


Tenké filmy připravené ze směsi polymerů a jejich spektroskopická analýza

Bc. Jana Mourová

Diplomová práce
2023

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Jana Mourová
Osobní číslo:	T210055
Studijní program:	N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia:	Kombinovaná
Téma práce:	Tenké filmy připravené ze směsi polymerů a jejich spektroskopická analýza

Zásady pro vypracování

DP je zaměřena na přípravu a charakterizaci vlastností tenkých filmů, které student/ka připraví metodou rotačního odlévání polymerní směsi v roztoku na vhodné substráty. Pro experimentální hodnocení připravených filmů budou využity spektroskopické metody (zvláště infračervená spektroskopie). V první části student/ka provede rešerši na téma tenké filmy (v řádu nm) a polymery vhodné pro jejich přípravu s ohledem na vzájemnou mísitelnost polymerů pro přípravu směsi (ideálně polymery s teplotou skleného přechodu 80-150°C, PMMA/PC, či PMMA/PVPh) a jejich hodnocení spektroskopickými metodami. V praktické části student/ka připraví z roztoků filmy o různých tloušťkách a provede jejich spektroskopickou charakterizaci. Cílem práce bude popsat interakce a projevy jednotlivých polymerů ve spektrech filmu ze směsi polymerů v závislosti na vzájemném poměru polymerů ve směsi a tloušťce tenkého filmu, a pokud bude možné, určit teplotu skleného přechodu zvolených polymerů. Student/ka si při práci, mimo výše uvedené, osvojí přípravu polymerních roztoků a měření tloušťky tenkých filmů profilometrem.

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

Seznam doporučené literatury:

1) Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS et al. Introduction to Spectroscopy. USA:Brooks/Cole. 2009,2001. ISBN-13: 978-0-495-11478-9. 2) Böhm S. Strukturální analýza organických sloučenin. Praha:VŠCHT, 1995. ISBN 807-0-80235-9 3) Grohens Y, Brogly M, Labbe C et al. Polymer. 1997, 38, 5913-5929. 4) Zhang Y, Zhang J, Lu Y et al. Macromolecules. 2004. 37, 2532-2537. 5) Dhevi DM, Prabu AA a Kim KJ. Vibrational Spectroscopy. 2018. 94, 74-82. 6) Jin XY, Kim KJ a Lee HS. Polymer. 2005. 46, 12410-12415. 7) Terasaki M, Khasnah, Ozaki Y et al. Polymer. 2018. 135, 69-75. 8) Urbánek P, Kuřitka I, Daniš S et al. Polymer. 2014. 55, 4050-4056. 9) Soyoungh K, Roth CB, Torkelson JM. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2008. 46, 2754-2764.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Barbora Hanulíková, PhD.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Cílem této práce je seznámit čtenáře s tenkými polymerními filmy, přípravou vzorků pomocí spin-coatingu a ověřování jejich vlastností především pomocí spektroskopických a mikroskopických technik. Práce se zaměřuje na monitorování teplotní domény skelného přechodu tenkých filmů ze směsi polymethylmetakrylátu (PMMA) a polykarbonátu (PC) pomocí reflexně-absorpční infračervené spektroskopie a měření spekter v závislosti na teplotě. Vzhledem k citlivosti infračervené spektroskopie na změny rotačně-vibračních stavů molekul, které úzce souvisí se strukturou vibrujících skupin a jejich okolím, je tímto způsobem možné popisovat i dynamické přechody odehrávající se pod teplotou skelného přechodu a které se týkají uvolnění pohybů nejen celých segmentů makromolekul (α -přechod), ale i bočních řetězců, tzv. β -přechod. Spektra filmů ze směsi PMMA a PC byly charakterizovány v závislosti na jejich vzájemném poměru a především tloušťce tenkého filmu, která, jak bylo zjištěno, úzce souvisí s konkrétními spektrální odezvou na ohřev vzorku.

Klíčová slova: infračervená spektroskopie, tenké filmy, polymethylmetakrylát, polykarbonát

ABSTRACT

The aim of this thesis is to introduce thin polymer films, the preparation of samples using spin-coating method and the characterization of their properties mainly using spectroscopic and microscopic techniques. The work describes a monitoring of the temperature domain of the glass transition of thin films of polymethyl methacrylate (PMMA) and polycarbonate (PC) blend by reflection-absorption infrared spectroscopy and a measurement of spectra in dependence on temperature. Due to the fact that infrared spectroscopy is sensitive to changes in rotational-vibrational states, which are closely related to the structure of vibrating groups and their vicinity, this method can be used for a description of dynamic transitions below the glass transition temperature which are related to the release of movements not only of segments of macromolecules (α -transition), but also side chains, the so-called β -transition. Spectra of PMMA and PC blended films were characterized depending on polymer ratio and the thickness of the film. It was found that the thickness of the film is related with particular spectral temperature response.

Keywords: infrared spectroscopy, thin films, poly(methyl methacrylate), polycarbonate

Ráda bych zde poděkovala vedoucí mé diplomové práce Ing. Barboře Hanulíkové, Ph.D. za její ochotu, vstřícnost, cenné rady a podporu.

Poděkování patří také Ing. Tereze Čapkové, Ph.D. za pomoc s laboratorní částí práce a Ing. Michalovi Urbánkovi, Ph.D. za pomoc s měřením AFM.

Velké poděkování patří také mé rodině, manželovi a přátelům za jejich podporu během celého studia.

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

OBSAH	
ÚVOD	8
I. TEORETICKÁ ČÁST	9
1. POLYMERY A JEJICH VLASTNOSTI	10
1.1. POLYMETHYLMETAKRYLÁT	10
1.2. POLYKARBONÁT	11
1.3. TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU	13
2. SMĚSI POLYMERŮ	15
2.1 MÍCHÁNÍ V TAVENINĚ	15
2.2 MÍCHÁNÍ V DRTIČÍCH	15
2.3 MÍCHÁNÍ V ROZTOKU	15
3. TENKÉ FILMY	16
3.1 ZPŮSOBY PŘÍPRAVY TENKÝCH FILMŮ	16
3.1.1 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)	16
3.1.2 Fyzikální depozice odpařením z pevné fáze (PVD)	16
3.1.3 Nástříky	17
3.1.4 Rotační odlévání.....	17
3.2 METODY MĚŘENÍ TLOUŠŤKY A TOPOGRAFIE TENKÝCH FILMŮ ..	18
3.2.1 Profilometrie.....	18
3.2.2 Elipsometrie	19
3.2.3 Mikroskopie atomárních sil.....	19
3.3 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	19
3.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	20
II. PRAKTICKÁ ČÁST	22
4. PŘÍPRAVA A ANALÝZA TENKÝCH FILMŮ NA SUBSTRÁTECH	23
4.1 POLYMERY PRO TENKÉ FILMY	23
4.2 PŘÍPRAVA SUBSTRÁTŮ.....	24
4.3 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH ROZTOKŮ	24
4.4 PŘÍPRAVA TENKÝCH FILMŮ	25
4.5 PROFILOMETRIE TENKÝCH FILMŮ.....	26
4.6 MIKROSKOPIE TENKÝCH FILMŮ.....	26
4.7 REFLEXNĚ-ABSORPČNÍ INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	26
5. DISKUZE VÝSLEDKŮ	28
5.1 TLOUŠŤKA TENKÝCH FILMŮ	28
5.2 POVRCH A TOPOGRAFIE TENKÝCH FILMŮ	29
5.3 REFLEXNĚ-ABSORPČNÍ INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	32
5.3.1 Infračervená spektra tenkých filmů v závislosti na teplotě	35
5.3.2 Infračervená spektra tenkých filmů v závislosti na tloušťce.....	43
ZÁVĚR	47
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
SEZNAM OBRÁZKŮ	54
SEZNAM TABULEK	54
SEZNAM PŘÍLOH	56

ÚVOD

Polymerní materiály jsou dnes v průmyslu jedním z nejpoužívanějších materiálů. Díky jejich širokému rozsahu použití a uplatnění se s nimi setkáváme jak v každodenním životě, tak při specializovaných aplikacích ve zdravotnictví, automobilovém průmyslu, stavebnictví, elektronice a dalších. Významnou součástí elektronických součástek jsou také tenké vrstvy polymerních povlaků nebo polovodivých materiálů, které se využívají k výrobě solárních panelů, displejů, senzorů atd. Aby bylo možné vybrat vhodný polymerní materiál pro konkrétní aplikaci, je nutné znát jejich vlastnosti jako je chemická odolnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům, mechanické vlastnosti a v neposlední řadě také jejich teplotní charakteristiky.

U běžných aplikací lze teplotní chování polymerů popsat standardními metodami jako diferenciální skenovací kalorimetrií, což je ale u tenkých filmů vzhledem k jejich nano-rozměru obtížné a někdy nemožné. Přesto existují různé spektroskopické metody, pomocí kterých je možné popisovat teplotní změny v závislosti na jejich struktuře (profilometrie, elipsometrie, infračervená spektroskopie).

Cílem této práce je analýza připravených tenkých filmů pomocí spektroskopických metod v závislosti na jejich vzájemném poměru ve směsi a tloušťce tenkého filmu. Díky citlivosti infračervené spektroskopie je možné popsat i přechody, které se odehrávají pod teplotou skelného přechodu a souvisí s postupným uvolňováním bočních řetězců a celých makromolekul.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. POLYMERY A JEJICH VLASTNOSTI

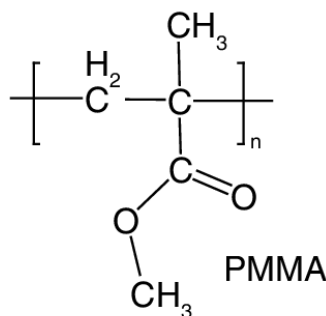
Polymery jsou makromolekulární látky, jejichž řetězce se skládají z mnoha pravidelně se opakujících jednotek (monomerů). Jejich vlastnosti jsou ovlivněny celou řadou faktorů. Jedním z nich je molekulová hmotnost, která vyjadřuje celkovou hmotnost všech molekul polymeru. Polymerační stupeň, který je definován poměrem molekulové hmotnosti polymeru a molekulové hmotnosti monomeru udává, kolik monomerních jednotek obsahuje makromolekula. Protože polymery obsahují makromolekuly o různých délkách, souvisí s molární hmotností také její distribuce – to, jak je hmotnost polymeru rozložena do různě dlouhých řetězců. K určení distribuce molární hmotnosti se používají různé analytické metody, např. gelová permeační chromatografie (GPC) [1].

Vlastnosti polymerů ovlivňuje také konfigurace – vzájemné uspořádání atomů a substituentů v prostoru hlavního řetězce. U izotaktického polymeru leží substituenty na jedné straně roviny řetězce, u syndiotaktického polymeru se boční skupiny nachází střídavě nad a pod rovinou hlavního řetězce. Polymer, u něhož je konfigurace substituentů v makromolekule náhodná se označuje jako ataktický [2].

Polymery se v závislosti na teplotě mohou vyskytovat ve čtyřech stavech: krystalickém (uspořádaném, pouze v případě, když to struktura molekul umožňuje), sklovitým, kaučukovitým a plastickým. Teploty nebo teplotní rozmezí, při nichž dochází ke změně stavu polymeru, jsou dalšími důležitými polymerními charakteristikami [1].

1.1. Polymethylmetakrylát

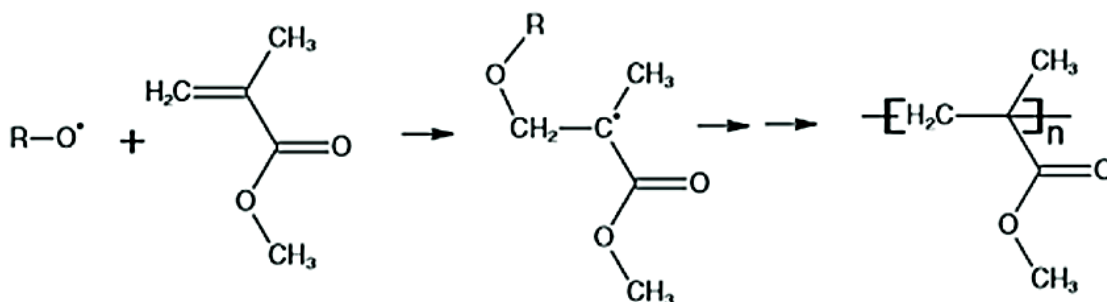
Polymethylmetakrylát (PMMA), jehož strukturální vzorec je uveden na Obrázku 1, je lineární polymer ze skupiny akrylových polymerů s teplotou skelného přechodu (T_g) pohybující se kolem 100 °C. Jako monomer k výrobě slouží methylmetakrylát [3].



Obrázek 1 Vzorec molekuly PMMA [4]

Výroba je možná blokovou, emulzní a suspenzní polymerací. Dle zvoleného způsobu výroby je PMMA dodáván ve formě fólií, profilů (prutů, trubek) nebo prášku. Průmyslově se nejčastěji vyrábí radikálovou polymerací. Reakce probíhá na kapkách methylmetakrylátu, který je rozptýlen ve vodě s radikálovým iniciátorem. Schéma polymerace je uvedeno na Obrázku 2. Takto získáme polymer ve formě prášku nebo granulí, které jsou dále vhodné k dalšímu zpracování pomocí vstřikování nebo vytlačování [5].

Blokovou polymerací methylmetakrylátu v tekuté formě mezi dvěma skleněnými deskami se vyrábí PMMA pláty [6]. Radikálový iniciátor může být aktivován teplem nebo ozářením.



Obrázek 2 Schéma polymerace PMMA [7]

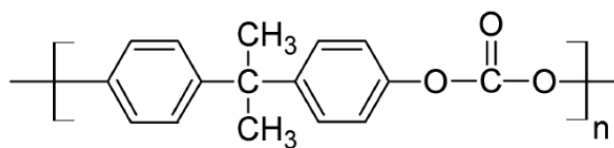
Stejně jako u jiných vinylových polymerů (polystyren, polypropylen) závisí jeho tepelné vlastnosti na takticitě řetězce. Dosažení stereoregularity je možné například s využitím předem připravené tenké vrstvy poly(methakrylové kyseliny) (PMAA), kdy při použití syndiotaktické PMAA můžeme získat vysoce izotaktický PMMA [5].

Molekula PMMA obsahuje objemné boční skupiny, které způsobují jeho amorfni charakter [3]. Díky tomu jsou výrobky z PMMA naprosto čiré a i po letech dobře odolávají povětrnostním vlivům. Mezi jeho výhody patří také dobré elektroizolační a mechanické vlastnosti, dobře odolává vodě a slabším kyselinám a zásadám [6].

Používá se k výrobě různých desek, krytů, profilů a dalších výrobků, kde je žádoucí jeho transparentnost [3].

1.2. Polykarbonát

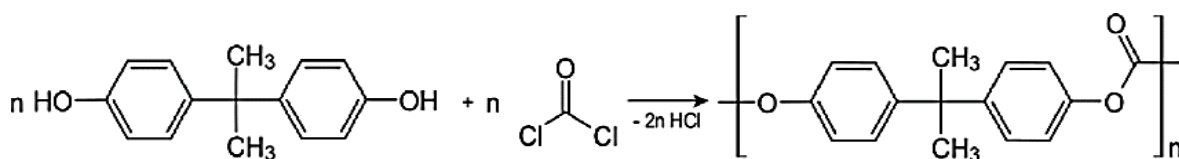
Polykarbonát (PC) je polyester kyseliny uhličité (H_2CO_3) připravený polykondenzační reakcí dvou monomerů: bisfenolu A a fosgenu (COCl_2) [3]. Jeho teplota skelného přechodu se pohybuje kolem $145\text{ }^\circ\text{C}$ [8]. Strukturální vzorec PC je uveden na Obrázku 3.



Obrázek 3 Vzorec molekuly PC [9]

Molekula obsahuje karbonylovou skupinu a dva aromatické kruhy pocházející z bisfenolu A, které dávají řetězci polykarbonátu tuhost a zároveň znemožňují jeho krystalizaci. Proto jsou výrobky z PC transparentní [8].

Každý z těchto monomerů je rozpuštěn v jiném rozpouštědle, která jsou navzájem nemísitelná, a polymerační reakce probíhá na rozhraní fází těchto rozpouštědel. Reakci je možné urychlit mícháním [3]. Výroba je možná také reesterifikací bez použití rozpouštědel po přidání katalyzátoru a za vysoké teploty a tlaku.



Obrázek 4 Schéma polymerace PC [10]

Lze jej zpracovávat všemi běžnými technologiemi pro zpracování termoplastů, ale je nutné jej před zpracováním sušit. Pomocí vstřikování se vyrábějí díly, které budou teplotně i mechanicky hodně namáhané, vytlačováním se vyrábějí tyče, profily nebo silnější fólie. Tenké fólie a filmy je možno připravit odléváním z roztoku [6]. Výrobky lze obrábět, svařovat a díky polárnímu charakteru PC také lepit [3].

Má velmi dobré mechanické vlastnosti, vysokou rázovou houževnatost i odolnost proti povětrnosti. Při dlouhodobém vystavení horké vodě degraduje [6].

