

Plazmochemické procesy v tenkých vrstvách polymerů

Helena Marčíková

Bakalářská práce
2008

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství
akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Helena MARČÍKOVÁ**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Plazmochemické procesy v tenkých vrstvách polymerů**

Zásady pro vypracování:

Bakalářská práce navazuje na předcházející výzkum v oblasti nekonvenčních fotochemických procesů na povrchu tenkých polymerních filmů prováděný na UFMI FT UTB ve Zlíně, resp. na předcházejících pracovištích. Užitná hodnota mnohých materiálových soustav na bázi polymerů je často určována vlastnostmi fázového rozhraní. Dominantními vlastnostmi z tohoto pohledu jsou : hydrofilita a hydrofobicita, dále schopnost generace elektrostatického náboje, příp. fyziologický vjem. Jádrem této práce bude doplnění literární rešerše v databázi ústavu a příprava experimentálního zařízení pro atmosférický koronový výboj.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:


1. L. Lapčík, M. Lehocký, B. Lapčíková: Plazmochemie, interní publikace, UTB, 2003
2. J. Kracík, J.B. Slavík, J. Tobiáš: Elektrické výboje (kapitola 5-11), SNTL, Praha 1964
3. J. Kracík: Vnímavost dissipativních struktur, ČSVTS, Bratislava 1982
4. Š. Veis: Povrchová modifikácia polymérnych materiálov vo výbojovej plasme, ibid 1982
5. V. Jančí a spol.: Plasma Treatment of Pre-finished Natural Leather, C. Chem. Tech.
6. L. Lapčík a spol.: Transformation of Aromatic Compounds on Pyrolytic Si/SiO₂ Surfaces, Silicon 2006

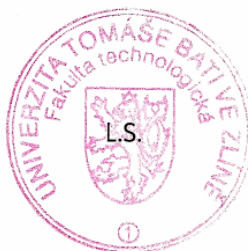
Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. L. Lapčík, DrSc., dr. h. c.**
Ústav fyziky a mater. inženýrství


Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2008**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. června 2008**

Ve Zlíně dne 11. února 2008


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

1.1 Abstrakt česky

Původní biopolymery a jejich modifikanty tvoří významnou surovinu pro aplikační užití v různých oblastech spotřebního průmyslu, farmacii a potravinářství. Hydroxyethylcelulóza má specifický význam pro všechny uvedené druhy použití. Tradiční chemické postupy její modifikace mohou být nahrazeny postupy plazmochemickými mající tu výhodu, že charakteristické změny molekulových vlastností se dotýkají jen úzkého diapazonu hmoty v okolí povrchu. Jako zdroj plazmatu byl použitý vysokofrekvenční výboj při frekvenci 17 MHz a změny vlastností se sledovaly spektrálními metodami.

Klíčová slova: hydroxyethylcelulóza, vf výbojové plazma, spektrum UV/VIS a FT-IR

ABSTRACT

1.2 Abstrakt ve světovém jazyce

The natural biopolymers and their modifications represent an important raw material for application in different branches of consumer industry, pharmacy and foodstuff production. Hydroxyethylcellulose has specific applications for all mentioned possible applications. The standard chemical methods of its modifications can be substituted by means of plasmochemical ones. An advantage of these methods is in a fact, than surface modifications can be controlled and govern in a narrow diapason on the surface. As a source of plasma was chosen vf discharge at 17 MHz and changes in properties were followed by UV/VIS and FT-IR spectrometry.

Keywords : hydroxyethylcellulose, vf discharge, UV/VIS and FT-IR spectrometry.

Ráda bych poděkovala panu prof. Ing. Lubomíru Lapčikovi za odbornou pomoc a vedení a panu Ing. Antonínovi Minaříkovi za pomoc v části praktické.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně 4. června 2008

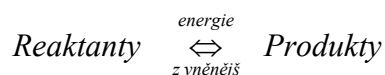
.....
Podpis diplomanta

OBSAH

1.1	ABSTRAKT ČESKY	4
1.2	ABSTRAKT VE SVĚTOVÉM JAZYCE	4
	ÚVOD	7
I	TEORETICKÁ ČÁST	8
1.	VLASTNOSTI A CHARAKTERISTIKA NTP	11
1.1	PŘEHLED VLASTNOSTÍ FYZIKÁLNÍHO PLAZMATU	14
2	EXPERIMENTÁLNÍ PROVEDENÍ PLAZMOCHEMICKÉ REAKCE	17
3	CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH A OBJEMOVÝCH ZMĚN V TENKÝCH VRSTVÁCH POLYMERŮ PO EXPOZICI NTP	20
3.1	MODIFIKACE POLYMERŮ V NEPOLYMERUJÍCÍ PLAZMĚ.....	21
3.2	MODIFIKACE PŘÍRODNÍCH MATERIÁLŮ V PLAZMĚ	23
4	EXPERIMENTÁLNÍ METODY STUDIA PLAZMOCHEMICKÝCH PŘEMĚN MATERIÁLŮ	25
4.1	SPEKTRÁLNÍ METODY	25
4.2	MĚŘENÍ ELEKTRICKÉ VODIVOSTI.....	27
4.3	TERMOGRAVIMETRICKÉ METODY	28
II	PRAKTICKÁ ČÁST	29
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	30
	ZÁVĚR	34
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	35
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	37
	SEZNAM OBRÁZKŮ	38
	SEZNAM TABULEK	39
	SEZNAM SCHÉMÁT	40

ÚVOD

Chemické procesy můžeme definovat jako procesy ve kterých participují optické elektrony, atomová jádra mohou v těchto procesech účinkovat jen nepřímo. Základní představa chemické kinetiky je založena na existenci „aktivovaného komplexu“ ve kterém dochází k přerušení starých vazeb a k rekonstrukci vedoucí k novému uspořádání :



Přerušení vazeb reaktantů vyžaduje introdukci energie formou :

- absorpce fotonů (fotochemické procesy),
- absorpcí tepelné energie (termicky stimulované procesy),
- účinkem mechanické síly (mechanicky iniciované procesy).

Specifickou skupinou fotochemických procesů jsou procesy plazmochemické. V těchto elektrickým polem resp. výbojem aktivované reaktanty vytvářejí polychromatickou energetickou směs molekul v různých excitovaných stavech singletových a tripleto- vých, dále ionty v S_1 a T_1 stavech, volné elektrony a případné fotony různých vlnových délek.

Ekonomická výhodnost fotochemických reakcí oproti termicky stimulovaným je založena na skutečnosti, že excitační proces nezahrnuje změny kinetické energie atomových jader a molekul. Z tohoto důvodu i příroda do základu existence života na Zemi fotosyntézu.

Všechno výše uvedené je důvodem pro výzkum v oblasti fotochemie a fotofyziky. Tato bakalářská práce se snaží zařadit do této orientace.

I. TEORETICKÁ ČÁST

Z hlediska formální chemické kinetiky je každý proces charakterizován hodnotou aktivační energie, která závisí podle klustické teorie S. Arrhenia [1] na množství energie potřebné k přeskupení atomů ve výchozích reaktantech. Formální závislost rychlostní konstanty k na teplotě je popsána Arrheniovou rovnicí pro jednotkovou reakční rychlost.

$$k = A e^{\left(\frac{-\Delta E_{akt.}}{RT}\right)}, \quad (1)$$

ve které A je předexponenciální faktor a ΔE je aktivační energie, která může být vyjádřena jako změna aktivační vnitřní energie ΔU^\ddagger nebo aktivační entalpie ΔH^\ddagger (podle podmínek za kterých je proces realizován, ΔU^\ddagger při konstantním objemu, resp. ΔH^\ddagger při konstantním tlaku).

H. Eyring [2] ve smyslu teorie aktivovaného komplexu podává detailní výklad předexponenciálního faktoru jako funkcionálu závisícího od transmisního koeficientu K^{xx} , frekvenčního faktoru (kT/h) a entropického členu $(\Delta S^\ddagger/R)$, takže rychlost chemické reakce je možno vyjádřit modifikovanou Arrheniovou rovnicí, někdy nazývanou Eyringovou:

$$k = K^{xx} \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right)}. \quad (2)$$

Významnou veličinou v této rovnici je aktivační entropie

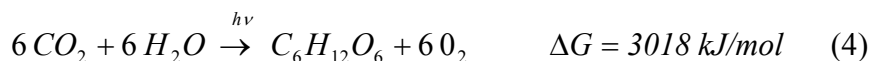
$$\Delta S^\ddagger = R \left[\ln A - \ln \left(\frac{kT}{h}\right) - 1 \right]. \quad (3)$$

Poslední rovnice (3) platí pro reakce v roztocích a pro reakce 1. řádu v plynné fázi. Aktivaci molekul vstupujících do reakce je možné dosáhnout :

- Sdílením hybnosti při vzájemných srážkách molekul (termickou aktivací)
- Absorpcí fotonů o příslušných vlnových délkách ve smyslu rezonanční teorie
- Impaktem směsi excitovaných částic, zejména elektronů, molekul výchozích látek, příp. iontů.

