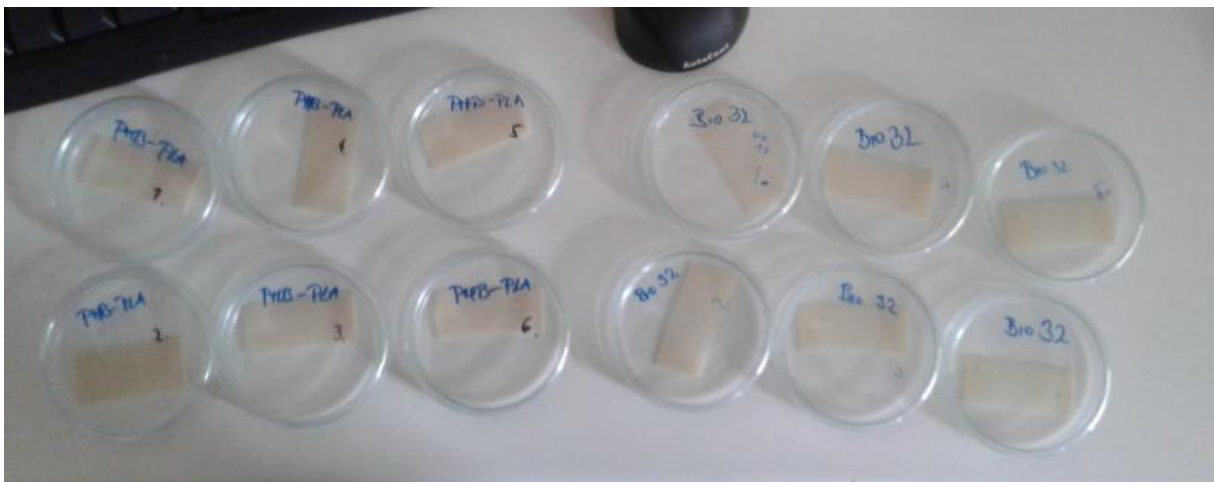
4.4 Postup merania

4.4.1 Príprava materiálu

Zvolený materiál bol rozstrihaný na rovnakú veľkosť (2x5 cm). Každá vystrihnutá časť bola dôkladne očistená ethanolom a následne vysušená prúdom vzduchu. Po vysušení bola táto vzorka prenesená do petriho misky. Takto boli očistené aj materiály ktoré neboli vystavené účinku plazmatického výboja. (Obrázok 18)

4.4.2 Opracovanie materiálu

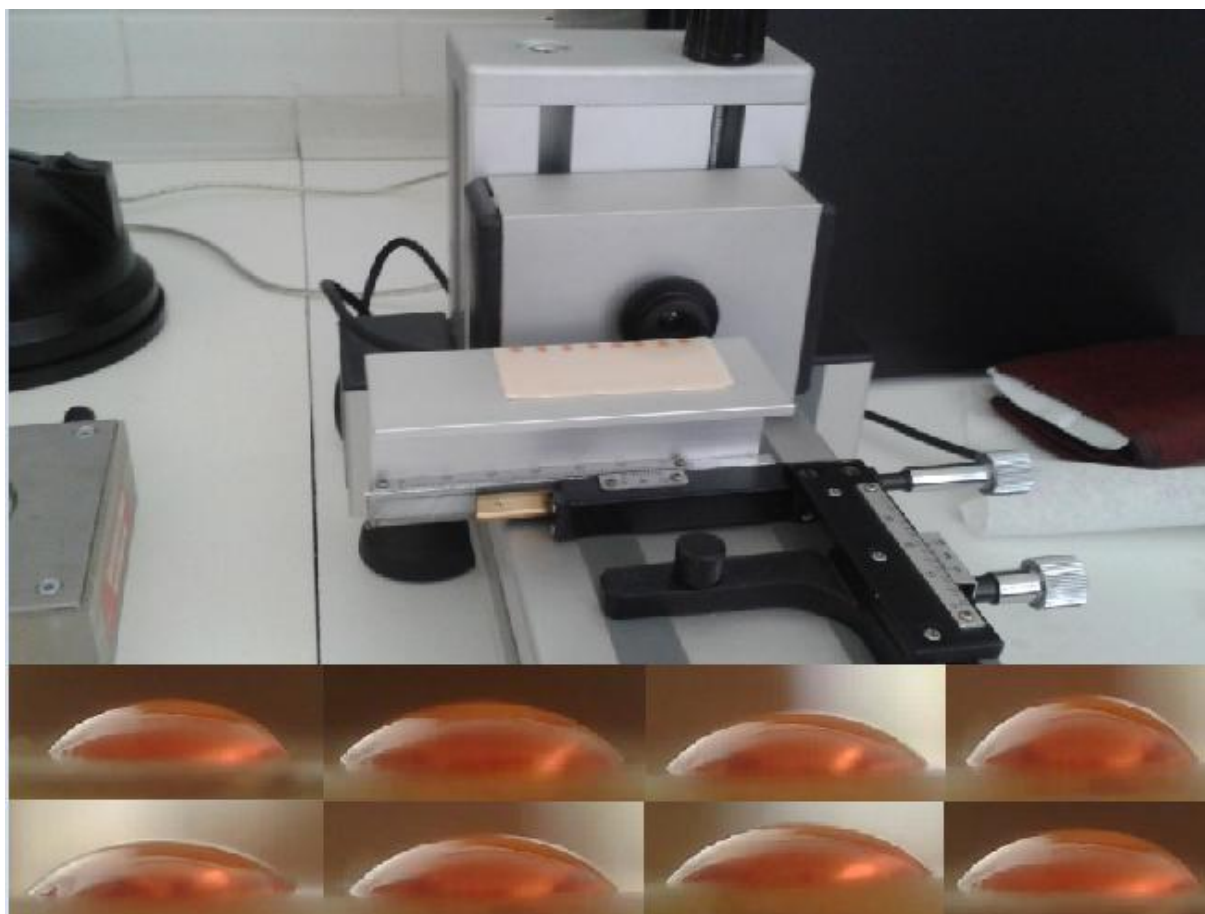
Na začiatku bol nastavený prietok nosného plynu (približne 5 l/s). Vzorka bola vložená do priestoru DBD reaktoru, ktorý slúži na generáciu DBD výboja. Tlak v aparátúre bol atmosférický. Plyným médiom bol argón a doba expozície bola časovačom nastavená na požadovanú hodnotu. Po opracovaní vzorky plazmou bol zastavený prietok nosného plynu a vzorka ihneď prenesená do označenej petriho misky (petriho misky boli označené podľa typu opracovaného materiálu a čísla vzorky ktorá bola opracovávaná). Následne bola zmeraná veľkosť voľnej povrchovej energie na zariadení See System a to u troch kvapalín: dvoch polárnych (glycerol, etylénglykol, voda) a jednej nepolárnej (diiodmethan).