PC nachází díky svým vlastnostem široké uplatnění v různých aplikacích. V elektronice se využívá pro jeho tepelnou odolnost a elektroizolační vlastnosti např. jako kryty, části senzorů, CD a DVD disky. Transparentnost se využívá také v automobilovém průmyslu, kde se z PC vyrábí čočky světlometů. Další použití nachází při výrobě ochranných pomůcek (brýle, štíty, hledí přileb), ale i v leteckém průmyslu (výhledová okénka) [8].

1.3. Teplota skelného přechodu

Teplota skelného přechodu představuje jednu z důležitých charakteristických vlastností polymerů. Pod touto teplotou nedochází k translačnímu pohybu makromolekulárních řetězců a ustává také pohyb jednotlivých segmentů. Pohyb segmentů řetězců způsobuje elasticitu materiálu. Přesto, v dlouhých časových intervalech, vykazují některé segmenty pohyb i pod teplotou skelného přechodu [1]. Ze záznamu diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) lze T_g získat jako polohu inflexního bodu z křivky ohřevu [11].

U amorfních polymerů ve sklovitém stavu se atomy segmentů molekul nachází v prostoru, který je ohraničen atomy sousedních segmentů. Mezi nimi vzniká meziprostor, který umožňuje vibrace atomů kolem jejich rovnovážných poloh. Teploty skelného přechodu je dosaženo ve chvíli, kdy je umožněn pohyb segmentů makromolekul (nedochází k fázovému přechodu). Nad teplotou skelného přechodu amorfních polymerů dochází k propletení jednotlivých řetězců a vzniku zapletenin. Polymer se nachází ve viskoelastickém stavu. Při dalším zvyšování teploty se uvolní nevazebné interakce mezi molekulami a polymer přechází do plastického stavu. Teplotu tohoto přechodu označujeme jako teplotu tečení (T_f) [1].

Segmenty makromolekul u semikrystalických polymerů jsou uspořádány a provázány nevazebnými interakcemi. Pohyb je možný pouze jako rovnovážná vibrace atomů. Semikrystalické polymery obsahují vedle krystalické fáze také fázi amorfní. Při zahřátí polymeru až na teplotu tání (T_m) dochází k rozpadu krystalického uspořádání a ke změně z pevné fáze do kapalné [1].

Teplota skelného přechodu není charakterizována pouze jedním bodem, kdy dojde k uvolnění segmentů makromolekul. U vzorků, jejichž jeden nebo více rozměrů je značně omezen, např. u tenkých polymerních filmů s tloušťkou pohybující se v desítkách až stovkách nanometrů, je pohyb segmentů limitován tímto prostorovým uspořádáním a T_g tenkého filmu se může od T_g standardního vzorku polymeru lišit až o několik stupňů [12]. Vliv tloušťky filmu na T_g je většinou detekovatelný při tloušťkách filmu pod 100 nm, jehož T_g se kvůli prostorovému omezení filmu významně snižuje. Doménu skelného přechodu tenkého polymerního filmu je tedy nutno monitorovat jinými metodami než je standardní diferenční skenovací kalorimetrie nebo termomechanická analýza. Teplotní oblast skelného přechodu je u vzorků s jedním rozměrem v nanometrech velmi široká a je spojena s dílčími dynamickými přechody odpovídající relaxaci konkrétních částí řetězců makromolekul.

Blízko standardní T_g se nachází tzv. α -přechod, který je spojen s uvolněním segmentů v rámci volného objemu, kdy se ovlivňují jednotlivé části segmentů makromolekul (boční skupiny a řetězce) [13].

Dále se v tenkých filmech uplatňují lokalizované pohyby, tzv. β -přechod, který souvisí s uvolněním kratších částí řetězce (např. změny konformace, pohyby bočních skupin). Teplota β -přechodu (T_β) je ještě nižší než T_α . Tyto přechody doplňuje γ -přechod, který se odehrává ještě při nižší teplotě než T_β a je charakterizován vibračními pohyby skupin atomů (valenční a deformační vibrace) [13].

Jak bylo popsáno výše, atomy a funkční skupiny makromolekul vykazují vibrační pohyby kolem svých rovnovážných poloh a toho lze využít pro popis teplotních α i β přechodů pomocí spektroskopických metod, zvláště s pomocí reflexně-absorpční spektroskopie, která dokáže zachytit změny dipólového momentu a vibračních pohybů [12].

2. SMĚSI POLYMERŮ

Směs vzniká smícháním alespoň dvou různých polymerů. Výsledkem je nový materiál s jinými fyzikálními vlastnostmi. Obecně lze polymerní směsi rozdělit do tří kategorií [14]:

- Nemísitelné nebo heterogenní směsi – jednotlivé polymery se ve směsi nacházejí v oddělených fázích, lze pozorovat příslušné teploty skelného přechodu jednotlivých složek, jasné rozhraní, špatnou adhezi mezi jednotlivými složkami. Je možná úprava kompatibilizátory pro zlepšení vlastností pro konkrétní aplikace.
- Kompatibilní (částečně mísitelné) směsi – jedná se o nemísitelnou směs, která makroskopicky jeví jednotné fyzikální vlastnosti, které jsou způsobeny silnými interakcemi mezi jednotlivými polymery. Ve směsi je jedna složka v malém množství rozprostřena ve druhé, která tvoří matici. Rozhraní jednotlivých složek je široké.
- Mísitelné nebo homogenní směsi – tyto směsi jsou často vyrobeny z polymerů s podobou chemickou strukturou. Výsledná struktura směsi je poté ve stejné fázi (směs vykazuje jednu teplotu skelného přechodu) [14].

2.1. Míchání v tavenině

Nejčastěji používanou technikou míchání je míchání polymerní směsi v tavenině. Směs ve formě granulí je nasypána do extrudéru, kde je granulát vlivem teploty a tlaku postupně převeden na taveninu, která je dále zpracovávána různými způsoby [14].

2.2. Míchání v drtičích

Míchání polymerní směsi probíhá v různých typech drtičů a hnětičů. Zpracovávají se takto surové materiály. Výsledkem drcení je jemný prášek, který se využívá pro další zpracování [14].

2.3. Míchání v roztoku

Pro míchání v roztoku je nutné vybrat pro daný systém vhodné rozpouštědlo. Po přidání polymeru a případných aditiv je roztok danou dobu míchán (pro dosažení homogenity) [14]. Následně je roztok nanesen na podklad a rozpouštědlo je odpařeno [15]. Je důležité, dobře odseparovat rozpouštědlo z výsledného produktu, aby jeho zbytkové množství nerušilo vlastnosti směsi [14].

3. TENKÉ FILMY

V posledních letech si tenké polymerní filmy získávají čím dál větší pozornost díky jejich významu v potenciálních aplikacích, jako jsou senzory, mikroelektronika, nanotechnologie a biotechnologie. Tloušťky tenkých filmů se řádově pohybují v nanometrech. U tlouštěk menších než 100 nm vykazují materiály vlastnosti, které se mohou lišit od jejich běžného makroskopického chování (krystalinita, struktura) [16].

3.1. Způsoby přípravy tenkých filmů

3.1.1. Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Chemická depozice z plynné fáze (chemical vapor deposition) je proces, při kterém se nanášejí filmy a povlaky pomocí chemických reakcí reaktantů, které jsou v plynné fázi. Výsledný povlak může být ve formě tenkého filmu nebo prášku. Výhodou je výroba povlaků se stejnou tloušťkou v celém povrchu, nízká pórovitost, možnost povlakovat pouze části výrobků, ale i výrobky se složitým tvarem [17].

Příkladem jedné z nejrychlejších CVD metod je plazmové nanášení rozkladem par (PECVD), které se využívá např. při výrobě antikoročních a ošetrných nátěrů [18]. Mezi katodou a povlakovaným substrátem se nachází směs inertního plynu a reaktantu, ionizací dochází k disociaci reaktantu, který dále reaguje se substrátem za vzniku tenké vrstvy. Teplota se při tomto procesu pohybuje mezi 250–350 °C, což je méně než u jiných CVD metod. Výsledná vrstva je uniformní a málo porézní [19].

Metoda depozice atomárních vrstev se používá při povlakování velkých ploch, protože reaktanty jsou v plynné fázi a mohou tak vyplnit prostor kolem celého výrobku [18]. Velmi výhodná je také možnost kontroly nad výslednou tloušťkou a konformitou vrstev. Používá se například ve fotovoltaice nebo polovodičové výrobě [20].

Mezi další CVD metody patří chemická depozice z plynné fáze za atmosférického nebo sníženého tlaku, organokovová depozice z plynné fáze (MOCVD) a další [18].

3.1.2. Fyzikální depozice odpařením z pevné fáze (PVD)

Fyzikální depozice tenkých vrstev je proces kondenzace materiálu ve formě prášku na substrát, často za vysokého tlaku a vakua.

Fyzikální depozice z plynné fáze elektronovým paprskem (EBPVD) probíhá tak, že anoda je bombardována elektronovým paprskem. Na anodě se nachází nanášený materiál, který přejde do plynné fáze a naráží na substrát (katodu), kde vytváří vrstvu.

Při naprašování dochází k bombardování terče částicemi inertního plynu (většinou argonu) s vysokou energií a naprašovaný materiál je z terče vyrážen ve formě atomů, které následně dopadají na substrát. Tato metoda umožňuje depozici různých typů materiálů, např. zlata nebo uhlíku [18].

Principem pulzní laserové depozice (PLD) je ozařování terče vysoce energetickými lasery. Na terči vzniká kvůli lokálnímu přehřátí plazmatický oblak, který následně kondenzuje na daném substrátu. Výhodou je přesnost nanášení v rozměrech nm až mm [21].

3.1.3. Nástřiky

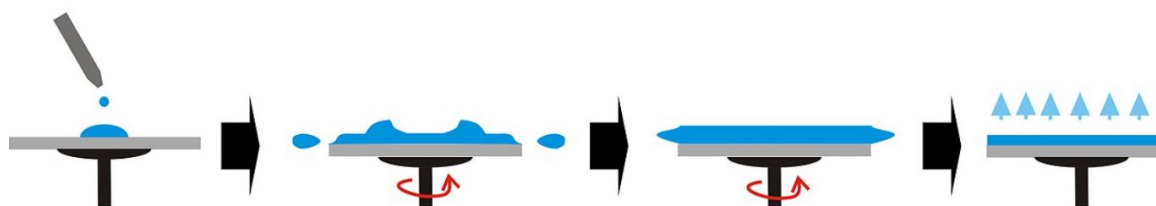
Při nástřicích dochází k nanášení práškových materiálů (keramika, taveniny kovů) na substrát. Dle zvoleného zdroje energie se rozlišují jednotlivé metody (žárové stříkání, nástřiky pomocí plazmatu, vysokorychlostní nástřiky HVOF – zdrojem energie je směs kyslíku) [18].

3.1.4. Rotační odlévání

Nanášení tenkých filmů pomocí rotačního odlévání (spin-coating) je založeno na nanášení tekutého roztoku na pevný substrát, který se odstřeďuje danou rychlostí. Odstředivé síly vyvolané rychlým otáčením šíří kapalinu směrem ven. Na povrchu substrátu poté zůstává nanášený materiál [22].

Proces nanášení vzorku na substrát lze rozdělit na čtyři dílčí kroky:

- Depozice roztoku vzorku
- Zrychlení otáčení
- Konstantní rychlost otáčení
- Odpařování rozpouštědla



Obrázek 5 Princip rotačního odlévání [23]

V prvním kroku je roztok pipetou nanesen na substrát. Dle způsobu nanesení rozlišujeme dvě metody:

- Dynamická metoda – roztok je nanášen na již rotující substrát (před nanesením vzorku by měla rotace dosáhnout požadované rychlosti).
- Statická metoda – substrát je roztočen až po nanesení vzorku.

Tloušťka výsledného filmu je závislá na rychlosti otáčení substrátu, koncentraci, zvoleném rozpouštědle a viskozitě roztoku [24].

Tento způsob nanášení je vhodný také pro přípravu tenkých polymerních filmů, ale je třeba vzít v úvahu to, že čím vyšší jsou otáčky použité při nanášení vzorku, tím vyšší jsou také odstředivé síly působící na rotující roztok, ale zároveň o to méně nanášeného roztoku zůstane na substrátu. Vlivem odstředivých sil jsou na filmech, připravených touto metodou, patrné charakteristické tzv. radiální obrazce, které mohou vznikat také jako důsledek použití rozpouštědla s nízkým bodem varu. Rozpouštědlo se velmi rychle odpaří a na substrátu zůstanou polymerní řetězce, které neměly dostatek času na relaxaci – zůstává v nich zamrzlé napětí [13].

Mezi hlavní výhody rotačního odlévání patří jednoduchá manipulace a nanášení vrstvy. Lze připravit vzorky i z několika různých vrstev. Nevýhodou může být nekontinuální proces – příprava po jednom vzorku, také je nutné dbát na čistotu substrátů. Nelze připravit homogenní vrstvy (z důvodu rychlého odpaření rozpouštědla může být nanesený film na okrajích substrátu tenčí, než ve středu) [24].

3.2. Metody měření tloušťky a topografie tenkých filmů

3.2.1. Profilometrie

Profilometrie je mikroskopická technika, která umožňuje zobrazení a měření povrchu měřeného materiálu. Lze takto získat informace o drsnosti materiálu, tloušťce vzorku, 1D nebo 2D sken povrchu materiálu. Můžeme ji rozdělit na mechanickou (kontaktní) a optickou (nekontaktní).

U mechanické profilometrie je hrot v přímém kontaktu s povrchem materiálu a pohybuje se po vyvýšeninách a propadech povrchu. Každý bod trajektorie je snímán a zaznamenáván.

U optické profilometrie je namísto hrotu použit světelný zdroj který se pohybuje nad zkoumaným povrchem a stejně jako v předchozím případě zaznamenává strukturu daného materiálu [25].

3.2.2. Elipsometrie

Elipsometrie je spektroskopická technika, která je založena na měření změny polarizovaného světla (odraženého nebo pohlceného materiálem), které se pod různými úhly odráží z osvětleného materiálu. Touto metodou lze určit index lomu nebo tloušťku daného materiálu [26].

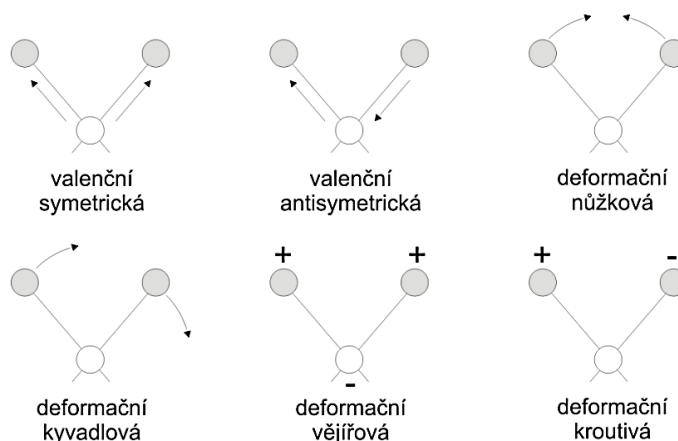
3.2.3. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM) umožňuje zaznamenávat topografii povrchu daného materiálu s pomocí hrotu, který je upevněn na ohebném nosníku a pravidelně se pohybuje po povrchu analyzovaného materiálu. Ohyby klouzajícího hrotu jsou bod po bodu detekovány a zaznamenávány do trojrozměrného obrazu. Různými typy hrotů lze měřit také tření nebo distribuci povrchového napětí [27]. Nevýhodou AFM je malý rozsah měřené části a pomalé snímání (v řádech minut), komplikace mohou také způsobovat nerovnosti, znečištění nebo příliš silné interakce povrchu vzorku s hrotem [28].

3.3. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytickou metodou, která spočívá v měření elektromagnetického záření v infračerveném spektru, které bylo absorbováno vazbami v měřeném materiálu. Každá molekula je schopna absorbovat pouze některé frekvence infračerveného záření. To se projeví jako změna energie, která je způsobena zvýšením vibrací ve vazbách. Aby vazba mohla absorbovat infračervené záření, musí při vibračním pohybu docházet ke změně dipólového momentu. Symetrické vazby (H_2 , Cl_2) nejsou tedy v infračerveném spektru pozorovatelné. Naopak funkční skupiny složené z různých atomů, jako je $C=O$, $C-O$, $N-H$, $O-H$, aj. mají v infračerveném spektru velmi dobrou odezvu. Proto je FTIR spektroskopie vhodná pro analýzu organických látek, vč. polymerů.

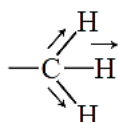
Nejjednodušším příkladem vibračního pohybu je deformační (bending) a valenční (stretching) vibrace atomů.



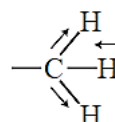
Obrázek 6 Příklady vibračních pohybů [29]

V molekule, kde se nachází alespoň tři a více atomů a zároveň alespoň dva atomy jsou stejné (např. molekuly $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}_2$ a další), se mohou vazby pohybovat symetricky nebo asymetricky. Oba tyto pohyby lze rozlišit dle vlnočtu v naměřeném spektru – symetrický pohyb methylové skupiny $-\text{CH}_3$ odpovídá vlnočtu 2872 cm^{-1} a asymetrický pohyb 2962 cm^{-1} [30].