Na základě termodynamické analýzy a praktické zkušenosti je všeobecně známo, že nejekonomičtější procesy jsou procesy fotochemické při kterých nastává selektivní excita-

ce jen optických elektronů, vnitřní elektronový obal atomů a jejich jádra zůstávají v klidu beze změny. Proto příroda za základ své existence vybrala fotosyntézu sacharidů z CO_2 a vody :



Kdybychom tuto reakci měly realizovat postupnou syntézou bylo by potřebné spotřebovat více než šestinásobek vložené energie oproti uvedenému. Z toho vyplývá, že při asimilaci jednoho molu CO_2 se v produktech fotosyntézy ukládá energie 503 kJ.

Fotosyntéza se uskutečňuje ve speciálních organelách buněk – v chloroplastech rostlin a v chromatoforech bakterií. V těchto útvarech jsou lokalizované v pigmentech oxidačně - redukční a enzymové syntézy participující ve fotosyntéze [3].

Všechno výše uvedené je důvodem intenzivní introdukce fotochemických procesů (klasických, tj. z prvních excitovaných stavů S_1 a T_1) a procesů fotochemických z vyšších excitovaných stavů (S_2 až S_∞ , resp. T_2 až T_∞ , volné elektrony a polychromatické fotony), často nazývané plazmochemické procesy transformace hmoty.

Předmětem této bakalářské práce je poskytnout nezávislému čitateli základní informace o podstatě plazmochemických postupů transformace látek a v krátkém experimentálním vstupu popsat postup povrchové a objemové modifikace některých substrátů přírodních polymerů, jmenovitě polysacharidů.

1. VLASTNOSTI A CHARAKTERISTIKA NTP

Pojem fyzikálního plazmatu zavedli již ve dvacátých letech dvacátého století I. Langmuir a J. Tanks [4] pro určitý „stav žhavého plynu“ ze kterého se skládají části elektrických výbojů. V současné době hlubší poznání zákonitostí hmoty a chování plazmatu umožnilo jejich využití ve významných technologických zařízeních (spínače elektrických obvodů, letecká a raketové technika, obrábění materiálů, dělení materiálů, . . .)

Pod pojmem plazma v tomto smyslu rozumíme kvazineutrální soustavu nabitých a neutrálních částic v celé šíři možných excitovaných stavů, která vykazuje kolektivní chování [5].

Schéma 1 : Složení plazmy

PLAZMA

$A, A(S_1), A(S_2), \dots, A(S_n)$	excitanty do singletových (S) a triplexových (T)
$A, A(T_1), A(T_2), \dots, A(T_n)$	stavů
$A^{(-)}(S_1, \dots, S_\infty; T_1, \dots, T_\infty)$	všechny excitanty do singletových a triplexových stavů aniontů
$A^{(+)}(S_1, \dots, S_\infty; T_1, \dots, T_\infty)$	všechny excitanty do singletových a triplexových stavů kationtů
e^-	volné elektrony o různé kinetické energii
$\sum h\nu_i$	elektromagnetické záření (fotony)

Plazma je elektricky neutrální systém ve kterém je součet kladných iontů roven součtu nábojů záporných. Pod kolektivním chováním plazmatu rozumíme schopnost reagovat na účinky vzdálených elektromagnetických sil bez ohledu na celkovou systémovou nábojovou vyváženost.

Elementy resp. složky plazmatu na sebe působí silami i na velké vzdálenosti. Coulombovskou interakcí dalekého dosahu získává plazma bohatý soubor možných pohybů a tím i energie. Pro své kolektivní chování nemá fyzikální plazma sklon přizpůsobovat se vnějším vlivům.

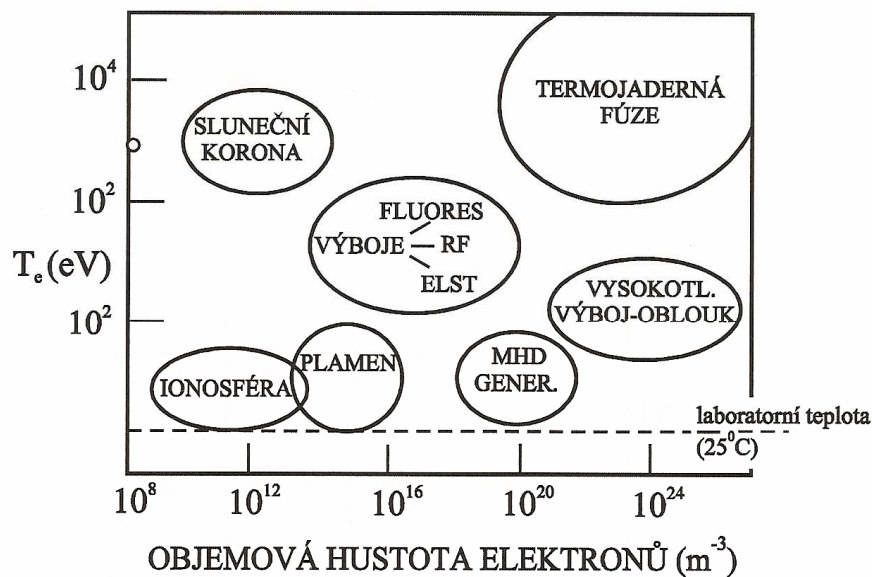
Rozlišujeme dva typy plazmatu : rovnovážné a nerovnovážné plazma.

Lokálně termodynamicky rovnovážné plazma je typ plazmatu ve kterém teplota elektronů je stejná jako teplota těžších částic. podle některých autorů se označuje jako „horká plazma“, resp. „termální plazma“. Obvykle je tímto termínem označována plazma vznikající termojadernou syntézou, příp. vysokoteplotními výbuchy (termojadernými výbuchy).

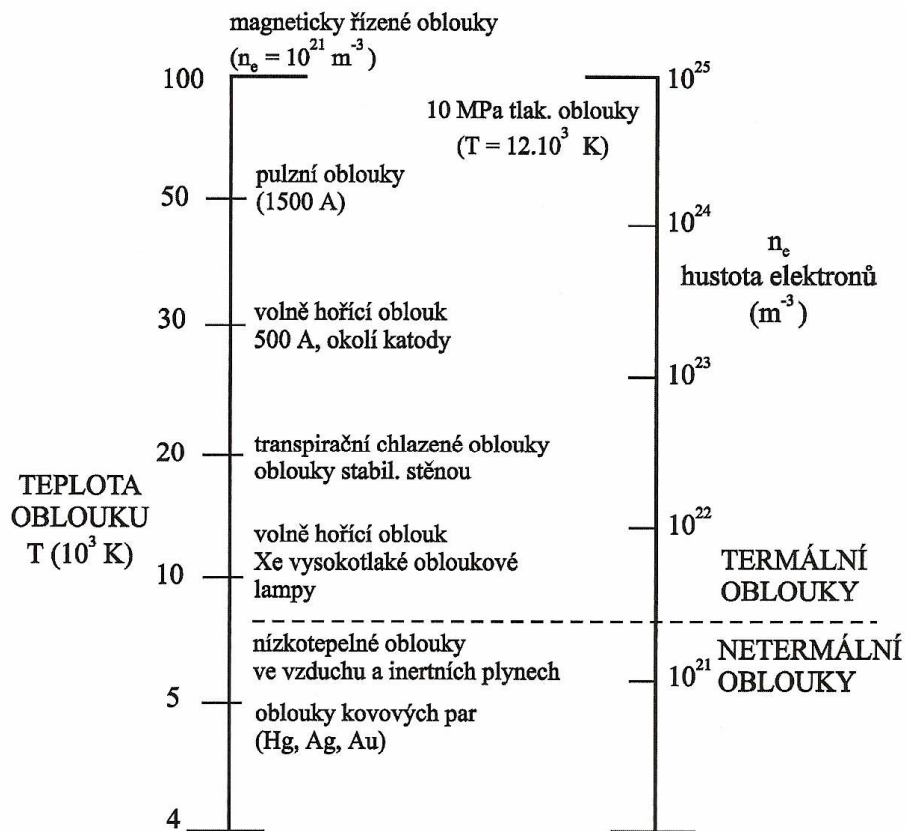
Lokálně termodynamicky nerovnovážné plazma je plazma, ve kterém je teplota elektronů podstatně odlišná od teploty velkých částic. Běžně technicky využitelný typ plazmatu patří do této skupiny.