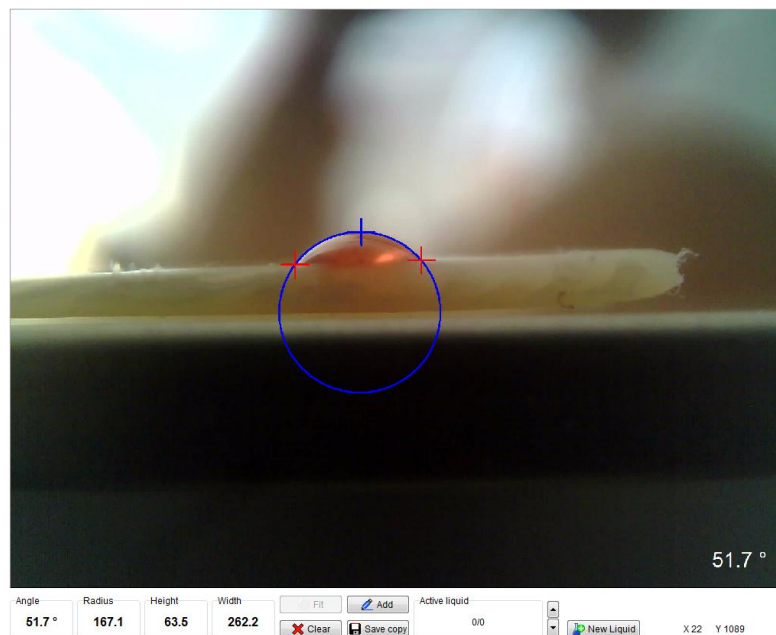
Obrázok 18: Očistené vzorky v označených petriho miskách pripravené na meranie

4.4.3 Meranie kontaktného uhlu a výpočet voľnej povrchovej energie

Opracovaná vzorka bola pinzetou prenesená na ručne ovládateľný posuvný stolík zariadenia. Potom bola na vzorku nanosená pomocou mikropipety séria kvapiek pre prvú z troch skúmaných kvaplín o rovnakom objeme (2 μl). Následne bola každá kvapka odfotená CCD kamerou po ručnom zaostrení obrazu. (Obrázok 19) Tento postup sa zopakoval aj pre zvyšné dve merané kvapaliny. Pre každú fotografiu bola vytvorená kružnica aproximáciou pomocou troch bodov ktoré na rozhraní kvapalina /vzduch definoval užívateľ. (Obrázok 20) Kontaktný uhol bol vypočítaný programom See Software pre každú kvapku zvlášť. Celková povrchová energia opracovaných ako tiež neopracovaných vzoriek bola vypočítaná softvérom See Software pomocou Acidobázická teória. K tejto časti treba ešte spomenúť obmedzenia ktoré takéto meranie so sebou prináša: Zdĺhavé ručné zaostrovanie kvapky kedy môže vzniknúť nie úplne ostrý obraz, ručné nanášanie kvapiek mikropipetou, ktoré je náročné na citlivosť s ktorou sa kvapka nanáša na povrch vzorky a v podstate ručné nafiťovanie kružnice pomocou troch užívateľom definovaných bodov.