Symmetric Stretch

~2872 cm^{-1}

Asymmetric Stretch

~2962 cm^{-1}

Obrázek 7 Příklad symetrického a asymetrického vazebného pohybu methylové skupiny [30]

3.3.1. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) umožňuje měřit spektra všech přítomných sloučenin, které jsou schopny absorbovat infračervené záření. Po vystavení IR záření molekuly sloučeniny selektivně absorbují záření, což způsobí změnu jejich dipólového momentu. Hladina vibrační energie molekul poté přejde ze základního do vyššího vibračního stavu. Na změně dipólového momentu a přechody mezi energetickými hladinami je závislá intenzita absorpčních pásů, a proto lze tímto způsobem získat množství informací o struktuře molekul [31].

K záznamu interferogramu záření, které projde vzorkem, je využíván Michelsonův interferometr [31]. Paprsek záření je v interferometru rozdělen na dva paprsky, které prochází každý po své dráze ke statickému a pohyblivému zrcadlu, odráží se od nich a interferují před dopadem na detektor. Jakýkoli posun pohyblivého zrcadla vytvoří fázový rozdíl mezi oběma paprsky, který vytvoří interferenční obrazec identifikovatelný detektorem [32].

Interferogram je závislost napětí na detektoru na čase. Pomocí Fourierovy transformace je tato závislost převedena na spektrum, tj. závislost intenzity na vlnočtu. Před měřením se změří spektrum tzv. pozadí, které tvoří atmosférické plyny, které jsou schopny absorbovat záření (CO₂, vodní páry). Toto spektrum pozadí je následně od spektra měřeného vzorku automaticky v rámci měřicího softwaru odečteno [30].

Proces vyhodnocování naměřených infračervených spekter je velmi komplexní a je třeba uvažovat různé změny a situace, které mohly během měření nastat. K analýze naměřených spekter se používají tzv. interpretační tabulky, které představují seznam funkčních skupin a jejich vibračních stavů při daných vlnočtech [30].

Metody měření infračervených spekter lze rozdělit na transmisní a reflexní podle toho, zda prochází paprsek záření měřeným vzorkem nebo zda se od něj odráží.

Při metodě zeslabeného úplného odrazu (ATR) vychází ze zdroje pod daným úhlem paprsek infračerveného záření, který prochází ATR krystalem (např. z germania nebo diamantu), na kterém je položený měřený vzorek. Při průchodu krystalem se vlivem kontaktu se vzorkem vytvoří tzv. evanescentní vlna, jejíž část je vzorkem absorbována. Změna energie evanescentní vlny je následně detekována na detektoru [33].

Reflexně-absorpční infračervená spektroskopie (IRRAS) spočívá v průchodu infračerveného záření vzorkem, který je nanesen na odrazivém substrátu. Při interakci záření s povrchem materiálu dochází k odrazu, ale také absorpci tohoto záření, ke které dochází, když se změní vibrační stav molekuly. Tato změna je pomocí odraženého záření detekovatelná [34].

Na základě předpokladu, že teplotní změny v dané spektrální oblasti se promítnou do hodnot infračerveného spektra, lze pomocí integrálního výpočtu plochy pod danou spektrální křivkou určit závislost změn na teplotě [13].

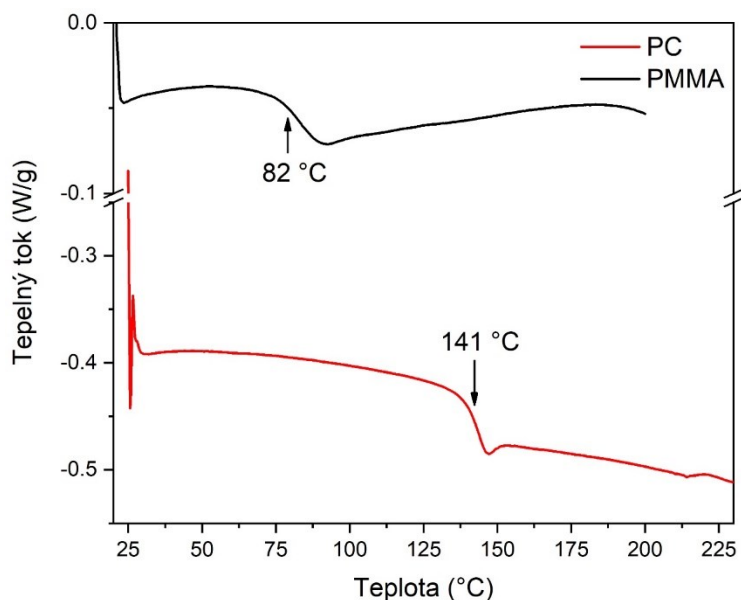
II. PRAKTICKÁ ČÁST

4. PŘÍPRAVA A ANALÝZA TENKÝCH FILMŮ NA SUBSTRÁTECH

4.1. Polymery pro tenké filmy

Pro přípravu tenkých filmů byly použity polymery PC (Makrolon 2405) a PMMA ($M_w \sim 15000$, Acros Organics). Molární hmotnost PC byla stanovena pomocí gelové permeační chromatografie na přístroji Waters HPLC system vybaveném refraktometrem Waters model e2695 a Waters model 2414 (Waters Corporation, Milford, USA). Pro analýzu byl PC rozpuštěn tetrahydrofuranu a jeho M_w byla stanovena 58000 ± 300 g/mol, M_n 25000 ± 300 g/mol a index polydisperzity $2,28 \pm 0,04$. Oba polymery byly ve formě granulátu, který byl dále zpracován do roztoků pro přípravu tenkých filmů.

Pro určení teploty skelného přechodu výchozího granulátu byla použita diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). DSC křivky byly změřeny pomocí přístroje 1 Star[®] System (Mettler Toledo) s rychlostí ohřevu 10 °C/min a v teplotním rozsahu 25 – 230 °C pro PC a 25 – 200 °C pro PMMA. Teploty skelného přechodu byly kvůli vymazání předchozí teplotní a procesní historie polymerů odečteny z křivek druhého ohřevu, jehož záznam je uveden na Obrázku 8, a odpovídají T_g^{PC} 141 °C a T_g^{PMMA} 82 °C. Tyto teploty byly následně porovnávány s teplotními doménami tenkých filmů o různých tloušťkách, které byly zjištěny pomocí infračervené spektroskopie.



Obrázek 8 Záznam z DSC pro PC i PMMA s vyznačenými T_g

4.2. Příprava substrátů

K přípravě tenkých filmů byly jako substráty použity křemíkové a zlaté destičky. Substráty byly nařezány na rozměr cca 25×15 mm. Čištění křemíkových substrátů probíhalo ve čtyřech krocích. Jako první byly substráty ponořeny do destilované vody s čisticím roztokem Hellmanex III (Hellma) a ponechány 10 minut ve standardní ultrazvukové lázni při laboratorní teplotě. Následně proběhlo čištění pouze v destilované vodě, poté v acetonu ($\geq 99,5\%$, VWR) a v posledním kroku v isopropylalkoholu (p.a., PENTA) vždy po 10 minutách. Zlaté substráty byly vyčištěny pouze v lázni isopropanolu. Po posledním kroku byly substráty vloženy do vakuové sušárny a ponechány min. 24 hodin, aby byla použítá rozpouštědla dostatečně odpařena z povrchu. Před samotným nanesením vzorku byly substráty vloženy na 10 minut do ozónového čističe Ossila UV Ozone cleaner.

4.3. Příprava polymerních roztoků

Směsi polymerů byly připraveny rozpuštěním PC a PMMA v různých hmotnostních a molárních poměrech v chloroformu. Navážené množství polymeru bylo zalito 10 ml rozpouštědla a ponecháno na magnetické míchačce za stálého míchání 200 rpm a zahřívání na 30 °C do úplného rozpuštění. Výchozí koncentrace roztoku PC a roztoku PMMA byla 30 mg/ml. Směšováním těchto dvou roztoků byly připraveny roztoky směsi pro přípravu tenkých filmů s poměrným hmotnostním zastoupením PC a PMMA (PC:PMMA), zaokrouhleně na celé číslo 1:1, 1:6 a 1:3. Aby bylo dosaženo dostatečné tloušťkové rozmanitosti připravených vzorků filmů byl roztok směsi PC a PMMA ředěn na vhodné koncentrace při zachování stejného poměru PC:PMMA. Souhrn označení vzorků včetně jejich tloušťky, koncentrace výchozího roztoku a poměrné zastoupení jednotlivých polymerů ve vysušených tenkých filmech jejich směsi je uvedeno v Tabulce 1.

Byla zkoušena také rozpustnost PC i PMMA a jejich směsí v toluenu, 1-chlorpentanu a tetrahydrofuranu, ale při použití těchto rozpouštědel nebylo dosaženo úplného rozpuštění obou polymerů.

Tabulka 1 Souhrnná tabulka připravených roztoků a vzorků tenkých filmů

Označení vzorku ¹⁾	Ředění	t [nm] ²⁾	c [mg/ml] ³⁾		Tenký film	
			PC	PMMA	W _{PC:PMMA} ⁴⁾	X _{PC:PMMA} ⁵⁾
PC_378	-	378 ± 18	31,6	-	-	-
PMMA_248	-	248 ± 6	-	30,0	-	-
PC:PMMA_320	-	320 ± 12	15,0	15,7	1 : 1	1 : 3
PC:PMMA_4408	-	4408 ± 131	19,2	113,8	1 : 6	1 : 16
PC:PMMA_712	3x	712 ± 8	6,4	37,9	1 : 6	1 : 16
PC:PMMA_428	5x	428 ± 4	3,9	22,8	1 : 6	1 : 16
PC:PMMA_127	8x	127 ± 7	2,6	14,2	1 : 6	1 : 16
PC:PMMA_113	10x	113 ± 4	1,9	11,4	1 : 6	1 : 16
PC:PMMA_79	20x	79 ± 9	9,6	56,9	1 : 6	1 : 16
PC:PMMA_61	40x	61 ± 6	4,8	28,4	1 : 6	1 : 16
PC:PMMA_1094	-	1094 ± 170	110,9	338,2	1 : 3	1 : 8
PC:PMMA_202	3x	202 ± 55	37,0	112,7	1 : 3	1 : 8
PC:PMMA_187	5x	187 ± 53	22,2	67,6	1 : 3	1 : 8
PC:PMMA_78	8x	78 ± 5	14,8	45,1	1 : 3	1 : 8
PC:PMMA_63	10x	63 ± 6	11,1	33,8	1 : 3	1 : 8
PC:PMMA_35	20x	35 ± 13	5,5	16,9	1 : 3	1 : 8
PC:PMMA_14	40x	14 ± 2	2,8	8,5	1 : 3	1 : 8

¹⁾číslo v názvu udává tloušťku tenkého filmu v nanometrech; ²⁾průměrná tloušťka výsledného filmu a směrodatná odchylka [nm]; ³⁾koncentrace roztoku před nanesením na substrát [mg/ml]; ⁴⁾hmotnostní poměr PC:PMMA v hotovém filmu [-]; ⁵⁾molární poměr PC:PMMA v hotovém filmu [-].

4.4. Příprava tenkých filmů

Nanášení tenkých filmů na substráty bylo provedeno na zařízení pro rotační odlévání spin-coater Laurell WS-650-MZ-23NPP. K upevnění substrátu k rotující části sloužil dusíkem vytvořený podtlak, ale samotná depozice probíhala v laboratorní atmosféře. Byla použita statická metoda nanášení. Parametry depozice byly u všech vzorků nastaveny stejně (doba rotace substrátu 30 s, otáčky 1000 rpm, objem nanášeného roztoku 250 μ l). Bylo vyzkoušeno nanášení také při zvýšených otáčkách 3000 rpm, 6000 rpm a 12000 rpm, ale pro dosažení tenčích vrstev, a tedy většího rozpětí tlouštěk vzorků, bylo zvoleno ředění roztoků.

Po nanesení roztoků byly substráty umístěny do vakuové sušárny, kde byly ponechány k odpaření zbytkového rozpouštědla za působení vakua a laboratorní teploty po dobu 24 hodin. Při sušení filmů byla teplota záměrně udržována na hodnotě laboratorní teploty, aby nedošlo k zahřívání tenkých filmů před jejich IRRAS analýzou v závislosti na teplotě.

4.5. Profilometrie tenkých filmů

Tloušťky připravených filmů byly měřeny pomocí profilometru Dektak XT-E (Bruker, USA). K měření tloušťky byly použity filmy na křemíkových substrátech. Na povrchu substrátu byla pomocí jehly odstraněna tenká vrstva polymerního filmu a vytvořena rýha. Tloušťka byla následně změřena od povrchu substrátu po povrch naneseného filmu. Dráha hrotu při měření byla nastavena na 400 μm a jeho rychlost byla 20 $\mu\text{m/s}$, při rozlišení tloušťky 1 nm. Na každém vzorku byla provedena tři měření a vypočítán jejich průměr a směrodatná odchylka, jak je uvedeno v Tabulce 1.

4.6. Mikroskopie tenkých filmů

S optickým mikroskopem Leica DVM 2500 Digital Camera bylo provedeno vizuální posouzení připravených vzorků. Povrch filmů byl pozorován při zvětšení 50x a 100x.

Topografie nanesených tenkých filmů byla měřena na mikroskopu atomárních sil (AFM) Dimension Icon (Bruker). Velikost skenované plochy byla 2 x 2 μm . Měření bylo provedeno v režimu QNM, které umožňuje kromě zobrazení topografie povrchu také vyhodnocení nanomechanických vlastností materiálu např. Youngův modul, což lze využít u tenkých filmů připravených z polymerní směsi k přehledu o doménách tvořených jednotlivými polymery (separovaných fází PC či PMMA) nebo homogenitě filmu při jejich dobré mísitelnosti.

4.7. Reflexně-absorpční infračervená spektroskopie

Měření infračervených spekter v závislosti na teplotě probíhalo na spektrometru Nicolet iN10/iZ10 v komoře Refractor-Reactor (Harrick) umožňující ohřev vzorku a analýzu tenkých filmů v reflexním režimu IRRAS s úhlem dopadu záření 75°. K měření byly použity vzorky připravené na zlatých substrátech. Vzorky byly měřeny v rozsahu teplot 23–170 °C s lineární rychlostí ohřevu 2,6 °C/min. Tato rychlost byla zvolena z toho důvodu, aby bylo vždy jedno spektrum změřeno za dobu potřebnou k ohřevu vzorku o 1 °C a nedocházelo k ovlivňování měření konkrétního spektra významným nárůstem teploty. Každé spektrum bylo změřeno na 16 skenů a rozlišení 4 cm^{-1} . Při zvoleném počtu skenů a rozlišení touto nastavení odpovídá právě rychlost 2,6 °C/min. Spektra byla měřena jedno za druhým, tzn. jedno spektrum/1 °C ohřevu. Před měřením připravených vzorků bylo změřeno tzv. pozadí (laboratorní prostředí) na čistém zlatém substrátu. Měření probíhalo bez polarizátoru světla. U vybraných spektrálních oblastí byly integrací vypočteny plochy

daných pásů, z nichž byla hodnocena teplotní doména skelného přechodu tenkých filmů připravených ze směsi polymerů.

Měření infračervených spekter tenkých filmů v závislosti na tloušťce při laboratorní teplotě byl využit spektrometr Nicolet 6700 a nástavec SmartSAGA určený pro analýzu tenkých filmů na odrazivých substrátech. Nástavec má zabudovaný polarizátor a díky vysokému úhlu 80° dopadu je možné analyzovat vrstvy až v jednotkách nanometrů. Spektra granulátu PC a PMMA byla změřena na stejném přístroji s ATR krystalem. Rozlišení a počet skenů byl v obou případech 4 cm^{-1} a 64 skenů.

5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Byly připraveny tenké polymerní filmy z PMMA a PC a jejich směsi o různých tloušťkách. S pomocí ředění výchozích roztoků pro depozici filmu bylo dosaženo tloušťek v rozsahu tisíců až desítek jednotek nanometrů.

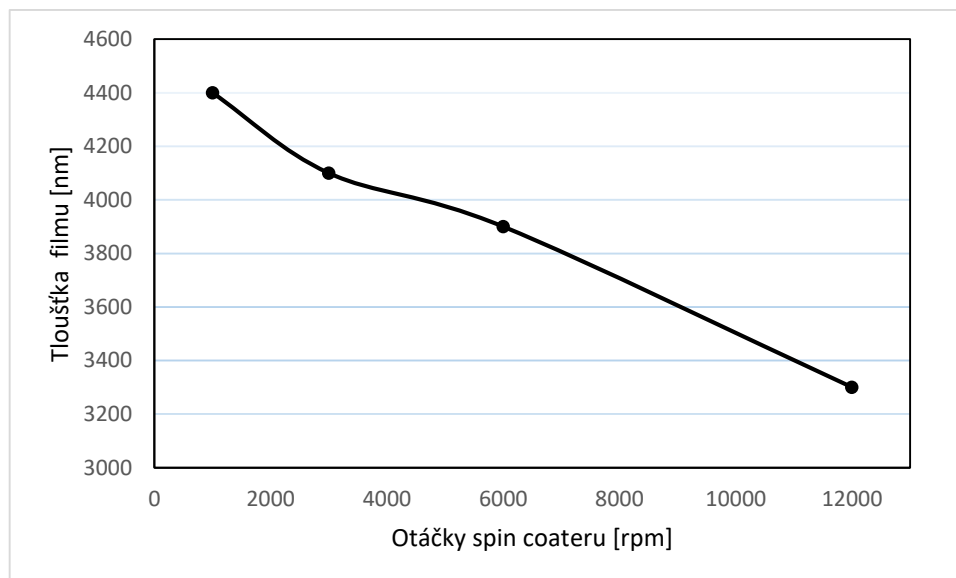
Připravené tenké filmy byly podrobeny spektroskopické analýze, při které byly sledovány změny ve vibracích jednotlivých částí molekul v závislosti na rostoucí teplotě. Jak bylo zmíněno v teoretické části, s pomocí reflexně-absorpční infračervené spektroskopie lze sledovat α - i β -přechody, ve kterých dochází k uvolnění pohybu bočních skupin a řetězců, což předchází samotné teplotě skelného přechodu, při které dochází k uvolnění celého makromolekulárního řetězce.