Některé typy plazmatu podle standardního značení jsou uvedeny na obrázku číslo 1 udávajícím souvislost mezi teplotou elektronů a jejich hustotou. Teplotní a energetické charakteristiky NTP jsou uvedeny na obrázku 2.

Obrázek 1 : Závislost teploty elektronů na jejich hustotě



Obrázek 2 : Přehled o vztahu mezi teplotou oblouku a elektronovou hustotou

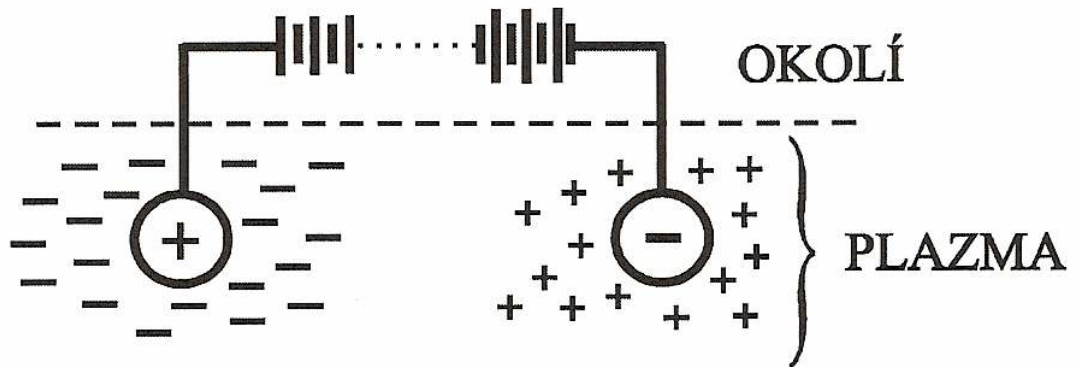


Mezi vysokointenzivní oblouky zařazujeme takové, které využívají proudových intenzit převyšujících 50 A a tlaků větších než 10 kPa. Jsou charakterizovány silovými makro toky vyvolanými samotnými oblouky

1.1 Přehled vlastností fyzikálního plazmatu

Základní vlastností plazmatu je jeho schopnost stínění elektrického potenciálu do něho vkládaného například prostřednictvím elektrod.

Obrázek 3 : Schopnost stínění plazmatu



Mezi makroskopické parametry plazmatu patří :

- Debyeova délka λ_D , a
- Elektronová plazmová frekvence ω_p

Debyeova délka je mírou kinetické energie plynu a je definována vztahem :

$$\lambda_D = \left(\frac{\varepsilon_0 k T_e}{n e^2} \right)^{1/2} . \quad (5)$$

Tento vztah vyplývá z rovnosti potenciální a kinetické energie nabitých částic :

$$\frac{n e^2 \lambda_D^2}{\varepsilon_0} = k T , \quad (6)$$

kde n je počet elektronů v objemové jednotce , e náboj elektronů, ε_0 je permitivity vakua, k je Boltzmanova konstanta a T absolutní teplota (K).

Elektronovou plazmovou frekvencí ω_p rozumíme rezonanční nebo charakteristickou frekvenci soustavy nabitých složek plazmatu :

$$\omega_p = \left(\frac{n e^2}{m \varepsilon_0} \right)^{1/2} , \quad (7)$$

kde m je hmotnost elektronu a ostatní symboly mají již uvedený význam.

Zavedení tohoto pojmu vyplývá z představy, že pohyb nabitých částic (elektronů nebo iontů) představuje harmonické kmity okolo rovnovážné polohy s frekvencí ω_p a počátečním posunem φ_0 . Časová délka interakce izolované nezávislé částice nemůže přesáhnout periodu plazmových kmitů ω_p . Lze tedy říci, že ω_p je dolní limitou interakce nabitých částic plazmatu.

Mezi mikroskopické charakteristiky plazmatu patří :

- Počet částic v Debyeově kouli n_D
- Rychlost tepelného pohybu částic plazmatu v_t

Diskrétnost náboje se charakterizuje pomocí 1. charakteristiky :

$$n_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 n, \quad (8)$$

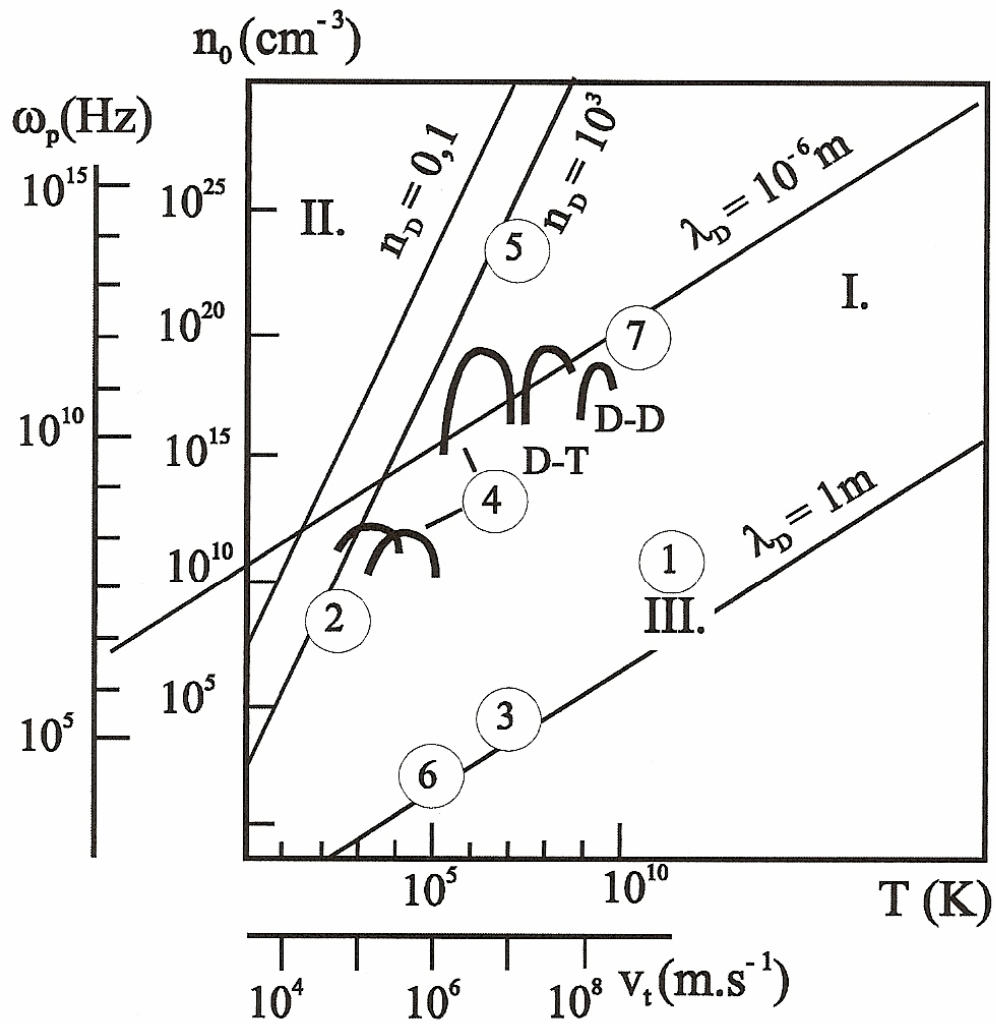
kde n je celkový počet nábojů v objemové jednotce a rychlost tepelného pohybu v_t

$$v_t = \omega_p \lambda_D. \quad (9)$$

Je pozoruhodné, že mikroskopický parametr v_t je vyjádřen součinem jeho dvou makroskopických charakteristik, ω_p a λ_D .