Obrázok 19: Hore: zariadenie See System na ktorom je vzorka PHB PLA s nanosenou sériou kvapiek diiodmethanu Dole: detail fotografií vytvorený CCD kamerou pre každú kvapku zvlášť. Fotografie boli zhotovené v plazmochemickom laboratóriu FCH VUT v Brne



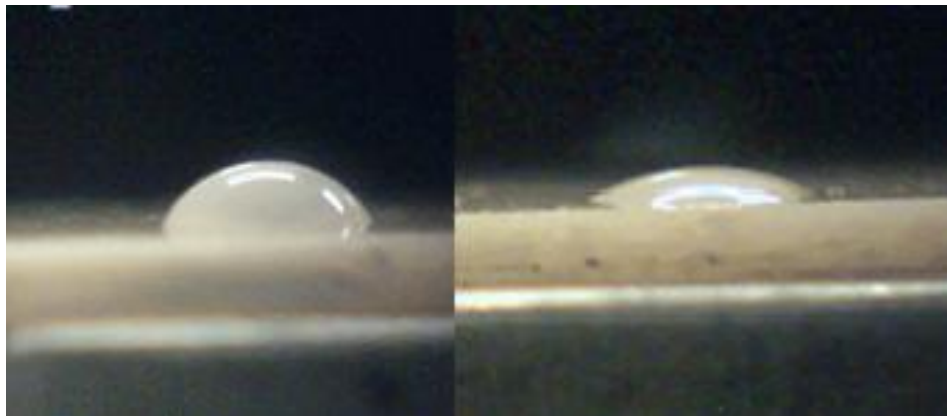
Obrázok 20: Uživatelské prostredie programu See Software: naitovaná kružnica s vypočítaným kontaktným uhlom pre diiodmethan nanosený na vzorke PHB – PLA

5. VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tejto časti práce sú zhrnuté a okomentované výsledky uskutočnených experimentov a meraní. Najprv bola skúmaná zmena povrchovej energie u vzorky PHB PLA pred opracovaním a po opracovaní plazmou. Pri experimente boli ako polárne kvapaliny merané glycerol a etylénglykol. V nasledujúcich experimentoch pri meraní povrchovej energie, či už materiálu Bio 32 alebo PHB - PLA bola kvôli ľahšej manipulácii namiesto glycerolu používaná deionizovaná voda. Ďalší experiment mal za úlohu zmerať ako sa mení veľkosť povrchovej energie v závislosti na dobe opracovania vzorky a to pre oba materiály. Na záver bola meraná postupná zmena povrchovej energie v závislosti na dobe starnutia vzorky, taktiež pre oba zvolené materiály. Výsledky meraní kontaktných uhlov a povrchovej energie sú uvedené v jednotlivých podkapitolách.

5.1 Zmena kontaktného uhlu a povrchovej energie po opracovaní plazmou

Meral som kontaktný uhol najprv u opracovného a potom u neopracovného materiálu PHB – PLA u troch rôznych kvapalín. Opracovaný materiál bol vystavený plazmatickému účinku po dobu 10 sekúnd. Z troch kvapalín najvýraznejší rozdiel pred a po opracovaní vykazovalo meranie kontaktného uhlu glycerolu (Obrázok 21). Pri experimentoch bol tvar kvapky aproximovaný pomocou kružnice (Obrázok 22) a z toho potom softvér určil kontaktný uhol pre jednotlivé kvapaliny.



Obrázok 21: Vľavo: kvapka glycerolu na neopracovanej vzorke PHB PLA. Vpravo: kvapka glycerolu na opracovanej vzorke PHB – PLA



Obrázok 22: Aproximovaná kružnica pomocou troch bodov v programe See Software

Prehľadný súhrn výsledkov merania veľkosti kontaktných uhlov opracovaného a neopracovaného materiálu pre model troch kvapalín je uvedený v Tabuľka 1

Tabuľka 1: Namerané kontaktné uhly pre tri kvapaliny u opracovaného a neopracovaného PHB – PLA materiálu

Číslo merania	Opracovaný PHB-PLA			Neopracovaný PHB-PLA		
	etylénglykol[°]	diiodmethan[°]	glycerol[°]	etylénglykol[°]	diiodmethan[°]	glycerol[°]
1	18,2	40,3	44,8	52,0	35,3	52,7
2	18,4	41,2	47,0	44,6	33,2	53,6
3	18,9	48,7	46,8	49,3	22,6	51,7
4	17,9	47,4	36,2	45,9	29,1	57,3
5	24,5	48,5	33,0	49,9	38,4	55,2
6	20,7	50,8	44,1	58,9	30,2	54,1
7	23,9	45,2	30,8	46,9	26,7	57,3
8	24,5	23,6	31,0	52,1	24,6	61,4
9	17,9	48,1	32,8	50,2	24,1	55,6
10	23,2	50,3	49,9	48,2	-	-
Priemer	20,8	44,4	39,6	49,8	29,4	55,4

Z nameraných hodnôt kontaktného uhlu potom See Software pomocou acidobázického modelu (Acidobázická teória) vypočítal povrchovú energiu pre neopracovaný a opracovaný materiál.

Diskusia výsledkov

Z experimentu vyplýva že pri vzorke ktorá bola opracovaná v plazme došlo k zníženiu povrchovej energie a tým pádom k zníženiu zmáčavosti materiálu. (Hodnota " gtotal " u neopracovaného materiálu je 213,65 mJ/m² u opracovaného je to 85,33 mJ/m²).