5.1. Tloušťka tenkých filmů

Jak bylo již zavedeno v Tabulce 1, i v následujícím textu jsou vzorky značeny zkratkami polymerů, ze kterých jsou připraveny a číslem, které udává tloušťku výsledného filmu v nanometrech, např. PC:PMMA_320, PC:PMMA_712.

U roztoku s hmotnostním obsahem PC:PMMA 1:6 na 1 ml (výsledný film při rychlosti otáčení 1000 rpm PC:PMMA_4408) bylo vyzkoušeno nanášení filmu při různých otáčkách (1000 rpm, 3000 rpm, 6000 rpm a 12000 rpm). Na Obrázku 9 je uvedena závislost tloušťky vysušeného vzorku filmu na otáčkách při depozici roztoku. Dle očekávání se tloušťka výsledného filmu snižuje se zvyšujícími se otáčkami spin coateru [24].

Vzhledem k tomu, že bylo nutné dosáhnout ještě nižších tloušťek a zvýšení otáček při spin coatingu nemělo takový účinek, bylo přistoupeno k ředění roztoků. Díky tomu bylo možné snížit tloušťku nanášených tenkých filmů až na desítky nanometrů.

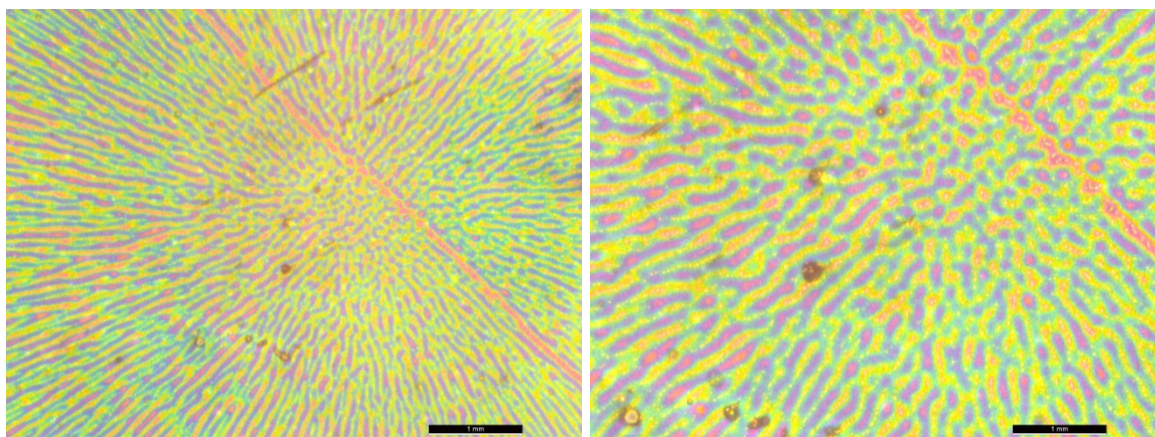


Obrázek 9 Závislost tloušťky filmu na otáčkách spin coateru

5.2. Povrch a topografie tenkých filmů

Pro sledování povrchu tenkých filmů a srovnání optickým mikroskopem byly vybrány vzorky s podobnou tloušťkou.

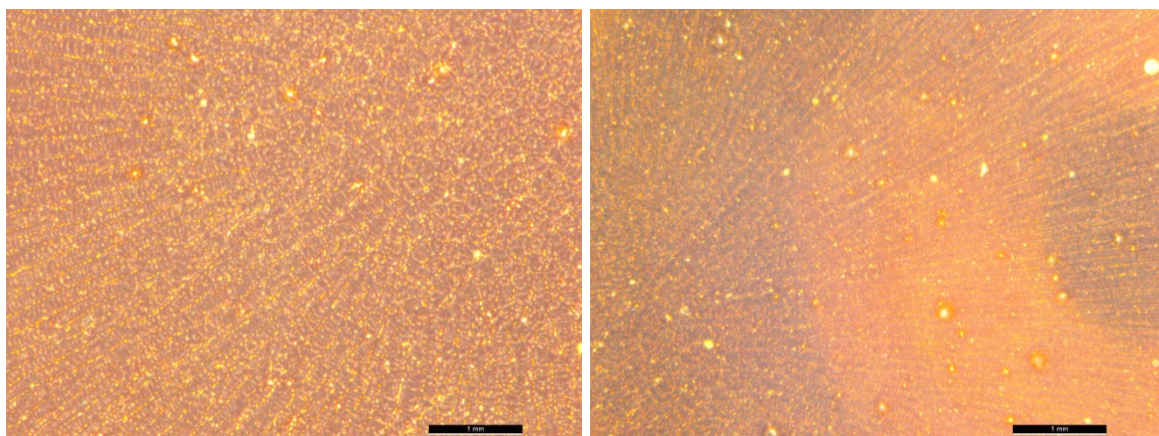
Na Obrázku 10 je snímek tenkého filmu PC_378 zvětšený 50x a 100x. Můžeme zde sledovat radiální uspořádání (od středu substrátu ke kraji), které vzniká při přípravě tenkých filmů spin coatingem v důsledku roztočení substrátu.



Obrázek 10 Snímek tenkého filmu PC_378 na zlatém substrátu. Zvětšení 50x (vlevo) a 100x (vpravo), měřítko 1 mm

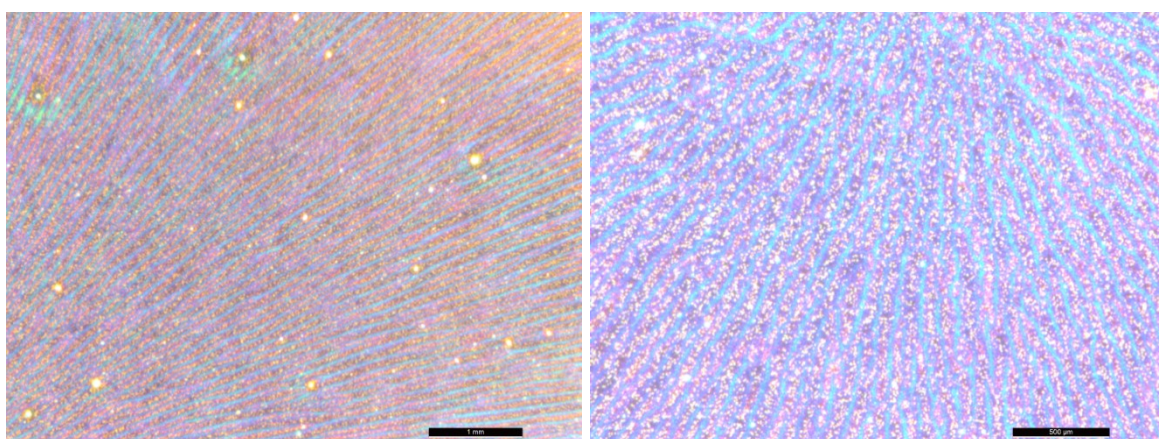
Ve srovnání s filmem PMMA_248 (na Obrázku 11) a stejným zvětšením se film PC_378 jeví jako méně homogenní, což může být způsobeno strukturou molekul. Při nanášení pomocí spin coatingu a rychlému odpaření rozpouštědla nemají řetězce polykarbonátu,

kteří obsahují velká aromatická jádra, dostatek času na uspořádání a zůstávají v pozici, do které se uspořádaly během točení substrátu.



Obrázek 11 Snímek tenkého filmu PMMA_248 na zlatém substrátu. Zvětšení 50x (vlevo) a 100x (vpravo), měřítko 1 mm

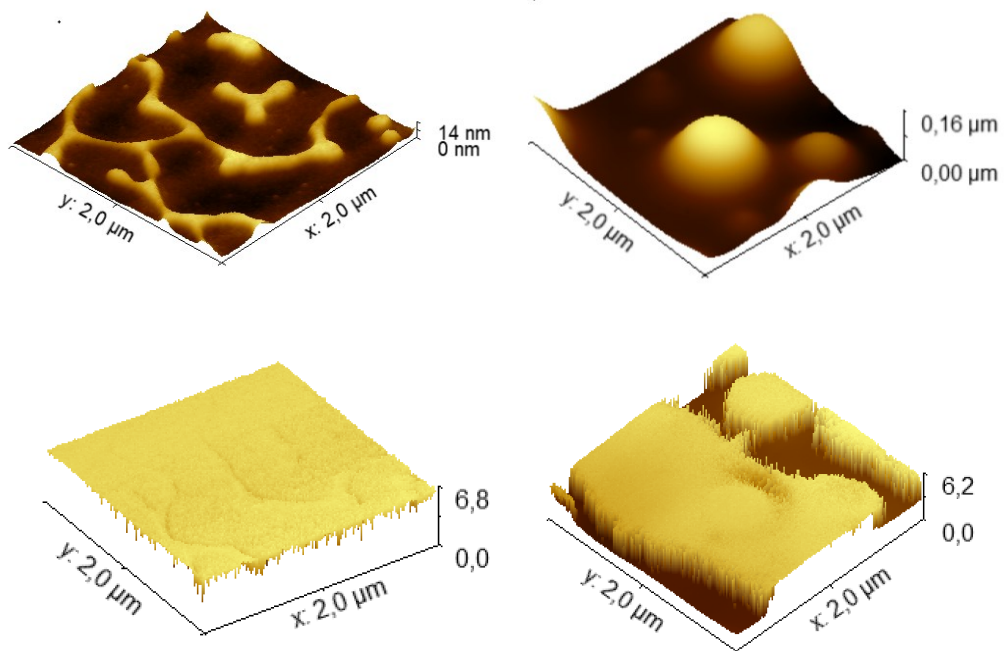
Na Obrázku 12 vidíme snímek filmu PC:PMMA_320, na kterém jsou polymery ve vzájemném poměru 1:1. Jde tedy o film ze směsi těchto polymerů. Vrstva je homogenní a nejsou pozorovány žádné domény, které by naznačovaly separaci fází jednotlivých polymerů. Jeho vzhled lze hodnotit podobně jako u předchozích dvou filmů. Radiální upořádání je stále pozorovatelné, i když v menším rozsahu než u filmu z PC, což je pravděpodobně způsobeno dobrým smísením s PMMA a včleněním jeho molekul mezi makromolekuly PC.



Obrázek 12 Snímek tenkého filmu PC:PMMA_320 na zlatém substrátu. Zvětšení 50x, měřítko 1 mm (vlevo) a 100x (vpravo), měřítko 500 μm

Vzhledem k tomu, že snímky z optické mikroskopie neposkytly podrobnější rozlišení připravených tenkých filmů (především u filmů s nízkými tloušťkami), byl povrch dalších filmů ověřen pomocí AFM, zda jsou filmy z této směsi homogenní i v malých tloušťkách a směs není neseparovaná do jednotlivých polymerních fází.

Na Obrázku 13 můžeme pozorovat srovnání topografie (snímky nahoře) a rozložení Youngova modulu (snímky dole) $4 \mu\text{m}^2$ povrchu nejtenčího filmu PC:PMMA_14 (vlevo) a nejtlustšího filmu PC:PMMA_1094 (vpravo) ze série vzorků se složením 1:3. Topografie jsou podobné a pozorovatelné rozdíly se týkají především tloušťky obou vzorků. Z rozložení Youngova modulu je patrné, že nedošlo k separaci na jednotlivé polymerní složky směsi ani při nízké tloušťce. Propad v rozložení modulu u vzorku PC:PMMA_1094 je způsoben povrchovou nerovností. AFM analýza byla provedena v celé tloušťkové škále připravených filmů, ale neodhalila žádné zásadní fázové separace a rozdíly mezi vzorky kromě povrchových nerovností. V Příloze I jsou uvedeny snímky topografie a distribuce Youngova modulu pro další tloušťky.

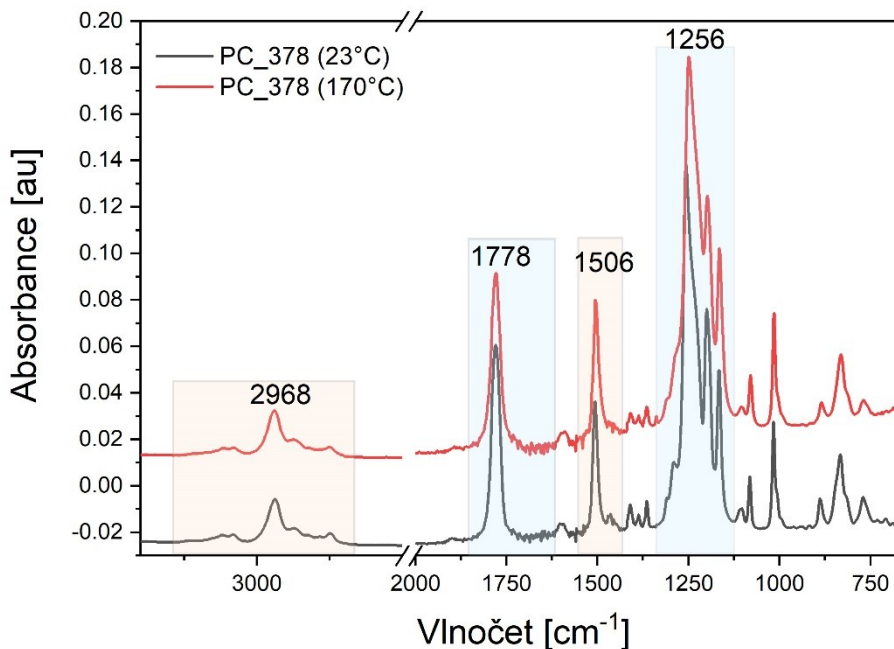


Obrázek 13 Topografie (snímky nahoře) a distribuce Youngova modulu (snímky dole) filmů PC:PMMA_14 (vlevo) a PC:PMMA_1094 (vpravo)

Díky pozorování připravených tenkých filmů na AFM byla ověřena homogenita povrchu. Směs polymerů je tedy mísitelná i při tloušťkách v desítkách nanometrů.

5.3. Reflexně-absorpční infračervená spektroskopie

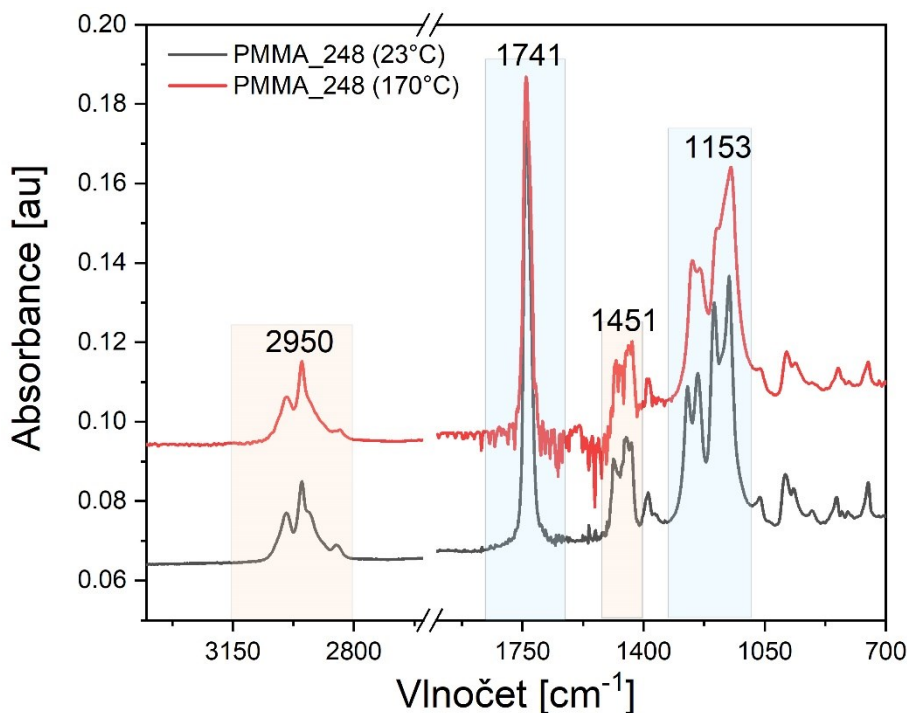
Pomocí IRRAS byly připravené tenké filmy analyzovány v závislosti na teplotě v rozsahu 23–170 °C. Spektra byla naměřena také v závislosti na tloušťce tenkých filmů. Vzhledem k tomu, že se nanosené filmy sušily ve vakuové sušárně vždy 24 hodin, zde není předpoklad, že by obsahovaly zbytky rozpouštědla, které by ovlivňovalo výsledná spektra. Žádné spektrální pásy patřící chloroformu nebyly v naměřených spektrech pozorovány ani při laboratorní, ani zvýšené teplotě. Na Obrázku 14 je uvedeno spektrum filmu z PC změřené při 23 °C a jeho porovnání se spektrem změřeným při 170 °C. Jak lze pozorovat, největší změny ve spektru se nachází v oblasti C-O- valenční vibrace, konkrétně intenzita pásu 1256 cm⁻¹ se během ohřevu změnila a došlo k posunu na vlnočet 1248 cm⁻¹. Pozice pásu karbonylové skupiny zůstává v zásadě neměnná na vlnočet 1778 cm⁻¹, nicméně se výrazněji mění její plocha, jak je uvedeno dále v textu. U valenčních vibrací C-H skupiny ani valenčních vibrací C-O- skupiny nedošlo k výraznějším posunům.