Závěrem možno tedy zdůraznit, že vzhledem na velkou rychlost elektronů je možné tyto považovat za nejdůležitější složku plazmatu, proto obvykle všechny parametry hmotnost, náboj a rychlost tepelného pohybu uvažujeme jako pro elektron tedy integrální vlastnosti celého plazmatu závisí především od elektronů. Charakteristické hodnoty elektronové hustoty n , frekvence ω_p a teploty T plazmatu pro různé podmínky jsou uvedeny na obrázku 4.

Obrázek 4 : Charakteristické hodnoty hustoty n , frekvence ω_p a teploty T plazmatu pro různé podmínky existence



2 EXPERIMENTÁLNÍ PROVEDENÍ PLAZMOCHEMICKÉ REAKCE

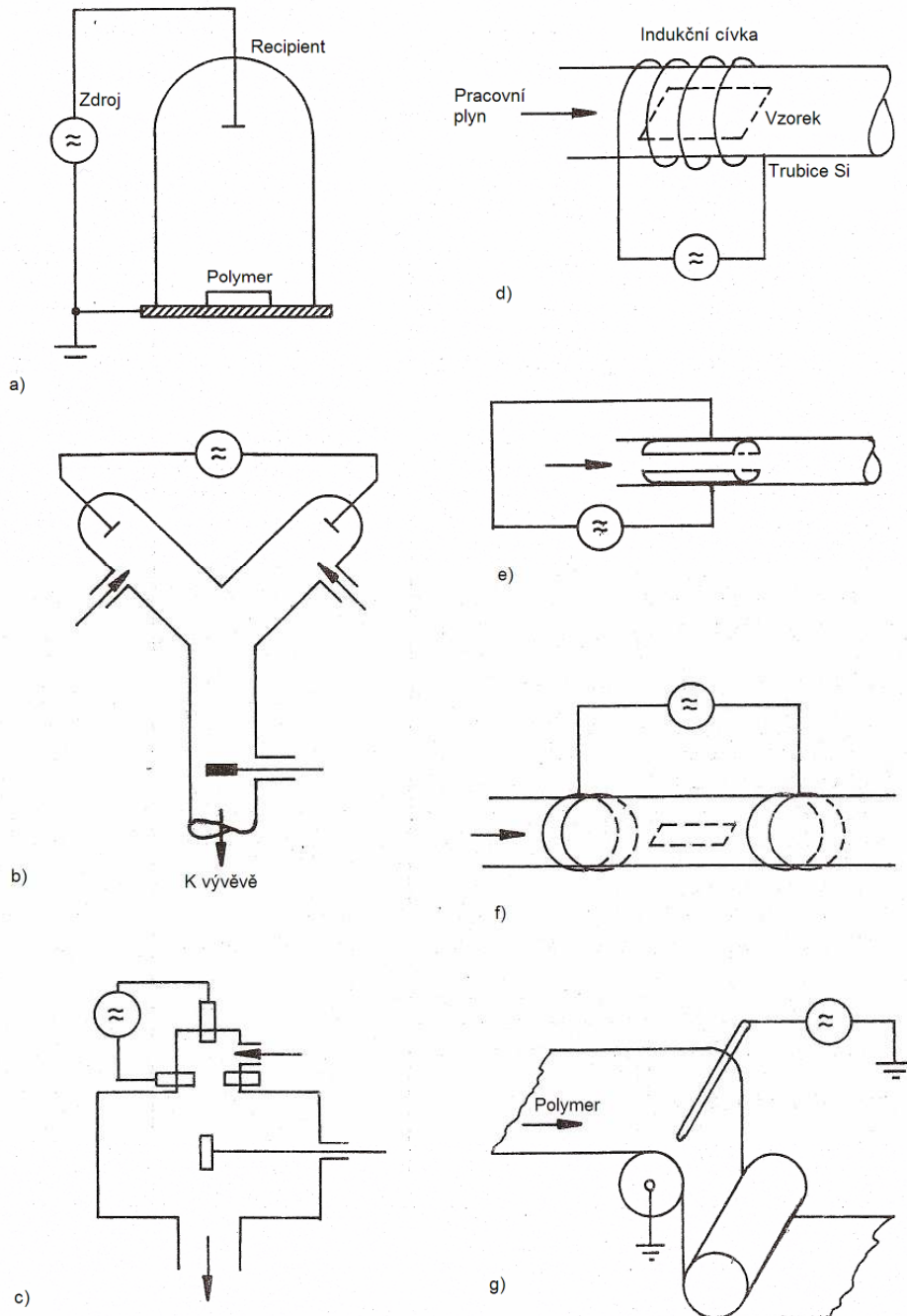
K povrchové modifikaci polymerních materiálů se používají různé typy výbojové plazmy v inertních plynech, O_2 , $O_2 + N_2$ a nebo vzduchu. Nejčastěji se využívá vysokofrekvenční výboj 13,56 MHz při nízkých tlacích a korónový výboj při tlacích blízkých atmosférickému tlaku. Možné je i použití jednodušší formy výboje jako je nízkofrekvenční doutnavý výboj. V této souvislosti můžeme rozdělit zdroje plazmy do následující tabulky :

Tabulka 1 : Zdroje plazmy

Tlak	Typ výboje	Frekvence	Konfigurace elektrod	
Vysokotlaký	Obloukový	Jednosměrný Střídavý	Dvojelektrodový	
	Jiskrový	Střídavý	Dvojelektrodový	
	Korónový	Jednosměrný Střídavý	Dvojelektrodový	
	Doutnavý	Vysokofrekvenční		Bezelektrodový Jednoelektrodový Dvojelektrodový
			Mikrovlný	Bezelektrodový
Bariérový	Střídavý	Dvojelektrodový Bezelektrodový		
Nízkotlaký	Doutnavý	Jednosměrný Nízkofrekvenční	Dvojelektrodový	
		Vysokofrekvenční	Jednoelektrodový Dvojelektrodový Bezelektrodový	

Na obrázku 5 jsou uvedeny schémata typických reaktorů používaných při opracování polymerních materiálů (převzato z monografie 4)

Obrázek 5 : Schémata typických reaktorů používaných při opracován polymerních materiálů



Uspořádání na obr. 5 a) umožňuje pracovat ve stacionárním režimu při normálním a sníženém tlaku a zvolené atmosféře. Na obr. 5 b) (určeno pro doutnavý výboj jednosměrný nebo střídavý) a 5 c) (pro obloukový výboj nebo korónu) jsou znázorněna schémata pro průtokový režim. Vzorek je umístěn v proudě plazmy vycházející z aktivní oblasti. Uspořádání na obr 5 d)-f) představují různé způsoby vázání vysokofrekvenčního zdroje a výbojového prostoru. Schéma 5 g) znázorňuje prakticky používanou metodu opracování neko-
nečného polymerního filmu vysokofrekvenčním korónovým výbojem.

3 CHARAKTERIZACE POVRCHOVÝCH A OBJEMOVÝCH ZMĚN V TENKÝCH VRSTVÁCH POLYMERŮ PO EXPOZICI NTP

Aplikaci plazmy v konkrétní technologii je možné rozdělit do tří oblastí :

- a) objemová aplikace,
 - b) sváření, tavení, nastříkávání,
 - c) povrchová modifikace.
- a) Objemová aplikace plazmochemie se používá při přeměně chemických látek na nový plynný produkt. Ve výboji se vytváří radikály a ionty, které souží jako meziprodukty pro vytváření nových molekul.
- b) Při povrchovém pokrývání, spájení, obrábění a sváření je plazma primárně využívána k dodávání tepla a hybnosti s cílem restaurace starého vazebného systému do nové soustavy, dále schopnost vázání nábojových entit, generace elektrostatického náboje, změny sorpčních vlastností, vodivosti a dalších charakteristik. Reakční vlastnosti jsou méně důležité.
- c) Modifikace povrchu plazmou zahrnuje široko využívané formy úpravy povrchu. Působením plazmy se může změnit např. smáčivost povrchu polymeru a molekulová hmotnost, dále schopnost vázání nábojových entit, generace elektrostatického náboje, sorpční vlastnosti, vodivost a další.

Při úpravě polymerních materiálů nízkoteplotní plazmou aktivních plynů získává povrch polymeru nové vlastnosti (zvyšuje smáčivost a adhezi, čímž se dají vyřešit různé problémy bez toho, aby se změnila vlastnosti polymeru jako celku (in bulk), vysoká smáčivost je důležitá např. při barvení, označování, pokovování a spájení polymerů, získávají se kompozitní materiály se žádanými fyzikálněchemickými vlastnostmi. Modifikace povrchu polymeru pomocí NTP závisí na způsobu generování plazmy, tlaku a složení plynu, teploty upravovaného povrchu, výkonu zdroje a dalších parametrech.