5.2 Zmena veľkosti povrchovej energie v závislosti na rôznej dobe opracovania

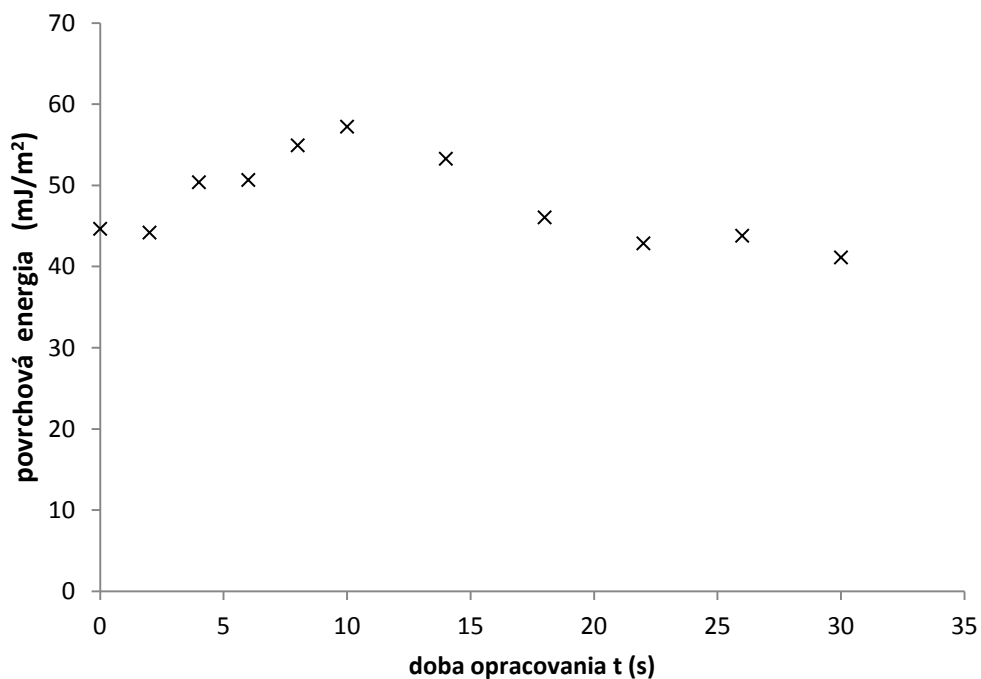
Zmena povrchovej energie bola meraná pre dva materiály a to Bio 32 a PHB - PLA. Boli vyskúšané rozličné doby opracovania vzoriek. Vzorky boli namerané postupom opísaným v kapitole 4.4. Doba opracovania sa pohybovala v rozmedzí od 0 sekúnd (neopracovaný materiál) po čas 30 sekúnd. Následne boli zaznamenané a zapísané dáta. Podrobnosti sa nachádzajú v podkapitolách 5.2.1 a 5.2.2. Dáta boli spracované pomocou softwaru See Software.

5.2.1 Bio 32 – hodnoty povrchovej energie po opracovaní plazmou

Tabuľka 2: Popisuje zmenu veľkosti povrchovej energie v závislosti na dobe opracovania vzorky

Pozn.:VPE je skratka pre voľnú povrchovú energiu

Doba opracovania [s]	VPE[mJ/m ²]
0	44,65
2	44,19
4	50,39
6	50,67
8	54,93
10	57,23
14	53,28
18	46,06
22	42,86
26	43,80
30	41,13

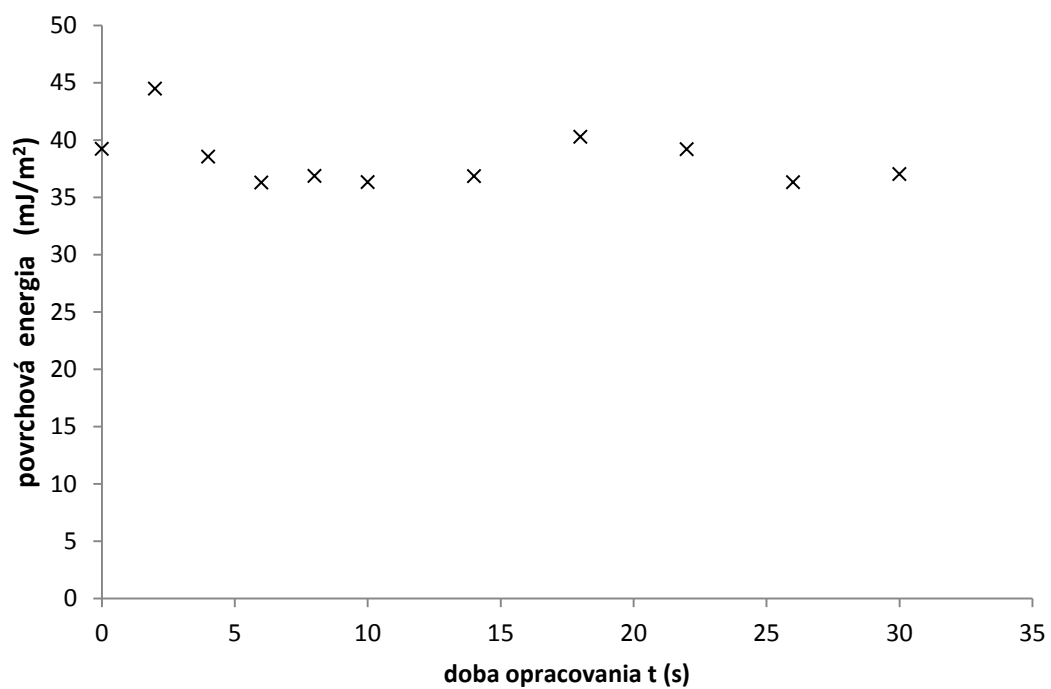


Obrázok 23: Graf závislosti voľnej povrchovej energie na dobe opracovania pre materiál Bio 32