Obrázek 14 IRRAS spektra PC_378 při laboratorní teplotě a při 170 °C

Na Obrázku 15 je pro srovnání spektrum filmu PMMA_248 naměřené při 23 °C a 170 °C. V tomto spektru dochází k posunům u pásů deformační vibrace C-H skupiny, kde u vlnočet 1451 cm⁻¹ došlo během ohřevu k posunu na 1442 cm⁻¹. U valenční vibrace C-O- skupiny

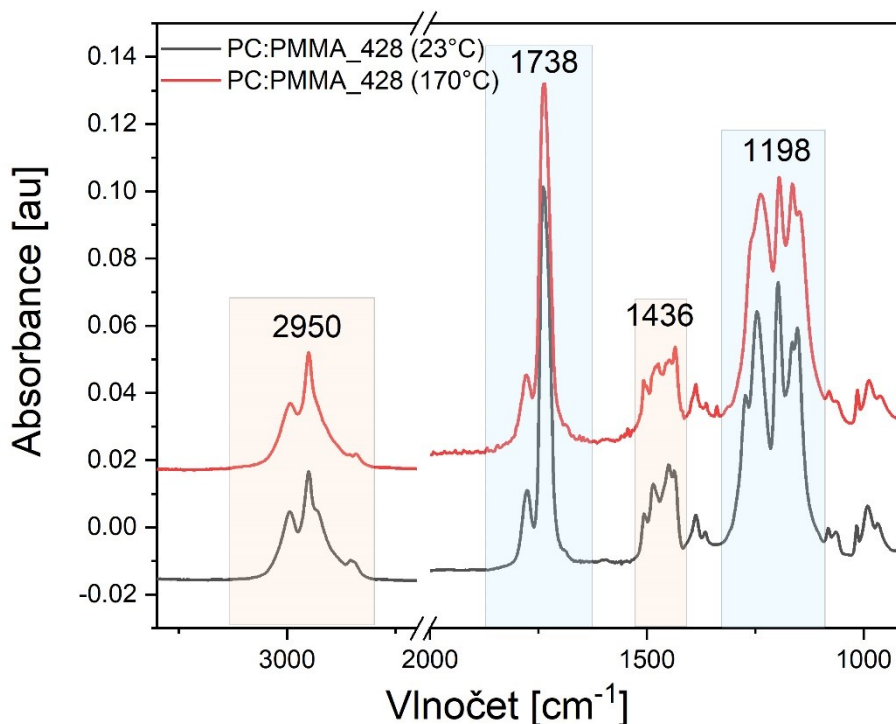
se pás této skupiny posunul z vlnočtu 1153 cm^{-1} na 1148 cm^{-1} . Dále je vidět, že se pás rozšiřuje a jednotlivé příspěvky nesymetrické a symetrické valenční vibrace C-O (–C-C-O- a O=C-O-) nejsou při vyšší teplotě tak dobře rozlišené, což koreluje s relaxací esterové skupiny během ohřevu a změny konformace C-O vůči karbonylové skupině. U dalších dvou sledovaných oblastí nedošlo k žádnému výraznějšímu posunu, pouze ke změnám spojeným s intenzitou a plochou pásů.



Obrázek 15 IRRAS spektra PMMA_248 při laboratorní teplotě a při 170 °C

Vzhledem k tomu, že oba polymery jsou esterového typu, byl hlavní důraz kladen na oblasti týkající se vibrací esterové skupiny, tzn. C=O a C-O- skupiny. Souhrnně jsou tyto oblasti spektra zobrazeny na Obrázku 16 opět při laboratorní a zvýšené teplotě. Pro ukázkou spektra připravené směsi bylo vybráno spektrum PC:PMMA_428, aby bylo srovnatelné z hlediska tloušťky s předchozími spektry PC_378 a PMMA_248.

Ani u tohoto spektra nedochází k výrazným posunům pásů valenčních a deformačních vibrací C-H skupiny. Naopak, pás valenční vibrace karbonylové skupiny je tvořen dvěma separovanými částmi – 1778 cm^{-1} příspěvek PC, a 1738 cm^{-1} příspěvek PMMA. Změna nastala také u valenční vibrace C-O- skupiny. Zde došlo vlivem ohřevu k posunu pásu z 1198 cm^{-1} na 1195 cm^{-1} , a také ke změně jeho tvaru a intenzity.



Obrázek 16 IRRAS spektra PC:MMA_428 při laboratorní teplotě a při 170 °C

Pro detailnější analýzu všech měřených vzorků byly vybrané spektrální oblasti integrovány a plochy daných pásů byly sledovány v závislosti na teplotě. Konkrétní hodnoty vlnočtů pásů u jednotlivých polymerů jsou uvedeny v Obrázcích 14 a 15 a 16 a v Tabulce 2.

Interval vlnočtu $1330\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ odpovídá valenční vibraci -C-O- z esterové skupiny, který je ve spektru PMMA_248 i spektru PC_378 členěn na několik dílčích pásů reprezentujících symetrické a nesymetrické valenční vibrace C-O skupiny s ohledem na vzájemné uspořádání vůči C=O . V intervalu vlnočtu $1860\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ se nachází vibrace karbonylové skupiny, jejíž pás se u PMMA nachází na vlnočtu 1741 cm^{-1} a u PC na vlnočtu 1778 cm^{-1} . U filmů připravených ze směsi polymerů jsou zachovány oba tyto pásy v odpovídajícím poměru (viz Obrázek 16). Vlnočty $1520\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$ souvisí s deformačními vibracemi C-H skupin, které se nacházejí na řetězcích PC i PMMA, konkrétně deštníková CH_3 , nůžková CH_2 a vibrací aromatického kruhu PC, který pochází z monomeru Bisfenolu A. V intervalu $3150\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ se nachází pásy valenčních vibrací C-H skupin.

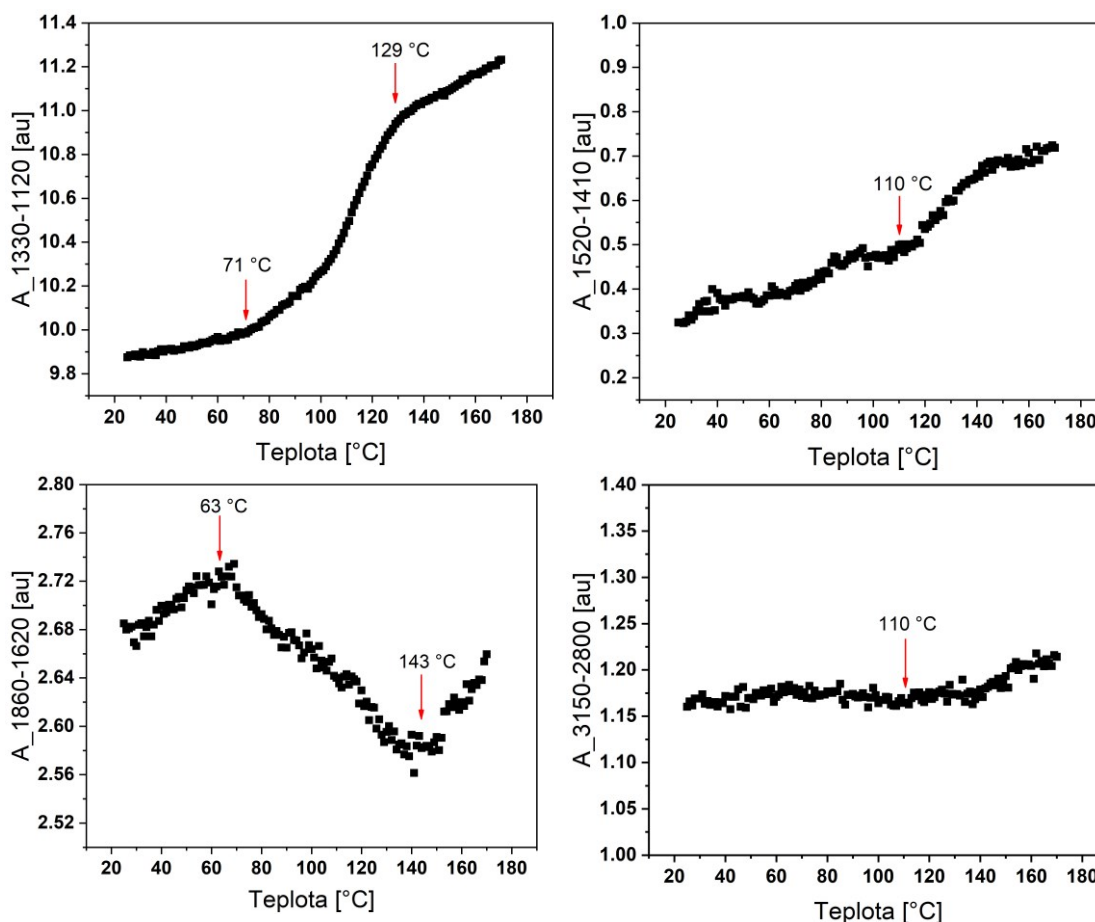
Tabulka 2 Přehled vybraných intervalů vlnočtu

Interval vlnočtu [cm^{-1}]	Typ vibrace	Funkční skupina
1330-1120	valenční	C-O-
1520-1410	deformační	C-H
1860-1620	valenční	C-O-
3150-2800	valenční	C-H

5.3.1. Infračervená spektra tenkých filmů v závislosti na teplotě

Série vzorků o různém složení a různých tloušťkách byly zanalyzovány v závislosti na teplotě. Změny ve spektrálních oblastech byly vyhodnoceny jako změny ploch těchto oblastí s teplotou. Vzhledem k tomu, že vibrační pohyby jsou závislé na svém okolí (interakcích okolních funkčních skupin, konformaci, uspořádání řetězců) se dá předpokládat pozorovatelný efekt i v závislosti na teplotě při předpokladu překročení přechodových teplot.

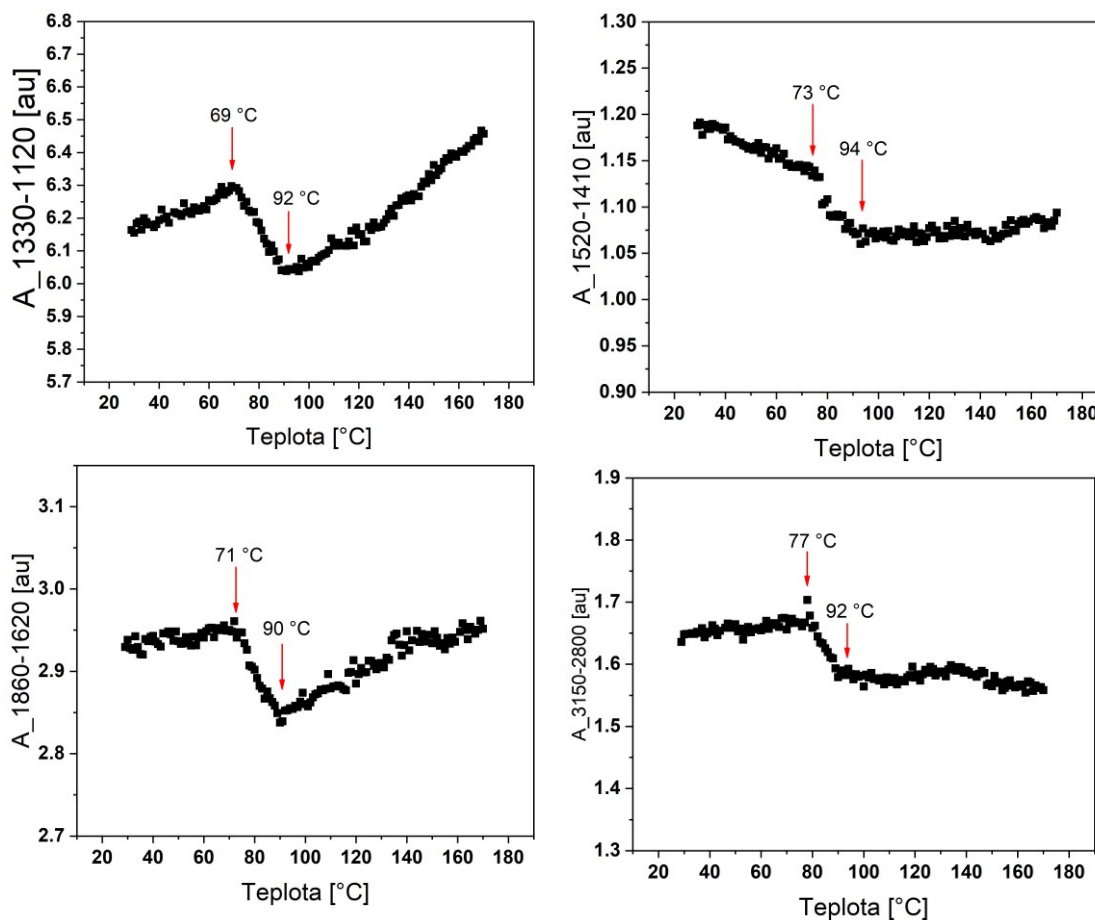
Na Obrázku 17 můžeme pozorovat změny ploch spektrálních oblastí v závislosti na teplotě u filmu PC_378. Dobře viditelné jsou změny u karbonylové skupiny v oblasti $1860\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$, kde od teploty $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k zásadní změně trendu v průběhu spektrální plochy dané oblasti, který pravděpodobně souvisí s uvolněním pohybu bočních řetězců. Karbonylová skupina, jakožto polární a v infračerveném spektru silně intenzivní skupina, je schopná zareagovat na změny ve svém okolí již od nižší teploty než skupina C-O ($71\text{ }^{\circ}\text{C}$). Druhý zlom v trendu při $143\text{ }^{\circ}\text{C}$ koreluje s T_g naměřenou pro PC granulát a je tedy pravděpodobné že β -přechod PC filmu lze tímto detekovat v teplotním rozsahu $63\text{--}143\text{ }^{\circ}\text{C}$. U valenční vibrace C-O- ve spektrální oblasti $1330\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ je pozorovatelná změna v rozmezí teplot $71\text{--}129\text{ }^{\circ}\text{C}$, která může souviset se změnou symetrických a nesymetrických C-O- skupiny z esterové vazby. Vliv na spektrální oblasti C-H valenčních vibrací ($3150\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$) a vibrací aromatického kruhu ($1520\text{--}1410\text{ cm}^{-1}$) není tak výrazný a jediná změna trendu se v obou případech odehrává při teplotě $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, což napovídá tomu, že tyto funkční skupiny na změnu teploty reagují později. To může mít dva důvody; 1) CH_3 skupiny v PC jsou malé v porovnání s esterovou skupinou a jejich ovlivnění relaxací makromolekuly se zvyšující se teplotou je minimální a 2) aromatická jádra tvoří hlavní řetězec v PC, takže tvoří rigidní celek, který je teplotně odolný. Navíc vibrace aromatického kruhu jsou rovinného charakteru a nezasahují do prostoru esterové skupiny.



Obrázek 17 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC_378

Změny ploch spektrálních oblastech v závislosti na teplotě u filmu PMMA_248 můžeme vidět na Obrázku 18. Ve všech vybraných oblastech jsou vibrační změny jednotlivých skupin dobře patrné. Změny v trendu jsou patrné v rozmezí 69–77 °C, což může být způsobeno postupným uvolňováním pohybu částí jednotlivých funkčních skupin, které pokračuje až do teplotního rozmezí 90–94 °C, kde nastává další zlom. Vzhledem k T_g^{PMMA} 82 °C určené pomocí DSC, je zde předpoklad, že nad tímto druhým teplotním zlomem se polymer již nachází ve stavu, kdy došlo k relaxaci hlavní řetězce.

Při srovnání pásu karbonylové skupiny (1860–1620 cm^{-1}) z filmu PC_378 a PMMA_248 je vidět, že u PC je teplotní rozsah, potřebný k relaxaci této skupiny, mnohem širší než u PMMA. To pravděpodobně souvisí s objemnými aromatickými jádry v řetězci PC, kvůli kterým může být potřebný čas pro relaxaci řetězce s vlivem na karbonylovou skupinu vyšší. To souvisí i s T_g polymerních granulátů.