Úprava povrchu polymeru v sobě zahrnuje celou řadu fyzikálních a chemických procesů, při kterých dochází k vytvoření nízkomolekulárních plynných produktů, které umožňují regulovat strukturu a složení hraniční povrchové vrstvy polymerů.

Plazma emituje záření od infračerveného až po ultrafialové. Viditelné světlo polymery prakticky neabsorbují. Infračervené záření sice polymery absorbují ale pouze přes tepelné procesy.

Jinak je tomu při dopadu ultrafialového záření, které polymer silně absorbuje. Energie UV záření je vysoká a proto vytváří v polymeru volné radikály, které chemicky reagují buď mezi sebou, nebo s částicemi plazmy. Z hlediska možných chemických reakcí na povrchu polymeru má rozhodující význam disociační energie volných radikálů nebo aktivních atomů, které způsobují chemické reakce jako je oxidace, zachytávání a uvolňování elektronů, případně aktivovaných atomů.

Procesy tvorby radikálů, dvojitých vazeb a zesíťování probíhají v různých hloubkách polymerní vrstvy. Například dopadem toku elektronů na povrch se radikály vytvářejí v hloubce 30 – 40 μm , při působení UV záření v hloubce 2 – 4 μm . Hloubka průniku aktivních částic plazmatu, vytvořených na povrchu v průběhu chemických reakcí představuje několik nanometrů.

Nové vlastnosti povrchu polymeru, získané modifikací NTP, závisí především na složení plynu. Vzhledem k tomuto lze NTP rozdělit na dva druhy :

- plazma obsahující plyny typu O_2 , H_2 , He , Ne , Ar , vzduch, halogeny – nezpůsobuje tvorbu polymerů,
- plazma obsahuje jeden typ monomeru, z kterého může vzniknout polymer.

3.1 Modifikace polymerů v nepolymerující plazmě

Po aplikaci plazmy se na povrchu polymeru vytvoří lokální poruchy způsobené navázáním různých skupin. Jejich druh a množství závisí na charakteru, intenzitě a době jejího působení. Může nastat také změna krystalické struktury a vytvoření příčných vazeb mezi jednotlivými molekulami, resp. jejich řetězci.

Působení plazmy obsahující kyslík na povrch polymeru může vést k následujícím změnám : zvýšení smáčivosti (to je způsobeno vznikem polárních vazeb v povrchové vrstvě – jde o vazby karbonylové, hydroperoxydové a hydroxylové), zvýšení způsobilosti k adhezivním vazbám, vytvoření aktivních center pro chemické navázání dalších molekul, zrychlení destrukce.

Při působení plazmy obsahující dusík probíhá destrukce organických sloučenin, zrychluje se rekombinace volných radikálů a introdukcí molekul dusíku v atmosféře do povrchu vznikají vazby dusík – uhlík.

Vlastnosti povrchů polymerů při působení plazmatu jsou převážně dané vznikem volných radikálů. K tvorbě volných radikálů dochází při dopadu metastabilních částic, protože energie metastabilní částice je vždy větší než disociační energie u polymeru. K reakcím volných radikálů patří : leptání, degradace, zabudování kyslíku a očkovací kopolymerace.

Při úpravě polymeru v plazmě dochází často k dokazatelným změnám molekulové hmotnosti. Základní procesy, které vedou ke změně této vlastnosti povrchových vrstev jsou štěpení, větvení a příčné zesíťování [6]. Štěpení vede ke zkrácení délky polymerních řetězců. Větvení se vztahuje na vznik řetězců a jejich připojení k vlastní molekule polymeru. Příčné zesíťování vytváří trojrozměrnou strukturu tvořenou vazbami mezi sousedními molekulami. Se změnou molekulové hmotnosti souvisí vlastnosti jako je propustnost, rozpustnost, bod tání a kohezní síla.

Modifikací povrchu polymeru v plazmě inertních plynů, dusíku a vodíku nečastěji vede ke zvýšení molekulové hmotnosti, protože dochází k příčnému zesíťování polymerních řetězců. Hloubka povrchové vrstvy zvýšené molekulové hmotnosti vzrůstá s časem působení plazmy (může dosáhnout až $10 \mu m$). Polymer s příčným zesíťováním se nerozpouští a nebo jen velmi těžce. Při působení kyslíkové plazmy se molekulové hmotnost snižuje v důsledku disociačního rozštěpení molekul polymeru a to vede k jejich zkracování.

Pomocí elektrických výbojů v aktivních plynech je možné efektivně odstranit různé příměsi a znečištění z povrchu polymeru a tím současně uskutečňuje i jejich sterilizaci. Platí, že rozvětvené nenasycené uhlovodíkové polymery nereagují s molekulovým kyslíkem ani při teplotě $600^{\circ}C$, ale snadno reagují s atomárním kyslíkem už při teplotě $40^{\circ}C$ a vytváří nízkomolekulární produkty, které mohou být lehce odstraněny za účasti plazmy obsahující aktivní kyslík ve vysokých koncentracích [7].

Při leptání (odstraňování) polymerních materiálů plazmou obsahující kyslík se do povrchu zavádějí skupiny obsahující kyslík. Při použití vodíkové plazmy je možné prakticky úplně zabránit oxidaci povrchu [8]. Rychlost leptání v plazmě vodíku je nižší jako v plazmě kyslíku. Přítomnost vodíkové plazmy vede k tvorbě alkylových skupin a také

k odštěpení atomů vodíku. Úpravou aromatických polymerů vodíkovou plazmou vede ke snížení jejich aromaticity a tvorbě nenasycených vazeb.

Další metodou plazmochemické modifikace je fluorace. Jejím účelem je získat polymery s podobnými vlastnostmi jako mají fluoroplasty. Provádí se v prostředí nenasycených olefinů v plynné fázi. Polymery vznikající v těchto podmínkách se mohou hromadit na povrchu podložky, přičemž s ní netvoří chemickou vazbu. Polymerní film se snadno extrahuje v rozpouštědle. Vzniklá polymerní vrstvička není příliš stálá.

Plazmochemickou modifikací se kromě chemických změn může vyskytnout další jev a tím je zvětšení pórovitosti povrchu polymerního materiálu. Tohoto jevu se využívá při přípravě polopropustných membrán na reverzní osmózu a ultrafiltraci, zhotovení protéz do živého organismu.

3.2 Modifikace přírodních materiálů v plazmě

Povrchové vlastnosti přírodních materiálů (např. vlny, bavlny, kůže ...) určují možnosti jejich použití. V některých případech je potřeba změnit drsnost jejich povrchu, zlepšit jejich adhezní vlastnosti pro potřeby různých typů krytí hlavně barvení a nebo odstranit jejich povrchovou vrstvu.

K tomuto účelu je nejvhodnější využití korónového výboje. Při plazmovém opracování přírodních materiálů se zvětšuje pevnost spojení vláken mezi sebou a stejně je tomu i s jinými materiály [4]. S délkou působení korónového výboje se zvyšuje adheze opracovaného materiálu přičemž jeho pevnost zůstává zachována. V důsledku plazmochemické úpravy se zvyšuje také soudržnost přírodních vláken se syntetickými.

Plazmochemickým působením se značně zvyšuje volná povrchová energie, což souvisí se vzrůstem polarizovatelnosti molekul polymeru a upravovaný povrch je schopnější adsorbovat vodu.

Adhezní charakteristiky opracovaných přírodních materiálů silně závisí na složení plazmy.

Velmi důležité je vázání různých chemických látek na přírodní materiály prostřednictvím očkovací kopolymerace. K tomuto účelu se může použít buď UV záření [9] nebo plazmochemické naočkování, přičemž druhé jmenované je mnohem výhodnější. Nedostatkem použití UV záření je, že naočkování může proběhnout ale také nemusí a vytvoří se jen

tenká vrstva bez chemického navázání na přírodní materiál a UV záření může také negativně ovlivnit polymer uvnitř vrstvy. Plazmochemická metoda spočívá ve vystavení materiálu účinkům plazmy především na povrchu. Vytvoří se volné radikály, které se na očkování mohou využít dvojitým způsobem [10] :

Když se povrch přírodního materiálu uvede ihned do styku s monomerem v plynné a nebo v kapalně fázi, jsou volné radikály iniciátory příčného síťování a iniciují další polymeraci na povrchu materiálu [11][12].