5.2.2 PHB – PLA – hodnoty povrchovej energie po opracovaní plazmou

Tabuľka 3: Popisuje zmenu veľkosti voľnej povrchovej energie v závislosti na dobe opracovania vzorky

Doba opracovania [s]	VPE[mJ/m ²]
0	39,24
2	44,49
4	38,56
6	36,30
8	36,88
10	36,34
14	36,86
18	40,29
22	39,21
26	36,33
30	37,04



Obrázok 24: Graf závislosti voľnej povrchovej energie na dobe opracovania pre materiál PHB – PLA

Diskusia výsledkov

Ako je vidieť na grafoch tak priebeh zmeny povrchovej energie je pre každý materiál rozdielny. Kým pre materiál Bio 32 nastupuje trend postupného zvyšovania povrchovej energie po dobu opracovania desiatich sekúnd a následného znižovania, pre materiál PHB – PLA podobný trend neplatí a závislosť povrchovej energie na dobe opracovania je relatívne náhodná. Veľkosť povrchovej energie pred a po opracovaní plazmou sa ani pre jeden materiál výrazne nemení. Z výsledkov merania povrchovej energie pre materiál Bio 32 sme sa spolu s vedúcou bakalárskej práce rozhodli, aby som pokračoval s experimentom pre opracovanie materiálu po dobu 10 sekúnd a následného sledovania priebehu starnutia materiálu. Meral som ako sa bude meniť povrchová energia po opracovaní materiálu v časovom horizonte niekoľkých dní. Tento experiment som vykonával pre obidva spomínané materiály.

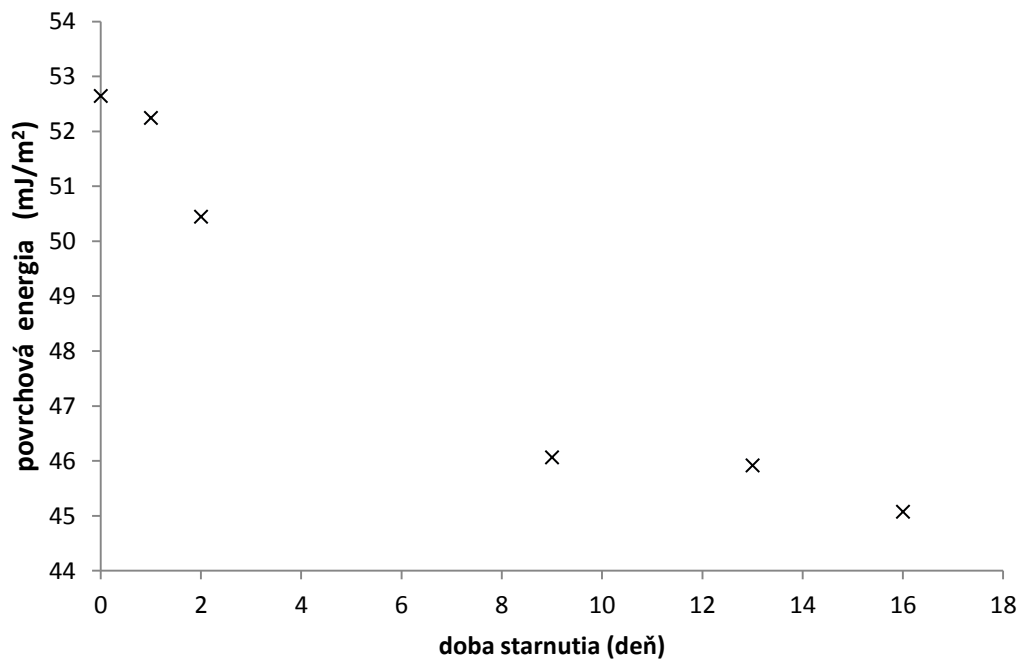
5.3 Zmena veľkosti povrchovej energie v závislosti na dobe starnutia

Zmena povrchovej energie bola meraná pre dva materiály a to Bio 32 a PHB - PLA. Bol meraný vplyv starnutia na veľkosť povrchovej energie týchto vzoriek. Doba opracovania bola 10 sekúnd. Čas starnutia sa pohyboval v rozmedzí od 0 dní (deň v ktorý sa opracovanie uskutočnilo) po dobu 16 dní pre Bio 32 a 15 dní pre PHB PLA. Pre každý deň merania bolo nameraných 6 vzoriek aby sa dosiahla čo najväčšia štatistická sila pre daný experiment. Vzorky boli namerané postupom opísaným v kapitole 4.4. Následne boli zaznamenané a zapísané dáta. Dáta boli spracované pomocou softwaru See Software. Podrobnosti sa nachádzajú v podkapitolách 5.3.1 a 5.3.2.