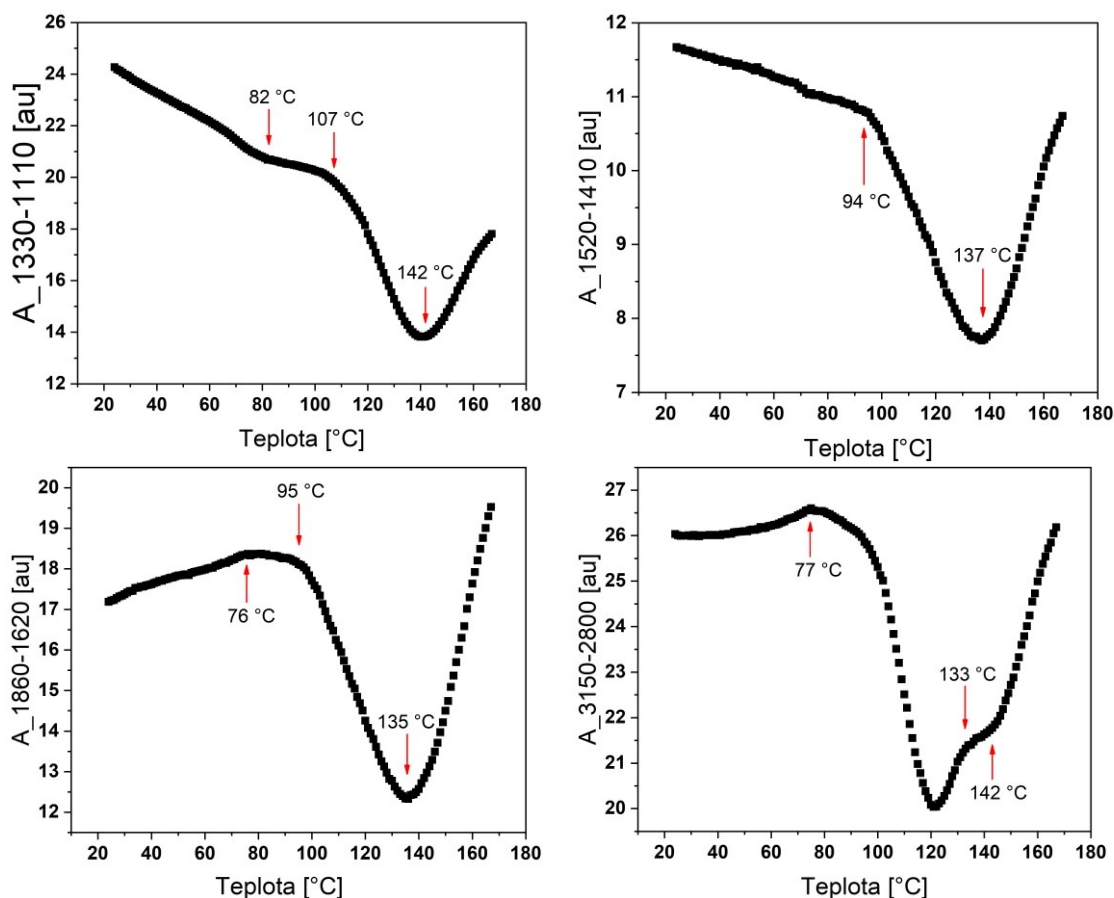


Obrázek 18 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PMMA_248

Na následujících obrázcích jsou výsledky pro tenké filmy připravené ze směsi polymerů. Tloušťky těchto filmů jsou ve škále od 4,4 μm po 113 nm. Tím, že nebyla potvrzena separace fází jednotlivých polymerů, jsou spektrální odezvy kombinací vlastností obou použitých polymerů.

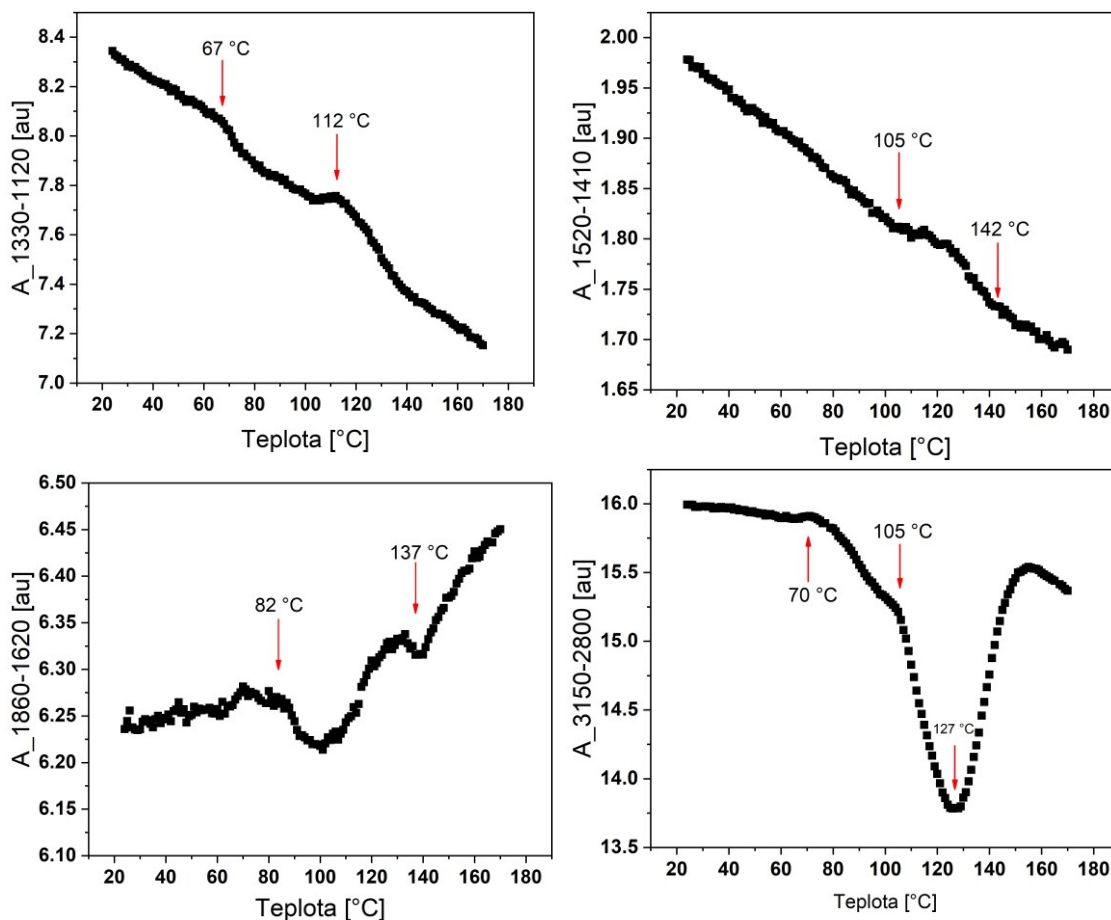
Na Obrázku 19 se nachází změny ploch vybraných spektrálních oblastí vzorku PC:PMMA_4408. Tento vzorek má z celé vzorkové škály nejvyšší tloušťku. V oblasti valenční vibrace C-O skupiny ($1330\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$) lze pozorovat změnu při teplotě 82 $^{\circ}\text{C}$, což lze považovat za T_g^{PMMA} , která při kalorimetrickém měření odpovídala stejné hodnotě. Ve stejné oblasti je také dobře viditelná změna od 107–142 $^{\circ}\text{C}$, což může být spojeno s relaxací polykarbonátového řetězce až po jeho uvolnění při teplotě skelného přechodu 142 $^{\circ}\text{C}$. Co se týče oblasti deformačních a valenčních vibrací C-H, je zde patrná změna při teplotě 76 $^{\circ}\text{C}$ a 77 $^{\circ}\text{C}$, která může být způsobena relaxací řetězce PMMA, a změna při teplotě 135 $^{\circ}\text{C}$ a 133 $^{\circ}\text{C}$ kvůli relaxaci PC řetězce. Vzhledem k tloušťce vzorku 4,4 μm je průběh jeho

chování prakticky totožný s polymerem ve standardní formě. Prostorové efekty omezující relaxaci řetězců se v tak velkých tloušťkách filmu neuplatňují.



Obrázek 19 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_4408

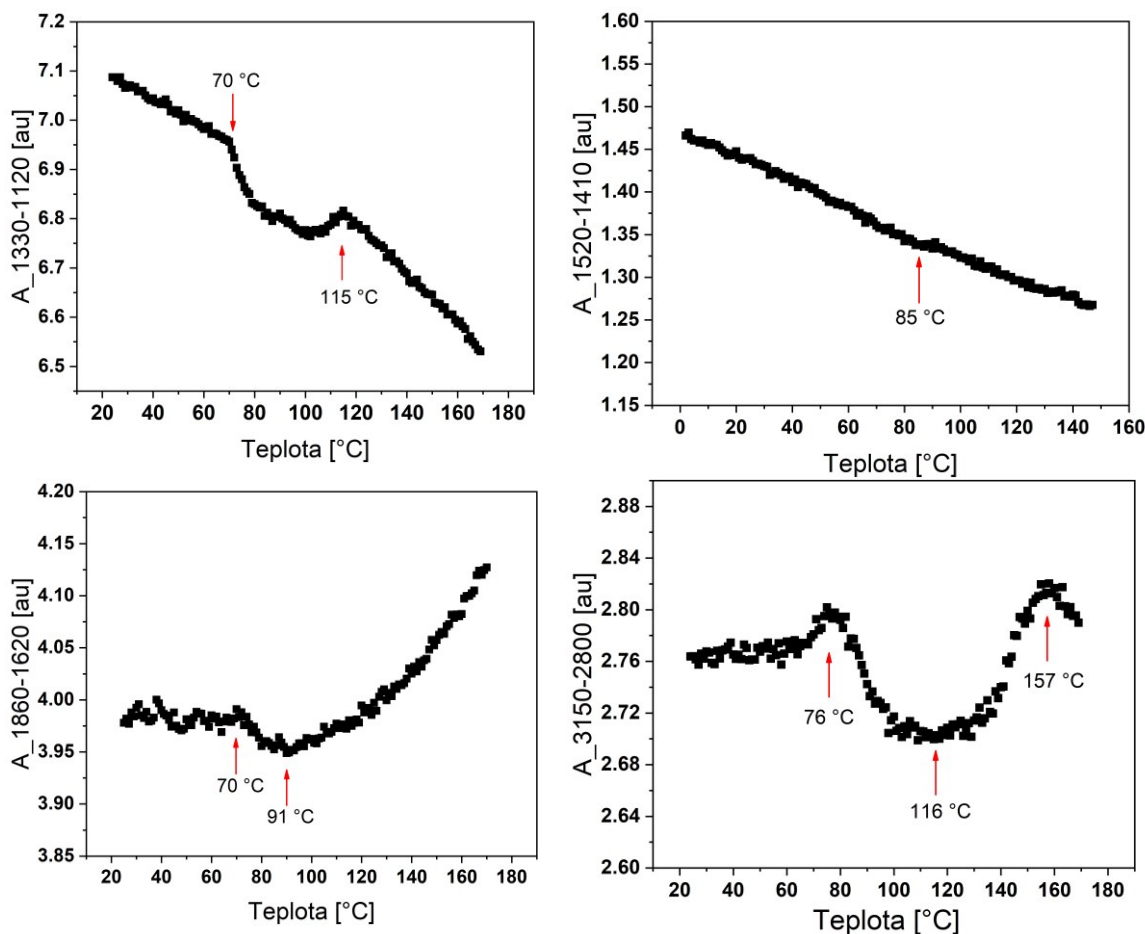
Na Obrázku 20 jsou zobrazeny plochy spektrálních oblastí v závislosti na teplotě vzorku PC:PMMA_712. V oblastech valenčních vibrací C-O- skupin nejsou změny v trendech příliš výrazné, vyznačené změny v průběhu plochy oblasti na teplotě nicméně odpovídají oblasti pod T_g^{PMMA} (67 °C) a T_g^{PC} (112 °C). Pravděpodobně souvisí s relaxací esterové skupiny, jak bylo popsáno výše u jednotlivých použitých polymerů. V oblasti karbonylové skupiny 1860–1620 cm⁻¹ je tento efekt výraznější a lze pozorovat změnu kolem hodnoty T_g^{PMMA} , přechodovou oblast 82–130 °C a poté změnu při 137 °C, která může souviset s relaxací makromolekul PC. V oblasti 1520–1410 cm⁻¹ odpovídá teplota 142 °C T_g polykarbonátu. Teplotní přechody v oblasti 3150–2800 cm⁻¹ jsou velmi výrazné a korelují s předchozími daty. Je nutno poznamenat, že řetězce PMMA jsou při teplotách vyšších 82 °C již v kaučukovitěm stavu a jejich segmenty již nejsou zamrzlé. Jejich prostor je omezen makromolekulami PC, které prochází β - a α -přechodem při vyšších teplotách.



Obrázek 20 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA₇₁₂

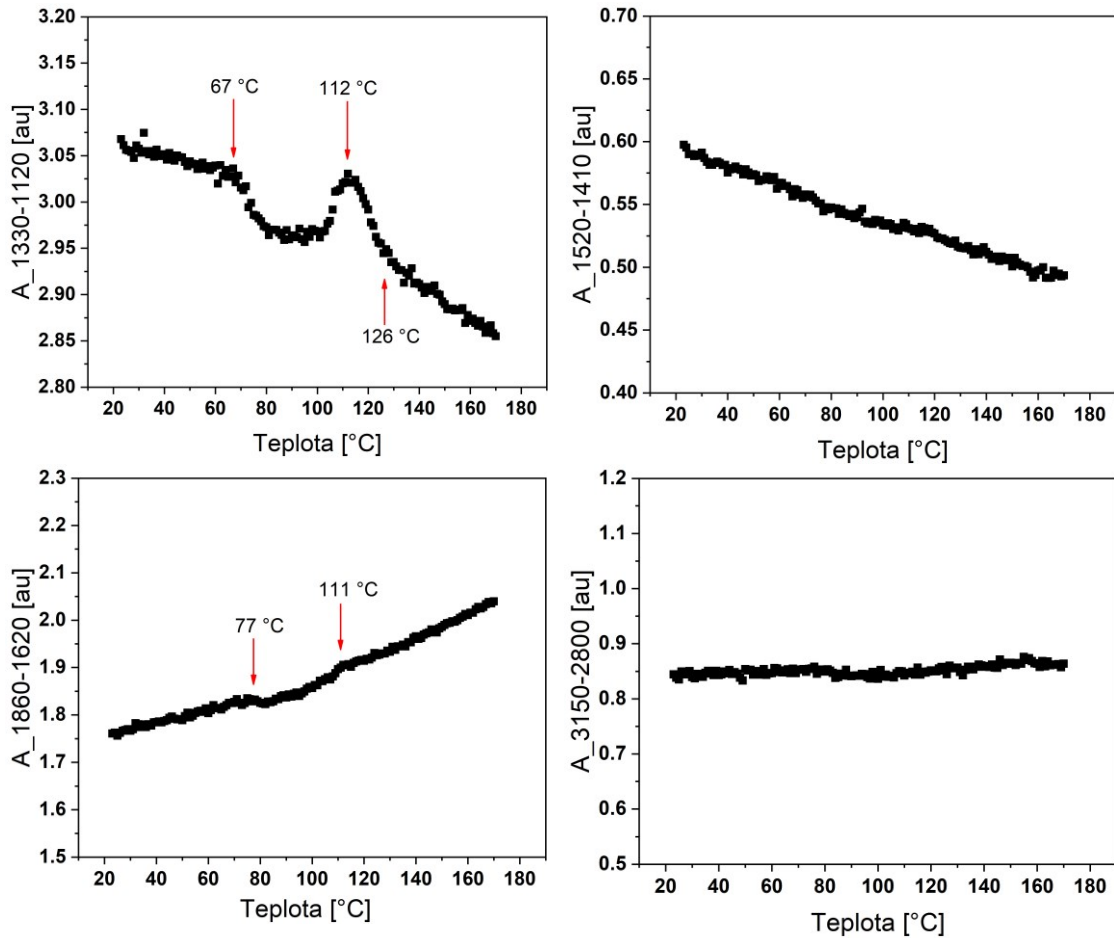
Ve vyhodnocených plochách spektrálních oblastí C-O a C=O skupin filmu PC:PMMA₄₂₈ na obrázku 21 lze pozorovat již jiný průběh a začíná se uplatňovat menší tloušťka filmu, která, jak je ukázáno dále, má zásadní vliv na průběh ploch spektrálních oblastí. Závislost plochy oblasti 1330–1120 cm⁻¹ vykazuje jasnou změnu mezi 70 a 115 °C, zatímco oblast 1860–1620 cm⁻¹ prochází spíše jedním zásadnějším zlomem u 70–91 °C.

Změny mezi 70–76 °C mohou být vztaženy k relaxaci molekulární struktury PMMA, zatímco změny při vyšších teplotách odpovídají relaxaci PC. Velmi nepatrný je zlom teploty 85 °C v oblasti deformačních vibrací C-H skupiny a C-C aromatického jádra PC. Ve spektrální oblasti 3150–2800 cm⁻¹ je vliv teploty značný a nastalé změny 76 °C a 116 °C se odehrávají v blízkosti T_g obou polymerů. To odpovídá hypotéze, že malé funkční skupiny CH₃ a vibrace C-C aromatického jádra nezasahují tak značně do prostoru a jejich změna je patrná až blízko T_g . Další zlom nastává až při teplotě 157 °C, nicméně ten již odpovídá procesům v kaučukovitém stavu, které zde nejsou hodnoceny.