Když působení plazmy na materiál probíhá ve vzduchu nebo za přítomnosti kyslíku, přechází volné radikály na peroxidy a ty se stávají radikály pro volnoradikálovou polymeraci. Tato metoda se jeví jako nejjednodušší způsob naočkování syntetických polymerních vrstev na přírodní materiály.

K plazmovému opracování přírodních materiálů se hodí různé typy zařízení. Převládá názor, že vhodným je tlečí výboj při tlacích do 1000 Pa. Při tlacích vyšších je výboj nestabilní a kromě toho se zvyšuje teplota těžších částic, což může vést k pyrolýze materiálu. Vhodné je také použití korónového výboje pro jeho jednoduchost a možnost pracovat při atmosférickém tlaku přičemž nebezpečí pyrolýzy není tak velké, protože v korónovém výboji se vytváří větší počet aktivních částic a to umožňuje podstatně zkrátit dobu působení plazmy.

Budoucnost širšího uplatnění plazmového opracování přírodních materiálů závisí na schopnosti využít co nejjednodušších zařízení, které by současně poskytovaly možnost zvýšit kvalitu plazmou opracovaných přírodních materiálů.

4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY STUDIA PLAZMOCHEMICKÝCH PŘEMĚN MATERIÁLŮ

4.1 Spektrální metody

Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie patří k nejpoužívanějším metodám identifikace molekulárních změn organických i anorganických látek. IČ spektrum poskytuje základní informace o přítomnosti funkčních skupin ve strukturním skeletu molekul analyzované látky. Tento postup postačuje k rychlé identifikaci, nejméně zařazení zkoumaného substrátu do určité skupiny látek.

Metoda IČ spekter vychází z poznatku, že fotony IČ záření jsou schopny vybudit molekuly exponované látky do vyšších rotačně-vibračních stavů, přičemž každá látka absorbuje z polychromatického IČ paprsku jen ty fotony, které splňují základní kvantově-chemické předpoklady (rezonanční podmínku) [13].

Vibrace a rotace molekul a jejich součástí se řídí zákony kvantové mechaniky, přičemž vibrační pohyby možno považovat za harmonické, např. pro vibrace dvouatomové molekuly platí :

$$E_v = h \nu_v (v + 1/2), \quad (10)$$

kde ν je vibrační kvantové číslo, které nabývá hodnot $\nu = 0, 1, 2, \dots$

Absorpce elektromagnetického záření v harmonické ose může nastat jen v případě, když se ν mění o jednotku. Se změnou vibrační energie jednotlivých atomů molekul dochází ke vzniku vibrační energie vibračních přechodů o frekvenci dané rovnicí :

$$\nu_v = \Delta E / h = (E_{v+1} - E_v) / h = [h \nu \cdot (v + 1 + 1/2) - h \nu \cdot (v + 1/2)] / h = \nu. \quad (11)$$

Z této rovnice vyplývá, že frekvence absorbovaného záření je rovna frekvenci oscilátoru ν pro které platí :

$$\nu = (1/2\pi)(k_0 / \mu_r)^{1/2}, \quad (12)$$

kde μ_r je redukovaná hmotnost

$$\mu_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (13)$$

a k_0 je nulová konstanta oscilátoru.

Spektroskopie ultrafialové (UV) a viditelné (VIS) oblasti

Absorpční spektroskopie UV a VIS oblasti vyšetřují interakce látky s elektromagnetickým zářením v oblasti energetické impedance 150 – 650 kJ/mol tj 180 – 800 nm. Absorpce záření v této oblasti je způsobena přechodem molekuly ze základního do elektronově excitovaného stavu. Toto spektrum tedy odráží elektronovou strukturu molekuly. Pro energii absorbovaného záření platí :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_1 - E_2, \quad (14)$$

kde ΔE je absorbovaná energie molekulami resp. atomy při přechodu ze základního do excitovaného stavu, h je Planckova konstanta, ν je frekvence dopadajícího záření a c je rychlost světla ve vakuu.

Intenzita absorpce se charakterizuje :

Transmitancí T – poměr zářivého toku vycházejícího z absorpčního prostředí k zářivému toku vstupujícího do kyvety.

Absorbance A - je daná poměrem $\log(I/I_0)$, přitom platí Lambertův-Beerův zákon :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)_i = \varepsilon_i c_i l, \quad (15)$$

kde ε_i je molová absorbance, tj. absorbance vrstvy o tloušťce 1 cm jednomolárního roztoku zkoumané látky, c_i je koncentrace dané látky ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) a l je tloušťka vrstvy roztoku (kyvety)(cm).

Elektrony v základním stavu molekuly se v prvním přiblížení mohou rozdělit na 3 základní typy [14] :

- vnitřní elektrony – nemají vliv na chemickou vazbu
- elektrony valenčních hladin atomů, které se nachází v molekulových orbitalech delokalizovaných přes více atomů, tyto elektrony se podílejí na tvorbě chemických vazeb (σ a π elektrony)

- elektrony valenčních hladin atomů, které v molekule vytváří volné elektronové páry, jsou umístěny na molekulových orbitalech lokalizovaných na jednotlivých atomech molekuly (n – nevazebné elektrony)

System σ , π , n molekulových orbitalů organických sloučenin doplňují nevazebné σ^* a π^* molekulové orbitály, které jsou v základním stavu neobsazené.

Elektronové absorpční spektra organických látek se na základě elektronových přechodů klasifikují následovně :

- a) přechody mezi vazebnými a antivazebnými orbitály $\sigma \rightarrow \sigma^*$, jsou poměrně intenzivní a leží v oblasti UV (120 – 200 nm), $\pi \rightarrow \pi^*$ přechody jsou taktéž poměrně intenzivní a leží v blízké UV oblasti a jsou charakteristické poměrně vysokým absorpčním koeficientem, řádově až $10^4 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$.
- b) přechody typu $n \rightarrow \sigma^*$ (daleká UV oblast) a $n \rightarrow \pi^*$ (blízká UV oblast až VIS oblast). Intenzita záření při těchto přechodech je ale nízká, molární extinkční koeficient se pohybuje v rozmezí 10 – 100 $\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$.
- c) Rydbergovy přechody, přechody spojené s transmisí elektronů na hladinu s vyšším kvantovým číslem se nachází v daleké UV oblasti
- d) CT přechody (Charge Transfer), přechody s přenosem náboje při kterých nastává přechod molekul mezi donorem a akceptorem . Leží obvykle v UV a VIS oblasti [14].

4.2 Měření elektrické vodivosti

Studium dielektrických vlastností materiálu poskytuje důležité informace z hlediska struktury a vztahu struktury a vlastností. Do této skupiny metod patří :

- měření střídavé a stejnosměrné vodivosti
- frekvenční závislost reálné a imaginární složky dielektrické konstanty

K tomuto účelu se zjišťuje komplexní dielektrické charakteristika materiálu. Základní metoda je metoda založená na rozboru jejich dielektrických spekter. Vnější střídavé pole má za následek orientaci dipólů uvnitř i na povrchu zkoumaného vzorku. Jeho frekvence se snaží měnit frekvenci kmitů dipólů polárních skupin na základním řetězci např. makromolekulárních látek. Vzhledem k platnosti kvantové hypotézy je měření závislosti permitivity důležitým zdrojem informací o vnitřním uspořádání [15][16].

4.3 Termogravimetrické metody

Diferenciální skenovací analýza (DSC)

Je jednou z velmi využívaných metod termické analýzy. Slouží ke studiu entalpičkových změn v látkách během expozice tepelného záření podle určitého teplotního programu. Uvolněné nebo spotřebované teplo zkoumaného vzorku přesně snímá citlivá měřicí technika. V případě když vzorek energii absorbuje se změna nazývá endotermní v opačném exotermní.

Diferenciální termická analýza (DTA)

Je dynamická analytická metoda založená na měření rozdílu teplot mezi zkoumaným vzorkem a standardem, které jsou vyhřívány konstantní rychlostí v peci. Charakteristické efekty na DTA křivkách se používají :

- na kvalitativní i semikvantitativní analýzu materiálu
- k určování reakčních a spalovacích tepel
- ke studiu konstituce a fázových přeměn látek
- k identifikaci konfirmačních a fázových přechodů na základě jejich tepelných hodnot

Termická gravimetrická analýza (TGA)

Je kvantitativní termografická metoda založená na studiu změn hmotnosti vzorku jako funkce lineárně se měnící teploty (dynamické měření) nebo jako funkce času při konstantní teplotě (izotermické měření).