5.3.1 Bio 32 – hodnoty povrchovej energie od doby 0 dní po dobu 16 dní

Tabuľka 4: Popisuje zmenu povrchovej energie vzorky v závislosti na dobe starnutia

		Čas starnutia [deň]					
		0	1	2	9	13	16
Voľná povrchová energia [mJ/m ²]	Vzorka						
	1	57,23	56,50	52,91	49,58	48,01	49,17
	2	51,57	54,53	50,51	46,48	46,28	45,26
	3	47,56	56,33	54,75	48,53	50,64	41,08
	4	52,22	49,27	44,71	44,82	44,74	42,70
	5	53,07	49,84	51,34	45,69	41,06	48,64
	6	54,23	47,01	48,47	41,30	44,79	43,61
Priemer		52,65	52,25	50,45	46,07	45,92	45,08

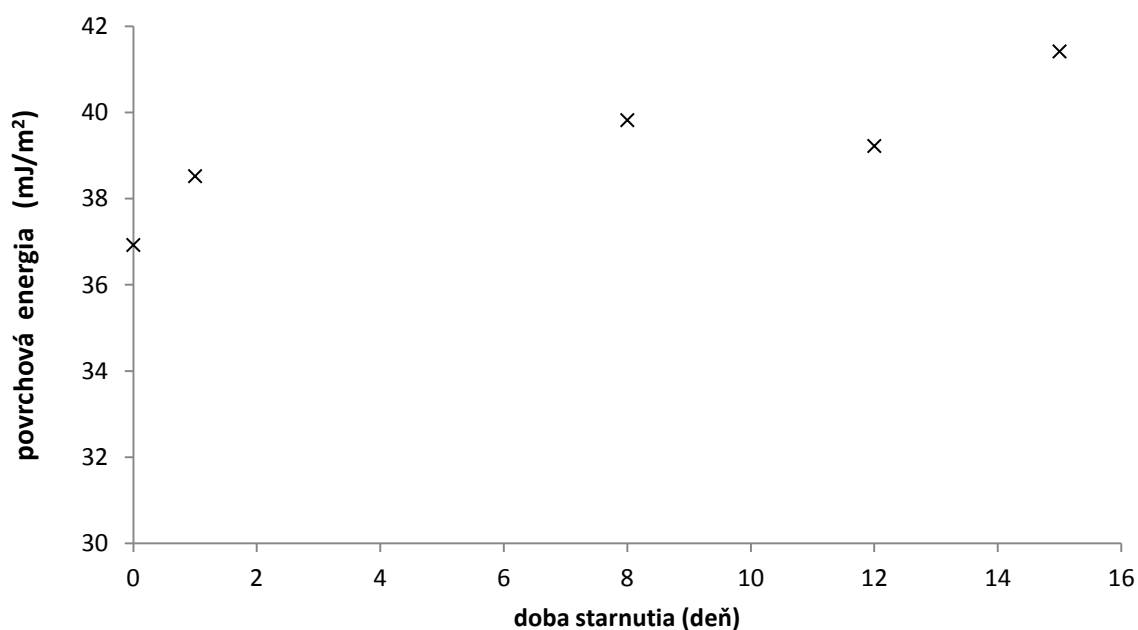


Obrázok 25: Graf závislosti veľkosti povrchovej energie na dobe starnutia pre materiál Bio 32

5.3.2 PHB – PLA – hodnoty povrchovej energie od doby 0 dní po dobu 15 dní

Tabuľka 5: Popisuje zmenu veľkosti povrchovej energie v závislosti na dobe starnutia

		Čas starnutia [deň]				
		Vzorka	0	1	2	9
Voľná povrchová energia [mJ/m ²]	1	37,58	36,77	39,5	41,08	41,08
	2	37,19	38,37	41,06	37,19	36,33
	3	37,79	41,16	40,94	42,05	45,06
	4	36,84	37,79	37,94	38,89	38,44
	5	36,47	38,14	40,97	38,5	45,97
	6	35,67	38,89	38,51	37,61	41,6
	Priemer	36,92	38,52	39,82	39,22	41,41



Obrázok 26: Graf závislosti veľkosti povrchovej energie na dobe starnutia pre materiál PHB - PLA

Diskusia výsledkov

Tak ako pri meraní zmeny povrchovej energie v závislosti na dobe opracovania aj tu môžeme pozorovať odlišný priebeh závislosti pre jednotlivé materiály. Kým pre materiál Bio 32 platí že veľkosť voľnej povrchovej energie s dobou starnutia klesá, tak pre materiál PHB - PLA sa nedá jednoznačne určiť trend zmeny povrchovej energie s dobou starnutia. Povrchová energia má u materiálu Bio 32 v deň opracovania hodnotu $52,65 \text{ mJ}^{-1}$ a v 16. deň merania vykazuje hodnotu $45,08 \text{ mJ}^{-1}$, čo značí 14,4 % -ný pokles povrchovej energie v priebehu 16 dní. Ak takým istým spôsobom porovnáme zmenu povrchovej energie u materiálu PHB – PLA vyjde nám dokonca nárast energie z hodnoty $36,92 \text{ mJ}^{-1}$ na hodnotu $41,41 \text{ mJ}^{-1}$ v priebehu 15-tich dní. Rozdiel povrchovej energie v posledný deň merania predstavuje 12,2 % -ný nárast oproti dňu kedy bola vzorka opracovaná. U materiálu Bio 32 je na začiatku pokles energie pomerne veľký a s narastajúcim časom veľkosť zmeny postupne upadá. Pri materiály PHB – PLA možno vidieť postupne narastajúcu veľkosť povrchovej energie ale nedá sa to jednoznačne určiť ako trend ktorý by vykazoval aj pre širší rozsah merania.