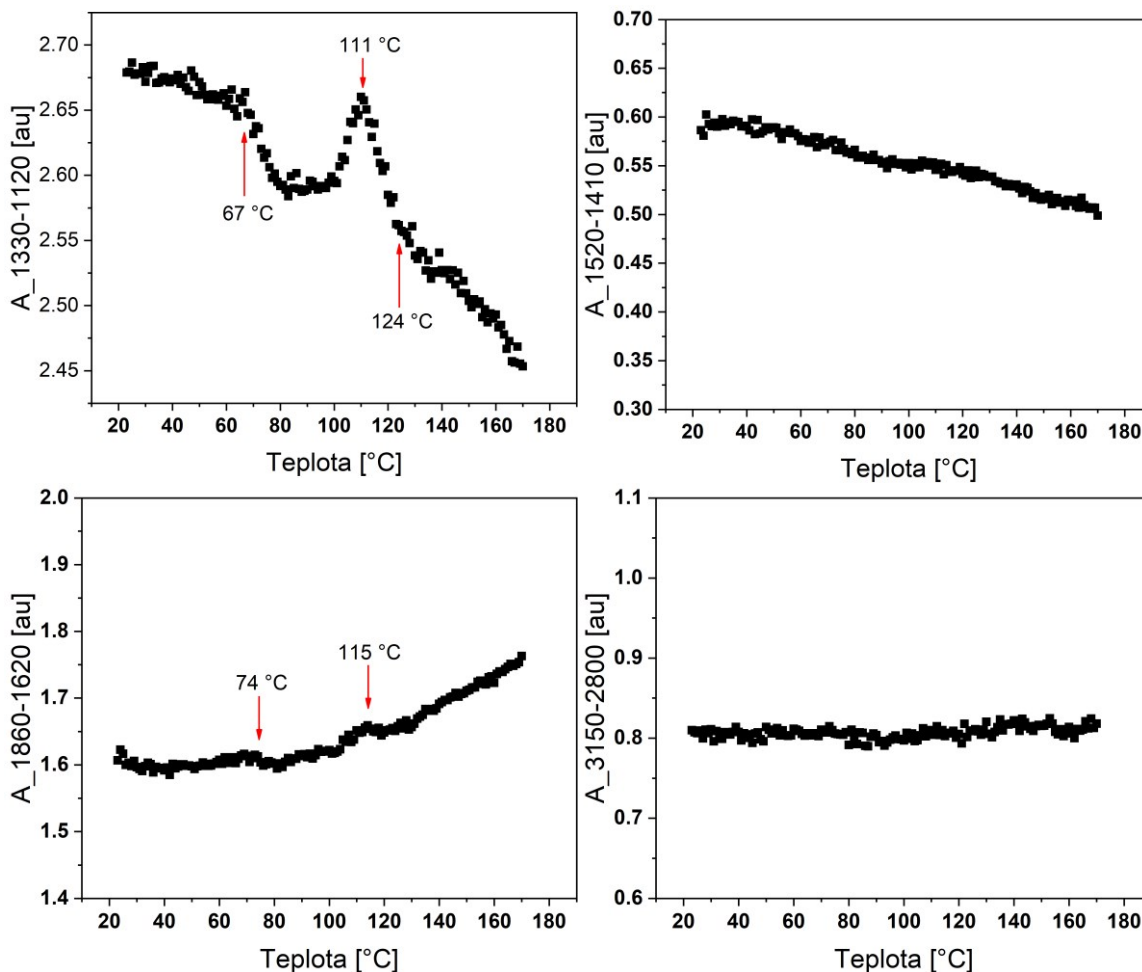
Obrázek 21 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_428

Vyhodnocení změny závislosti plochy vybraných spektrálních oblastí na teplotě u filmu PC:PMMA_127 (na Obrázku 22) a filmu PC:PMMA_113 (na Obrázku 23) je spojeno, protože nebyly pozorovány výrazné odlišnosti v tepelných změnách v těchto dvou filmech, což je pravděpodobně způsobeno podobnou tloušťkou filmů. Zásadní rozdíl je ale při porovnání s předchozími filmy. Tzn. mezi tloušťkou filmu 428 nm a 127 nm již dochází k zásadnímu uplatňování efektů spojených s malou tloušťkou filmu. Ani u jednoho z těchto vzorků nebylo možné identifikovat teplotní změny v průběhu ploch spektrálních oblastí 1520–1410 cm^{-1} a 3150–2800 cm^{-1} . U obou filmů je jasně patrná změna u plochy reprezentující valenční vibrace C-O- při 67 °C a naopak méně výrazná změna při 77 °C (74 °C pro film 113 nm) plochy pásu karbonylové skupiny. Tyto změny může způsobovat uvolňování bočních skupin a řetězců PMMA. Teplotní změny v oblastech 1330–1120 cm^{-1} a 1860–1620 cm^{-1} mezi 111–126 °C pravděpodobně souvisí s relaxací PC.



Obrázek 22 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_127

Teplotní přechody u tenkých filmů ze směsi PC:PMMA s tloušťkou kolem 100 nm jsou tedy pozorovatelné pomocí IRRAS především u spektrální oblasti C-O skupiny z esterové části, nikoliv karbonylové skupiny. Ta přebírá dominanci v odezvě na zvyšování teploty u filmů tlustých 712 nm, zatímco film s tloušťkou 428 nm reprezentuje přechodovou oblast. Další zkoumaný film s tloušťkou nad 4 μm již nelze srovnávat stejným způsobem, protože jeho chování se řídí principy platnými pro makroskopické vzorky.



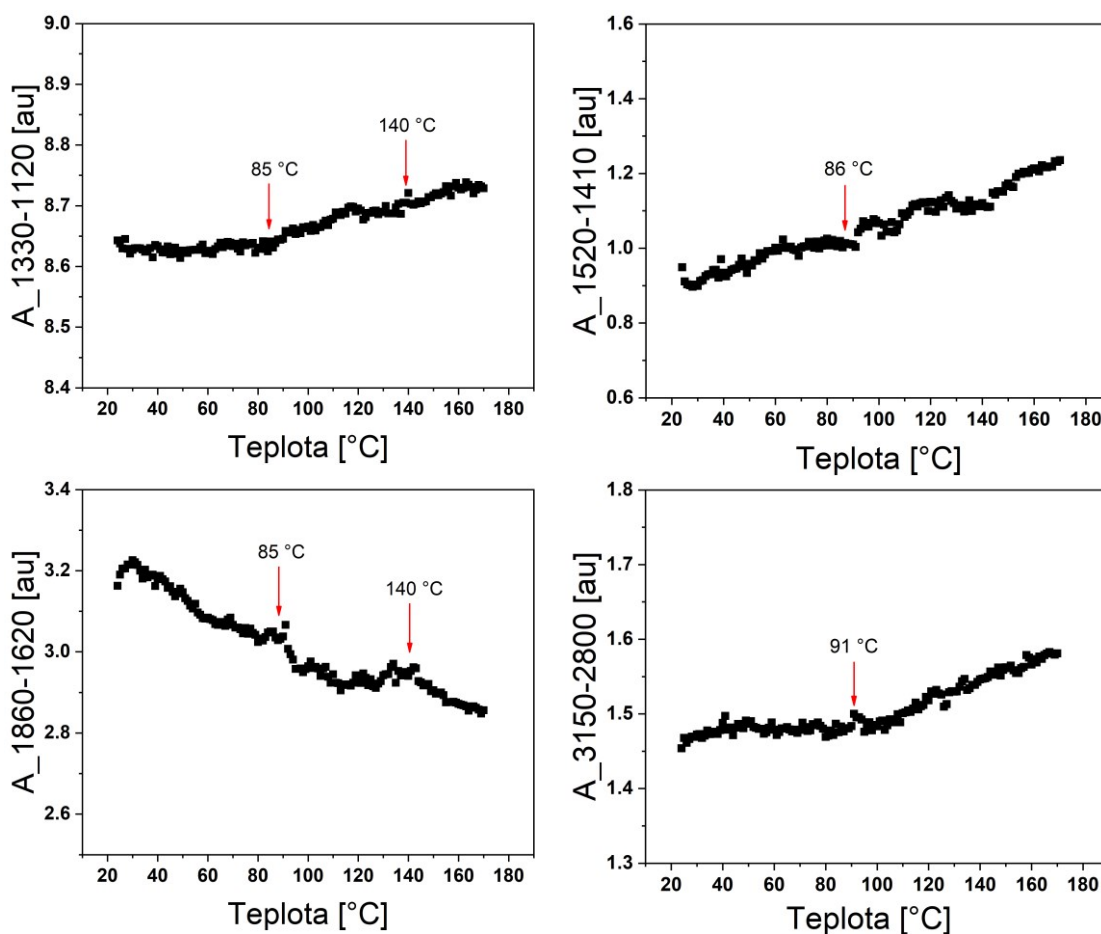
Obrázek 23 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_113

Tato série závislostí změn ploch spektrálních oblastí na teplotě filmů je zakončena tloušťkou filmu 113 nm, přestože byly připraveny filmy s ještě nižšími tloušťkami. Kvůli tomu, že pro změření jednoho spektra bylo použito 16 skenů, aby se spektrum stihlo naměřit za dobu odpovídající 1 °C ohřevu filmu, klesá u velmi tenkých filmů pod 100 nm poměr signálu k šumu a spektra již nelze dobře rozlišit. Spektra PC:PMMA_79 a PC:PMMA_61 byla z tohoto hodnocení vynechána, protože nebylo možné provést hodnocení plochy se stejnou kvalitou. Řešením by bylo zvýšení počtu skenů a s tím související prodloužení času měření, ale to by nekorelovalo s dostatečnou rychlostí ohřevu k zaznamenání změn týkajících se teplotních přechodů. Zvolená rychlost ohřevu 2,6 °C/min je výsledkem kompromisu mezi těmito jevy.

Na Obrázku 24 jsou zobrazeny plochy spektrálních oblastí v závislosti na teplotě vzorku PC:PMMA_320. Tento film, na rozdíl od výše uvedených filmů obsahuje poměr polymerů PC:PMMA 1:1 namísto poměru 1:6 jako v předchozích filmech. Změny v oblastech valenční vibrace C-O- skupiny 85 °C a 140 °C by přibližně odpovídaly změnám u teploty skelného

přechodu daných polymerů. V oblastech valenčních a deformačních vibrací C-H skupin dochází ke špatně rozlišitelným změnám při teplotách 86 a 91 °C.

Ve srovnání s plochami spektrálních oblastí filmu PC:PMMA_428 (kvůli podobné tloušťce filmu) jsou změny oblasti 1330–1120 cm^{-1} a 3150–2800 cm^{-1} u filmu PC:PMMA_428 mnohem lépe rozlišitelné. To může být způsobeno právě rozdílných poměrem obou polymerů. Pro dobře rozlišitelné studie teplotních přechodů u směsi polymerů je tedy nutné správně optimalizovat složení filmů a obsah polymerních složek se zřetelem na jejich molární podíly.



Obrázek 24 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_320

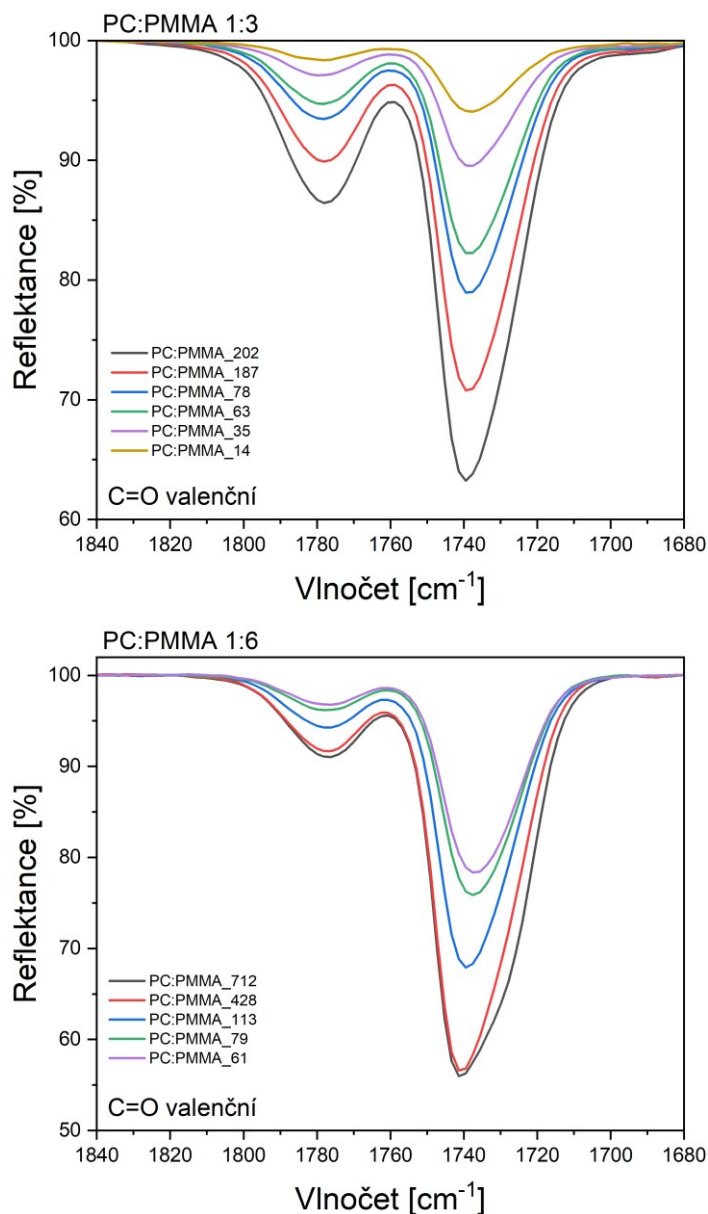
5.3.2. Infračervená spektra tenkých filmů v závislosti na tloušťce

Aby bylo možné charakterizovat celou škálu připravených tenkých filmů, bylo nutné použít jinou metodu, která by umožnila analýzu vrstev až v jednotkách nanometrů. Proto byla použita metoda spekulární reflexe s uspořádáním „grazing angle“ – s vysokým úhlem dopadu 80°. Pro hodnocení byla vybrána oblast karbonylové skupiny (1840–1620 cm^{-1}),

protože jde o skupinu, která na infračerveném spektru dobře reflektuje změny ve svém okolí, jak je patrné z předchozí analýzy v závislosti na teplotě.

Změny v oblasti karbonylové skupiny lze pozorovat i při porovnání spekter změřených na tenkých filmech připravených z jednotlivých polymerů a tenkých filmů jejich směsi. Mimo to, u obou polymerů dochází k posunu maxima pásu C=O vibrace na vyšší vlnočety, porovnáme-li také spektrum granulátu (změřeno pomocí metody ATR) daného polymeru a směsi obou polymerů ve formě tenkého filmu. Nejvyšší vlnočety byl pozorován u tenkých filmů připravených z PC (1778 cm^{-1}) a z PMMA (1741 cm^{-1}) zvláště, tzn. vibrace karbonylu v tenkém filmu připraveném z jednotlivých polymerů má nejvyšší energii. Ve spektru tenkého filmu PC:PMMA_428 odpovídal vlnočety hodnotám pro PC 1775 cm^{-1} a pro PMMA 1738 cm^{-1} , což naznačuje, že polymery jsou vzájemně mísitelné a nedochází k výraznějšímu nárůstu energie. Ve spektrech filmů ze série PC:PMMA 1:3 i 1:6 je karbonylový pás z PMMA a PC vždy dobře rozlišitelný, tzn. nedochází k interakcím, které by ovlivňovaly C=O skupinu (např. vznik vodíkových můstků, který je ale obecně nepravděpodobný u těchto dvou polymerů).

Na následujícím Obrázku 25 je zobrazena oblast karbonylové skupiny v infračervených spektrech tenkých vrstev v závislosti na tloušťce pro výsledné filmy s poměrem PC:PMMA 1:3 a 1:6.



Obrázek 25 Závislost infračervených spekter tenkých filmů na tloušťce – poměr PC:PMMA ve výsledných filmech 1:3 (nahore) a 1:6 (dole)

Pro zhodnocení změn byl spočítán podíl výšky pásu na vlnočtu 1778 cm⁻¹ a 1741 cm⁻¹. Výsledné podíly jsou uvedeny v Tabulce 3, z níž vyplývá, že s klesající tloušťkou filmu se vyrovnává podíl příspěvků pásů karbonylové vibrace PC a PMMA. U filmů s poměrem PC:PMMA 1:3 a vyšší tloušťkou je dominantní pás 1778 cm⁻¹ karbonylové skupiny pocházející z PC, zatímco u filmů s malou tloušťkou je intenzita pásů 1778 cm⁻¹ a 1741 cm⁻¹ podobná.