Uvedené experimentální metody budou postupně aplikovány při charakterizaci modifikovaných vzorků vodorozpustných derivátů polysacharidů. Proto jsme se v této bakalářské práci soustředily na vypracování exaktních postupů přípravy definovaných tenkých filmů vhodných k dalšímu rozpracování ve směru hlavního cíle – přípravě modifikantů vhodných pro praktické aplikace uvedené v programu práce na ústavě (UFMI).

PRAKTICKÁ ČÁST

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro praktické experimentování byly zvoleny modifikace celulóзовého řetězce : hydroxyetylcelulóza a specifický derivát C-spec ve třech formách účelně připravených tak, aby splnily plánovaný aplikační účel (označené NC-1, 2, 3). Tyto materiály byly charakterizovány standardními vlastnostmi k tomuto účelu běžně používanými.:

\bar{M}_η - střední molekulová hmotnost zjištěna na základě Markovy-Houwinkovi rovnice

$$[\eta] = K\bar{M}_\eta^a \quad [16]$$

$$\bar{M}_\eta (\text{HEC}) = 124\,000 \text{ g/mol}; 25^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O}$$

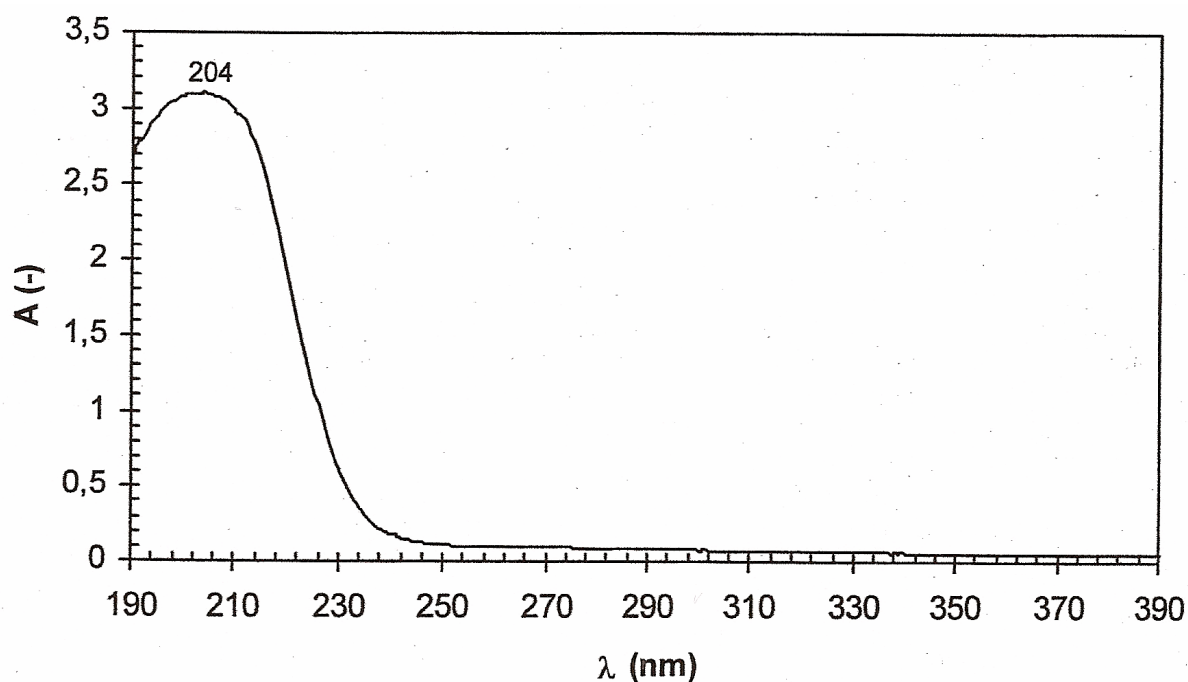
$$\bar{M}_\eta (1\text{-NC}) = 115\,000 \text{ g/mol}; 25^\circ\text{C}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$\bar{M}_\eta (2\text{-NC}) = 135\,000 \text{ g/mol}; 25^\circ\text{C}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{cosolvát}$$

$$\bar{M}_\eta (3\text{-NC}) = 182\,000 \text{ G/mol}; 25^\circ\text{C}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{cosolvát}$$

a spektry UV a FT-IR. Další materiálové vlastnosti budou uvedeny po dokončení a vyhodnocení měření v diplomové práci, resp. výzkumné zprávě.

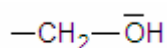
Obrázek 6 : UV/VIS absorpční spektrum HEC Pharma



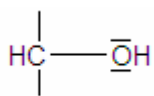
Na obr. 6 je uvedeno UV a VIS spektrum sledovaného vzorku hydroxyetylcelulózy snímané z tenkého filmu připraveného metodou „fast plaster casting“ z 1% tího vodného roztoku. Tloušťka filmu – 50 μm , stabilizace filmu v bezvodém prostředí po dobu 14 dnů.

Z obr. 6 je zřejmé, že absorpční pás při $\lambda = 204 \text{ nm}$ odpovídá elektronovým přechodům $n\pi^*$ hydroxylových skupin v typickém řetězci celulóзовé makromolekuly [19]. Charakteristickou vlastností derivátů celulózy bývá neizotropie jejich vlastností. Pozorováním spekter různých druhů hydroxyetylcelulózy připravených z rozdílných výchozích materiálů (bavlna, dřevní celulóza . . .) toto potvrdila celá řada autorů, jako příklad možno uvést Ch. Chana [18].

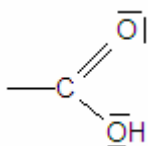
Z obr. je dále zřejmý charakteristický široký pás v oblasti 190 – 240 nm, který zahrnuje příspěvky všech chromoforů situovaných v řetězci HEC tj. participujících v elektronových přechodech hydroxylových, karbonylových, karboxylových a éterických skupin:



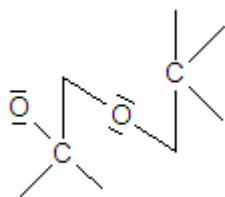
hydroxymetylová skupina



hydroxymetylenová skupina



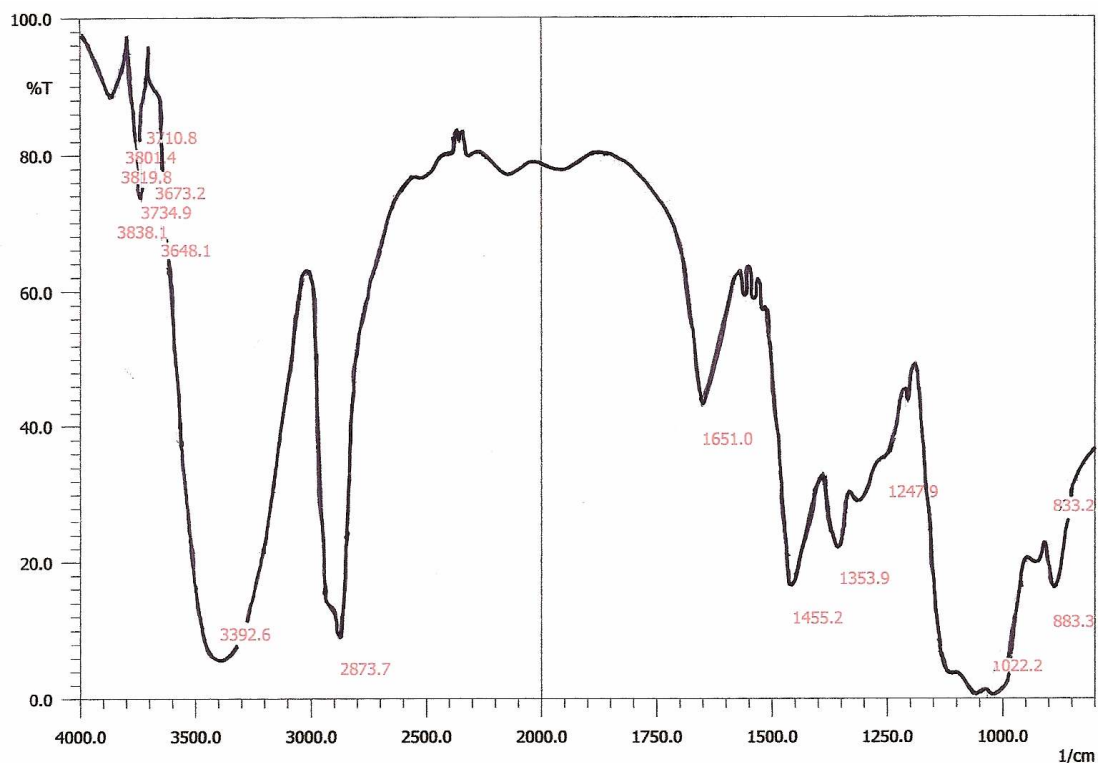
karboxylová skupina



β -glykosidická skupina

Je všeobecně známé, že sacharidy ve vodných roztocích vytvářejí cyklické pyranoidní, resp. furanoidní struktury čeho důsledkem je absence $\pi\pi^*$ přechodů charakteristických úzkými absorpčními pásy v UV oblasti spektra.