6. ZÁVER

Táto práca sa zaoberá zmenou povrchových vlastností materiálov po opracovaní v plazme, ktorá je generovaná v dielektrickom bariérovom výboji. Experiment bol realizovaný na dvoch biomateriáloch. Prvý s označením PHB – PLA, je zmes dvoch polymérov polymliečnej kyseliny a polyhydroxybutyrátu v pomere 1 : 1. Druhý s označením Bio 32 je zas zmesou rôznych chemikálií avšak jeho hlavnou zložkou je poly(3-hydroxybutyrát) alebo tiež P3HB.

Charakterizácia povrchu oboch materiálov bola stanovená pomocou voľnej povrchovej energie. Povrchová energia bola počítaná pomocou merania kontaktných uhlov pre jednotlivé materiály. Kontaktný uhol bol meraný pomocou zariadenia See System a povrchová energia bola následne spočítaná pomocou programu See Software.

Hlavnými skúmanými parametrami boli doba opracovania vzorky v plazme a zmena povrchovej energie v závislosti na starnutí vzorky.

Experimentálna časť bakalárskej práce by sa dala rozdeliť do troch častí. V prvej časti bola meraná zmena kontaktného uhlu a povrchovej energie pred opracovaním v plazme a po opracovaní. Doba počas ktorej bola vzorka vystavená plazme bola určená na 10 sekúnd. Experiment bol vykonaný len pre materiál PHB – PLA. Pri tomto meraní vznikla relatívne veľká zmena povrchovej energie oproti ostatným meraniam. Bolo to spôsobené neúmerne veľkou hodnotou povrchovej energie pre neopracovaný PHB - PLA materiál. Keďže to bolo prvé meranie vznikli náhodné chyby ktoré sa vyskytli z dôvodu nepresnosti manipulácie pri pipetovaní a manipulácii so vzorkou počas merania. Pri nasledujúcich meraniach nebola už zmena povrchovej energie taká výrazná.

V druhej časti bola meraná závislosť veľkosti povrchovej energie na dobe opracovania vzorky. Doba opracovania bola rozdelená do pravidelných intervalov v rozmedzí 0 až 30 sekúnd. Pri materiály Bio 32 bolo zistené že s dobou opracovania vzorky plazmou sa veľkosť povrchovej energie zväčšuje po hodnotu 10 sekúnd. Pri dlhšom časovom úseku sa veľkosť povrchovej energie začína pomaly znižovať. Materiál

PHB – PLA vykazoval viac-menej náhodný trend čo sa týka zmeny povrchovej energie s dobou opracovania.

Tretia časť bola zameraná na meranie závislosti veľkosti povrchovej energie od doby starnutia materiálu. Experiment prebiehal tak, že materiál bol vystavený na určitú, pre oba materiály rovnakú dobu (10 sekúnd), plazmatickému účinku a následne bola zmeraná jeho povrchová energia. Povrchová energia už opracovaného materiálu bola v nasledujúcich dňoch meraná pre interval v rozmedzí 0 až 16 dní pre Bio 32 a 0 až 15 dní pre PHB – PLA. Pre každý deň bolo nameraných 6 vzoriek ako pre Bio 32 tak aj pre materiál PHB – PLA. Z experimentu vyplýva že na materiál Bio 32 má čas ktorý uplynul od opracovania vzorky, účinok poklesu veľkosti povrchovej energie. Tento pokles je na začiatku, teda v prvých dňoch výraznejší a postupom času sa stáva zanedbateľným. Z toho vyplýva že zmena povrchovej energie po opracovaní materiálu Bio 32 nie je trvalá a v čase postupne degraduje až na úroveň ktorú dosahovala pred opracovaním. Pre materiál PHB – PLA sa nedá z experimentu jednoznačne určiť účinok starnutia na veľkosť jeho povrchovej energie.

Z výsledkov vyplýva že materiál PHB – PLA je náročnejší na definitívne určenie závislosti zmien povrchovej energie či už na čase starnutia alebo doby opracovania. Môže to byť spôsobené aj väčšou krehkosťou materiálu PHB – PLA oproti materiálu Bio 32 a tým aj vzniku mikrotrhliniek pri príprave vzorky na merania a to hlavne pri strihaní na jednotlivé kusy vzoriek.

7. ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

1. BILÍK, Jiří. *Studium volné povrchové energie plazmaticky opracovaných povrchů materiálů* [online]. Brno, 2010, 39, [32] s. příl. [cit. 2015-06-18]. Dostupné z: http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=OCCYQFjAA&url=http%3A%2F%2Fis.muni.cz%2Fth%2F35486%2Fprif_b%2FBakalarka-1_stat.docx&ei=Xn2CVdXqJ8rXyQPKyKvwCA&usq=AFQjCNFoiHZ_xpb2LZMcuiojD1vA7Pytw&bvm=bv.96041959,d.bGQ. Bakalárska práca. Masarykova Univerzita. Vedúci práce RNDr. Vilma Buršíková, Ph.D.
2. ŠUBRT, KAMIL. *Návrh zařízení pro měření smáčivosti povrchů* [online]. Brno, 2013 [cit. 2015-06-18]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=65805. Diplomová práca. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. PAVEL HOUŠKA, Ph.D.
3. KRÁSNÝ, Ivo. *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů* [online]. Zlín, 2010 [cit. 2015-06-18]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14169/kr%C3%A1sn%C3%BD_2010_dp.pdf?sequence=1. Diplomová práca. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedúci práce Prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.
4. KUDRLE, Vít. Elektrické charakteristiky DBD vyboje. *Informační systém Masarykovy univerzity: Studijní materiály předmětu PŘF:F8720* [online]. Brno, 2012 [cit. 2015-06-18]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/el/1431/jaro2012/F8720/um/dbd.pdf>
5. SLÁMOVÁ, Jitka. *Studium sterilizačních účinků dielektrického bariérového výboje* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013, 26 s. [cit. 2015-06-18]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=61936. Dizertačná práca. Vysoké učení technické v Brně. Vedúci práce Doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.
6. ŠTĚPÁNOVÁ, Vlasta. *Čištění a aktivace povrchu skla plazmatem generovaným za atmosférického tlaku* [online]. Brno, 2011, 42 I. [cit. 2015-06-18]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/329300/prif_b/BAKALARKA_STEPANOVA.pdf. Bakalárska práca. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Mgr. Pavel Slavíček, PhD.
7. FALHAR, Martin. Kontaktní úhel - úhel smáčivosti. In: *Optikarium: Kontaktní čočky a roztoky* [online]. 2014 [cit. 2016-01-25]. Dostupné z: <http://www.optikarium.cz/kontaktni-cocky-a-roztoky/kontaktni-uhel-smacivost>
8. *Advex-instruments: www stránky firmy* [online]. [cit. 2016-01-25]. Dostupné z: <http://www.advex-instruments.cz/>

9. BERNÁT, Jan. *Elektrické charakteristiky bariérového výboje pro sterilizaci mikroorganismů* [online]. Brno, 2010 [cit. 2016-05-16]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=31022
Bakalárska práca. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav telekomunikací. Vedoucí práce Doc. RNDr. MILADA BARTLOVÁ, Ph.D.
10. NIAOUKANIS, Michael. *Biopolymers : Applications and Trends* [online]. 1. Oxford: Elsevier, 2015 [cit. 2016-05-17]. ISBN 978-0-323-35399-1. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=6_ucBAAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false
11. Google.com;obrázky;.Použité výrazy: dielectric discharge, koplanární dielektrický výboj, DBD discharge, objemový dielektrický výboj

8. ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

β	Univerzálna konštanta ($\beta = 0,0001247 \text{ [m}^2\cdot\text{mJ}^{-1}\text{]}^2$)
CCD Kamera	Charge Coule Device – obrazová plošná kamera
DBD	Dielectric barrier discharge
F	Sila [N]
γ, σ	Povrchové napätie [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ^+	Elektrón-akceptorový parameter acido-bázickej komponenty voľnej povrchovej energie
γ^-	Elektrón-donorový parameter acido-bázickej komponenty voľnej povrchovej energie [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ^{AB}	Acido-bázická komponenta povrchového napätia [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ_s^{AB}	Acido-bázická komponenta povrchového-napätia pevnej fázy [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ_{crit}	Kritické povrchové napätie [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ^d	Disperzná komponenta povrchového napätia [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ_l^d	Disperzná komponenta povrchového napätia kvapalnej fázy [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ_s^d	Disperzná komponenta povrchového napätia pevnej fázy [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ_{lv}	Povrchové napätie na rozhraní kvapalnej a plynnej fázy [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ_{ls}	Povrchové napätie na rozhraní kvapalnej a pevnej fázy [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ_{sv}	Povrchové napätie na rozhraní pevnej a plynnej fázy [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ_s^{LW}	Lifshitz-van der Waalsova komponenta povrchovej energie [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
γ_l^P	Polárna komponenta povrchového napätia [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]

HDPE	High Density Polyethylen – Vysokohustotný polyetylén
LDPE	Low Density Polyethylen – Nízkoštokotný polyetylén
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
PCL	Poly -ϵ - kaprolakton
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – proces depozície pevných látok zo stavu plynu na pevný podklad pomocou plazmy
PHB	Polyhydroxybutyrát
PLA	Polymliečna kyselina
P3HB	Poly-3-hydroxybutyrát
See System	Surface Energy Evaluation System – systém na vyhodnotenie voľnej povrchovej energie
$S_{A/B}$	Harkinsonov rozostierací koeficient
S_e	Koeficient rozprestrenia
θ	Kontaktný uhol zmáčania [°]
Θ	Interakčný parameter
VPE	Voľná povrchová energia
W_a	Adhézna práca [kJ]
W_e	Energia zmáčania [kJ]
W_k	Kohézna práca [kJ]