Tabulka 3 Souhrn hodnot podílů pro dané výšky pásů

	Výška pásu				Výška pásu		
	1780 cm ⁻¹	1740 cm ⁻¹	Podíl 1780/1740		1780 cm ⁻¹	1740 cm ⁻¹	Podíl 1780/1740
PC:PMMA 1:3				PC:PMMA 1:6			
vzorek				vzorek			
PC:PMMA_202	86	63	1.37	PC:PMMA_712	91	56	1.63
PC:PMMA_187	90	71	1.27	PC:PMMA_428	92	57	1.61
PC:PMMA_78	93	79	1.17	PC:PMMA_127	-	-	-
PC:PMMA_63	94	82	1.16	PC:PMMA_113	94	68	1.38
PC:PMMA_35	97	89	1.08	PC:PMMA_79	96	76	1.26
PC:PMMA_14	98	94	1.04	PC:PMMA_61	97	78	1.23

Toto pozorování odpovídá složení jednotlivých tenkých filmů, kde je v případě poměru PC:PMMA 1:6 vliv příspěvku PMMA výraznější.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na analýzu tepelných změn tenkých polymerních filmů s použitím infračervené spektroskopie. Byly připraveny roztoky čistých polymerů PC a PMMA a jejich směsi, z nichž byly následně pomocí spin-coatingu připraveny tenké filmy v tloušťkovém rozsahu od jednotek μm až po desítky nm. Tyto filmy byly poté podrobeny spektroskopické analýze, při které byly sledovány změny ve vibračních stavech částí jednotlivých molekul s rostoucí teplotou. Toto měření bylo provedeno pomocí reflexně-absorpční infračervené spektroskopie, u které nebylo možno z důvodu nedostatečné rychlosti měření při počtu 16 skenů na 1 spektrum, změřit připravené tenké filmy s tloušťkou pod 100 nm. Přesto je zde patrný trend ve změnách spektrálních oblastí, kde u filmů s vyšší tloušťkou je viditelný vliv karbonylové skupiny, zatímco se snižující se tloušťkou filmů se zvyšuje vliv C-O skupiny z esterové části. Pro potvrzení tohoto trendu by bylo vhodné provést další měření.

Aby byla charakterizována celá tloušťková škála připravených tenkých filmů, byla použita metoda spekulární reflexe, která umožnila měření pod vyšším úhlem dopadu a s počtem 64 skenů pro 1 spektrum a dala tak možnost změřit celou škálu připravených filmů v závislosti na tloušťce. Z tohoto měření vyplývá, že se s klesající tloušťkou filmu vyrovnává podíl příspěvků karbonylové vibrace PC a PMMA.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. 2. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 9788070806623.
- [2] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. 108.
- [3] NAVRÁTILOVÁ, Jana. *Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II* [online]. Zlín, 2018 [cit. 2023-05-14].
- [4] NYANGASI, Leah, Dickson ANDALA, Charles ONINDO, Alphonse WANYONYI a Josphine CHEPNGETICH. Processing parameters for electrospinning poly(methyl methacrylate) (PMMA)/titanium isopropoxide composite in a pump-free setup. *AAS Open Research* [online]. 15 [cit. 2023-04-30]. Dostupné z: doi:10.12688/aasopenres.12909.1
- [5] GOSEKI, Raita a Takashi ISHIZONE. Poly(methyl methacrylate) (PMMA). In: *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* [online]. 1. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014 [cit. 2023-04-30]. ISBN 978-3-642-36199-9. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_244-1
- [6] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery*. 2. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [7] BHUDOLIA, Somen, Sunil JOSHI a Pavel PERROTEY. Optimizing Polymer Infusion Process for Thin Ply Textile Composites with Novel Matrix System. *Materials* [online]. 2017, (10), 3 [cit. 2023-05-04]. Dostupné z: doi:10.3390/ma10030293
- [8] WEIHONG, Zhang a Xu YINGJIE. *Mechanical Properties of Polycarbonate: Experiment and Modeling for Aeronautical and Aerospace Applications*. 1. London: ISTE Press - Elsevier, 2019. ISBN 9781785483134.
- [9] STRABALA, Kyle Wayne. *The Effects of Combined Compression and Aging on the Properties of Glassy Polycarbonate*. Lincoln, Nebraska, 2009. Degree of Master of Science. University of Nebraska-Lincoln. Vedoucí práce Mehrdad Negahban.
- [10] ATTIA, Sabry a Gamal HARISA. Risks of Environmental Genotoxicants. In: *Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species* [online]. 2016, s. 142 [cit. 2023-05-04]. ISBN 978-953-51-5435-8. Dostupné z: 10.5772/62454
- [11] WIETZKE, Steffen, Christian JANSEN, Tilmann JUNG, Marco REUTER, Benjamin BAUDRIT, Martin BASTIAN, Sangam CHATTERJEE a Martin KOCH. Terahertz time-domain spectroscopy as a tool to monitor the glass transition in polymers. *Optical Society*

- of America* [online]. 2009, 17(21) [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: doi: 10.1364/OE.17.019006
- [12] CAPKOVA, Tereza, Barbora HANULIKOVA, Jakub SEVCIK, Jan ANTOS, Michal URBANEK a Ivo KURITKA. Incorporation of the New anti-Octadecaborane Laser Dyes into Thin Polymer Films: A Temperature-Dependent Photoluminescence and Infrared Spectroscopy Study. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2022, (23), 1-20 [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijms23158832>
- [13] HANULIKOVA, Barbora, Tereza CAPKOVA, Jan ANTOS, Michal URBANEK, Pavel URBANEK, Jakub SEVCIK a Ivo KURITKA. Temperature dependence of vibrational motions of thin polystyrene films by infrared reflection-absorption spectroscopy: A single measurement tool for monitoring of glass transition and temperature history. *Polymer Testing* [online]. 2021, 2021(101), 1-11 [cit. 2023-05-08]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107305>
- [14] KHAN, Ibrahim, Muhammad MANSHA a Mohammad MAZUMDER. *Polymer Blends* [online]. In: . 2018 [cit. 2023-05-03]. Dostupné z: doi: 10.1007/978-3-319-92067-2_
- [15] KARTHIKEYAN, Subramani a Ahmed WAQAR. In: *Nanobiomaterials in Clinical Dentistry* [online]. 1. William Andrew Publishing, 2012, s. 42 [cit. 2023-05-01]. ISBN 9781455731299. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3127-5.00003-9>
- [16] A Perspective and Introduction to Organic and Polymer Ultrathin Films: Deposition, Nanostructuring, Biological Function, and Surface Analytical Methods. In: ADVINCULA, Rigoberto C. a Wolfgang KNOLL, ed., Rigoberto ADVINCULA, Wolfgang KNOLL. *Functional Polymer Films: 2 Volume Set* [online]. 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co, 2011, s. 1-10 [cit. 2023-05-01]. ISBN 9783527638482. Dostupné z: doi:10.1002/9783527638482.ch1
- [17] MARTIN, Peter M., ed. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 3. United States: Elsevier Science, 2010. ISBN 978-0-8155-2031-3.
- [18] NAZARPOUR, Soroush, ed. *Thin Films and Coatings in Biology* [online]. Springer Netherlands, 2013 [cit. 2023-05-01]. ISBN 9789400725928. Dostupné z: DOI 10.1007/978-94-007-2592-8
- [19] JAI, Neelesh, Mayur SAWANT, Suyog JHAVAR a Sagar NIKAM, J. L. SHOHET, ed. Metal Deposition: Plasma-Based Processes. In: *Encyclopedia of Plasma Technology*

- (pp.19) [online]. 1. New York (USA): Taylor and Francis, 2016, s. 728 [cit. 2023-05-08]. Dostupné z: doi: 10.1081/E-EPLT-120053919
- [20] JOHNSON, Richard, Adam HULTQVIST a Stacey BENT. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. *Materials Today* [online]. 2014, **2014**(17), 236-246 [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>
- [21] KOPECKÝ, Dušan, Martin VRŇATA a Jitka KOPECKÁ. LASEREM INDUKOVANÁ DEPOZICE ORGANICKÝCH MATERIÁLŮ. In: *Chemické listy* [online]. 109. 2015, s. 8 [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_03_183-190.pdf
- [22] SNEHA, Samal a Olga KOSJAKOVA. Surface feature of PMMA films on NiTi alloy substrate by the spin coating method. *Ceramics International* [online]. 2022, **2022**, 1-9 [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.152>
- [23] LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION. *WHAT IS SPIN COATING?* [online]. In: . 2023 [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>
- [24] *Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques* [online]. In: . [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- [25] MURTHY, N. S., Rachel WILLIAMS, ed. Techniques for analyzing biomaterial surface structure, morphology and topography. In: *Surface Modification of Biomaterials: Methods Analysis and Applications* [online]. 1. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011, s. 232-255 [cit. 2023-05-03]. ISBN 978-1-84569-640-5. Dostupné z: doi:10.1533/9780857090768.2.232
- [26] JOHS, Blaine, Jeff HALE, Natale IANNO, Craig HERZINGER, Tom TIWALD a John WOOLLAM. Recent developments in spectroscopic ellipsometry for in-situ applications. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* [online]. USA: Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, 2001, **2001**(4449), 41-57 [cit. 2023-05-03]. Dostupné z: doi:10.1117/12.450108
- [27] GOIEK, F., P. MAZUR., Z. RYSZKA a S. ZUBER. AFM image artifacts. *Applied Surface Science* [online]. 2014, **2014**(304), 11-19 [cit. 2023-05-11]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.apsusc.2014.01.149

- [28] KRÁL, Robert. *VYBRANÉ METODY STUDIA POVRCHŮ PEVNÝCH LÁTEK: Škola růstu krystalů* [online]. In: . Praha: Fyzikální ústav AV ČR, 2010 [cit. 2023-05-11]. Dostupné z: https://csacg.fzu.cz/func/viewpdf.php?file=2010_7Kral.pdf
- [29] KANIA, Patrik. *INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE* [online]. In: . Praha: VŠCHT [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: <https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/0007~~M9f1dAYA.pdf?redirected>
- [30] PAVIA, Donald, Gary LAMPMAN, George KRIZ a James VYVYAN. *Introduction To Spectroscopy*. 4. USA: Brooks/Cole, 2009. ISBN 978-0-495-11478-9.
- [31] BIRKNER, Nancy a Qian WANG. *How an FTIR Spectrometer Operates* [online]. In: . [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates)
- [32] Jak funguje interferometrický systém?. In: *Renishaw plc*. [online]. [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: <https://www.renishaw.cz/cs/jak-funguje-interferometricky-system--38612>
- [33] RAMER, Georg a Bernhard LENDL. Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* [online]. John Wiley & Sons, Ltd, 2013, s. 1-27 [cit. 2023-05-10]. ISBN 9780470027318. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9287>
- [34] MENDELSON, Richard, Guangru MAO a Carol FLACH. Infrared reflection–absorption spectroscopy: Principles and applications to lipid–protein interaction in Langmuir films. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* [online]. 2010, (4), 788-800 [cit. 2023-05-13]. ISSN 0005-2736. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2009.11.024>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

°	stupeň
°C	Stupeň Celsia
AFM	mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy)
ATR	metoda zeslabeného úplného odrazu (attenuated total reflectance)
COCl ₂	fosgen
CVD	chemická depozice z plynné fáze (chemical vapour deposition)
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
EBPVD	fyzikální depozice z plynné fáze elektronovým paprskem (electron-beam physical vapor deposition)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GPC	gelová permeační chromatografie
H ₂ CO ₃	kyselina uhličitá
HVOF	vysokorychlostní nástřik (high velocity oxygen fuel)
IR	infračervené (infrared)
IRRAS	reflexně-absorpční infračervená spektroskopie (infrared reflection absorption spectroscopy)
min	minuta
ml	mililitr
mm	milimetr
M _n	číselný průměr molární hmotnosti
MOCVD	organokovová depozice z plynné fáze (metalorganic chemical vapour deposition)
M _w	hmotnostní průměr molární hmotnosti
nm	nanometr
PC	polykarbonát
PECVD	plazmové nanášení rozkladem par (plasma-enhanced chemical vapour deposition)
PLD	pulzní laserová depozice (pulsed laser deposition)
PMAA	poly(methakrylová kyselina)
PMMA	polymethylmethakrylát
PVD	fyzikální depozice odpařením z plynné fáze (physical vapour deposition)
rpm	otáčky za minutu (rotates per minute)

s	sekunda
T_α	teplota alfa-přechodu
T_β	teplota beta-přechodu
T_f	teplota tečení
T_g	teplota skelného přechodu
T_g^{PC}	teplota skelného přechodu polykarbonátu
T_g^{PMMA}	teplota skelného přechodu polymethylmetakrylátu
T_m	teplota tání
μl	mikrolitr
μm	mikrometr

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Vzorec molekuly PMMA [4]	10
Obrázek 2 Schéma polymerace PMMA [7].....	11
Obrázek 3 Vzorec molekuly PC [9].....	12
Obrázek 4 Schéma polymerace PC [10].....	12
Obrázek 5 Princip rotačního odlévání [23].....	17
Obrázek 6 Příklady vibračních pohybů [29].....	20
Obrázek 7 Příklad symetrického a asymetrického vazebného pohybu methylové skupiny [30].....	20
Obrázek 8 Záznam z DSC pro PC i PMMA s vyznačenými T_g	23
Obrázek 9 Závislost tloušťky filmu na otáčkách spin coateru.....	29
Obrázek 10 Snímek tenkého filmu PC_378 na zlatém substrátu. Zvětšení 50x (vlevo) a 100x (vpravo), měřítko 1 mm	29
Obrázek 11 Snímek tenkého filmu PMMA_248 na zlatém substrátu. Zvětšení 50x (vlevo) a 100x (vpravo), měřítko 1 mm	30
Obrázek 12 Snímek tenkého filmu PC:PMMA_320 na zlatém substrátu. Zvětšení 50x, měřítko 1 mm (vlevo) a 100x (vpravo), měřítko 500 μ m.....	30
Obrázek 13 Topografie (snímky nahoře) a distribuce Youngova modulu (snímky dole) filmů PC:PMMA_14 (vlevo) a PC:PMMA_1094 (vpravo).....	31
Obrázek 14 IRRAS spektra PC_378 při laboratorní teplotě a při 170 °C	32
Obrázek 15 IRRAS spektra PMMA_248 při laboratorní teplotě a při 170 °C	33
Obrázek 16 IRRAS spektra PC:MMA_428 při laboratorní teplotě a při 170 °C	34
Obrázek 17 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC_378	36
Obrázek 18 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PMMA_248.....	37
Obrázek 19 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_4408	38
Obrázek 20 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_712	39
Obrázek 21 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_428	40
Obrázek 22 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_127	41
Obrázek 23 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_113	42
Obrázek 24 Závislost změny plochy spektrální oblasti na teplotě u filmu PC:PMMA_320	43
Obrázek 25 Závislost infračervených spekter tenkých filmů na tloušťce – poměr PC:PMMA ve výsledných filmech 1:3 (nahore) a 1:6 (dole)	45

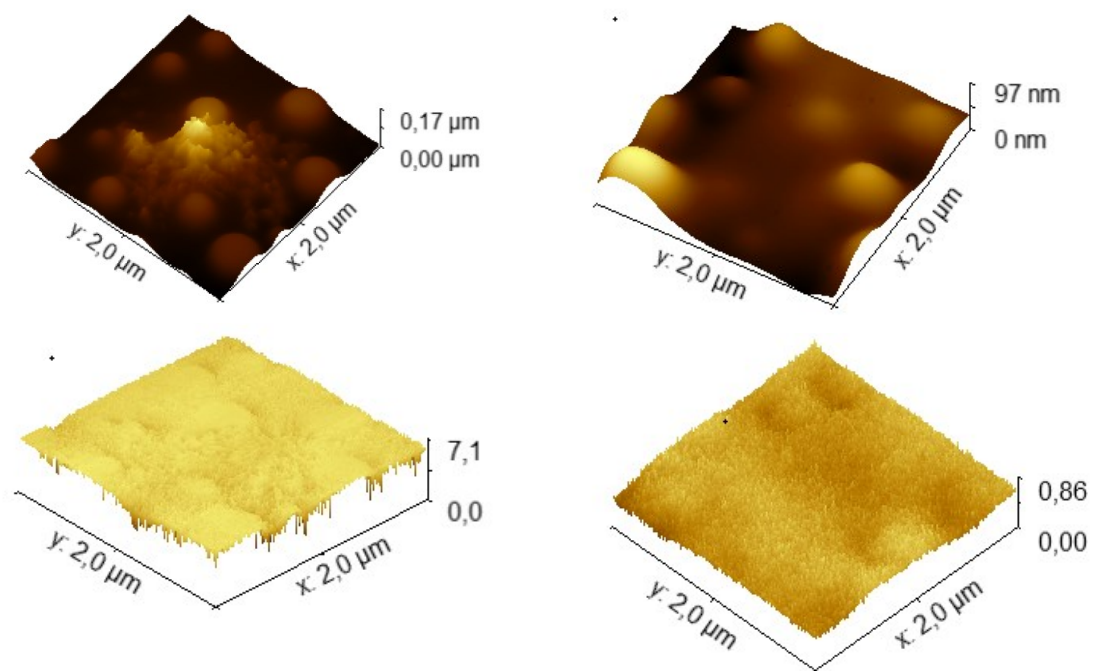
SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Souhrnná tabulka připravených roztoků a vzorků tenkých filmů.....	25
Tabulka 2 Přehled vybraných intervalů vlnočtu	35
Tabulka 3 Souhrn hodnot podílů pro dané výšky pásů.....	46

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I Další snímky topografie a Youngova modulu

PŘÍLOHA I: DALŠÍ SNÍMKY TOPOGRAFIE A YOUNGOVA MODULU



Topografie (snímky nahoře) a distribuce Youngova modulu (snímky dole) filmů PC:PMMA_78 (vlevo) a PC:PMMA_712 (vpravo)