Obrázek 7 : FT-IR spektrum hydroxyethylcelulózy HEC Pharma



Na obr. 7 je uvedeno FT-IR spektrum studovaného vzorku HEC. Vyznačuje se následujícími charakteristickými pásy :

vibrační ν_{OH} v oblasti okolo 3400 cm^{-1}

vibrační ν_{C-H} v oblasti okolo 2880 cm^{-1}

vibrační $\nu_{C=O}$ v oblasti okolo 1700 cm^{-1}

vibrační ν_{CH} v oblasti $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$

Filmy HEC byly připraveny na Petriho miskách odpařením z vodného roztoku obsahujícího 2 hm% polymeru při teplotě $25^{\circ}C$. Tloušťka filmu se volila pro každý specifický případ měření odměřením objemu základního roztoku. Dosušení se provádělo evakuováním při laboratorní teplotě pod tlakem 100 Torr po dobu 24 hodin. Filmy byly exponované nízkoteplotním plazmatem pod kyslíkem (v zařízení komerční provenience PUF) generovaným vysokofrekvenčním výbojem při frekvenci 17,2 MHz a o výkonu 185 W, tlaku 1460 Pa a teplotě 280 K. Expoziční doba byla volena 2, 4, 8 a 12 minut proto, aby se

mohly porovnat výsledky předcházejících měření. Pozorovaný byl výrazný posun ve spektrech UV/VIS oblasti směrem k vyšším vlnovým délkám (tab.1)

Tabulka 2 : Absorbance pro různé vlnové délky při různé délce expozice

Délka expozice [s]	Absorbance při vlnové délce λ (nm)		
	250	280	600
0	0	0	0
120	0,20	0,13	0,04
240	0,27	0,17	0,06
480	1,00	0,62	0,08

V FT-IR spektrech byl pozorován účinkem vysokofrekvenčního výboje pokles vibračních pásů ν_{OH} v oblasti 3400 cm^{-1} a ν_{C-H} v oblasti 2880 cm^{-1} , a vzrůst absorbance připisované vibrační $\nu_{C=O}$ v oblasti 1700 cm^{-1} .

ZÁVĚR

- 1) Byla zvládnuta experimentální technika přípravy definovaných izotropních filmů HEC o různé tloušťce.
- 2) Použité vzorky HEC byly charakterizovány hodnotami \bar{M}_η získanými na základě měření závislosti viskozitních čísel na koncentraci polymeru ve vodných roztocích při teplotě 25°C.
- 3) Byla naměřena spektra UV/VIS a FT-IR dvou souborů HEC a X-NC, které se v současnosti zpracovávají standardními postupy spektrální analýzy.
- 4) Soubor vzorů HEC byl podroben povrchové transformaci účinkem vysokofrekvenčního výboje a byly vyhodnoceny základní charakteristiky změn pomocí UV/VIS a FT-IR spekter.
- 5) Připravené filmy obou souborů jsou dále studovány z hlediska možnosti úpravy povrchových vlastností.
- 6) V teoretické části práce jsou shrnuty základní poznatky o plazmochemických procesech aplikovaných v materiálovém inženýrství polymerních látek.
- 7) Ačkoliv bylo vynaloženo nemalé úsilí nebyly zatím získány uspokojivé výsledky při přípravě izotropních homogenních filmů specifických derivátů celulózy.
- 8) V současnosti probíhá intenzivní studium DTG studovaných derivátů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Atkins P., De Paula J. : Physical Chemistry, 8th. Edition, Oxford University Press, Oxford 2006, str.807
- [2] Eyring H., Walter J., Kimball G. E., : Quantum Chemistry, New York 1944, přeloženo cit. 1, str.822
- [3] Lapčík L., Pelikán P., Čeppan M. : Fotochemické procesy, Alfa, Bratislava 1989, str. 242-253
- [4] Hollahan J. R., Bell A. T. (Eds) : Techniques and Application of Plasma Chemistry, J. Wiley, New York 1974
- [5] Lapčík L., Lehocký M., Lapčíková B. : Plazmochemie, Úvodní breviář k základům, Interní skriptum FT UTB ve Zlíně, Zlín 2001
- [6] Flory P. J. : Principles of Polymer Chemistry, Comel University Press, Intheka-New York 1967
- [7] Nuzzo R. G., Smolínský G. : Macromolecules, 1013 (1984), str. 17
- [8] Clark D. T., Wilson R. : J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed
- [9] Gilbert R. D., Stannett V. : Iso. Rad. Tech. 4/1967, 403
- [10] Veis Š. : Povrchová Modifikácia Polymérnych Materiálov vo Výbojovej Plazme
- [11] Blažková A., Lapčík L., Hrivíková J. : Chemija drevesity
- [12] Lapčík L. : Physical Chemistry of Intherphase Phenomena and Their Application in Photolithography, DSc. Thesis, STV Bratislava 1983
- [13] Kellö V., Tkáč A. : Fyzikálna Chémia, Alfa, Bratislava 1982, 4. Vydání
- [14] Pelikán P., Lapčík L., Zmeškal O., Kréma F. : Fyzikální chemie, Struktura hmoty, VUT Brno, Brno 2000
- [15] Lapčík L., Lapčíková B., Dufková P., Kučerík P., Benešová K. : Electric Properties of Matter – The Fundamentals, in „Dielectric Analysis of Polymers and Composites, and relativ Phenomena“, Fac. Chem. Brno Univ. Technik., Brno 1999, str. 3-8

- [16] Lapčík L., Lindermann K., Lapčíková B. : „Dielectric Relaxation Spectroscopy of Biopolymers“, tamtéž jako u předchozího odkazu, str. 22-25
- [17] Lapčíková B. : Materiálově inženýrské aplikace polymerů, Vědecké spisy VUT v Brně, Brno 2007, str. 224
- [18] Chan.Ch. : Polymer Surface Modification and Characterization, Carl Hansen Verlag, München 1993
- [19] Lapčík L., Bleha J., Perlác J., Blažej A., Lodes A., Mastihuba M., Košík M., Krul Z. : Application of plasmochemical processes in the treatment of macromolecular substance, Cellulose Chem. Technol., 1984, str. 18, 367-377

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

NTP Nízkoteplotní plazma

UV Ultrafialové

VIS Viditelné

IČ Infračervené

HEC Hydroxyethylcelulóza

vf Vysokofrekvenční

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 : Závislost teploty elektronů na jejich hustotě</i>	12
<i>Obrázek 2 : Přehled o vztahu mezi teplotou oblouku a elektronovou hustotou</i>	13
<i>Obrázek 3 : Schopnost stínění plazmatu</i>	14
<i>Obrázek 4 : Charakteristické hodnoty hustoty n, frekvence ω_p a teploty T plazmatu pro různé podmínky existence</i>	16
<i>Obrázek 5 : Schémata typických reaktorů používaných při opracování polymerních materiálů</i>	18
<i>Obrázek 6 : UV/VIS absorpční spektrum HEC Pharma</i>	30
<i>Obrázek 7 : FT-IR spektrum hydroxyethylcelulózy HEC Pharma</i>	32

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 : Zdroje plazmy</i>	17
<i>Tabulka 2 : Absorbance pro různé vlnové délky při různé délce expozice</i>	33

SEZNAM SCHÉMAT

<i>Schéma 1 : Složení plazmy</i>	11
--	----

