

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

Disertační práce

2007

Jan Hladík

FAKULTA STROJNÍ
STUDIJNÍ OBOR 2303V002
STROJÍRENSKÁ TECHNOLOGIE
ZAMĚŘENÍ : MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ

Aplikace plazmových technologií pro úpravy a zušlechťování povrchů práškových hmot

ŠKOLITEL : Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Rozsah práce

Počet stran.:	111
Počet obrázků :	79
Počet tabulek :	23
Počet příloh :	1

PODĚKOVÁNÍ:

Chtěl bych touto cestou poděkovat především prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. nejen za vedení disertační práce v teoretické i praktické rovině, ale hlavně za příležitost zabývat se zajímavými záležitostmi jakými jsou bezesporu plazmové modifikace. Dále bych chtěl poděkovat: doc. RNDr. Janu Píchalovi, CSc. za spolupráci na DBD modifikaci v teoretické a hlavně v experimentální části; Milanovi Vyvlečkovi za pomoc v mechanické zkušebně a za důvěru, s jakou mně umožnil samostatnou práci na trhačím stroji; RNDr. Zdeňkovi Bastlovi CSc. za provedení chemické analýzy povrchu metodou ESCA; Ing. Janu Grégrovi a Ing. Petru Exnarovi, CSc. za pomoc s analýzou povrchových vlastností, Ing. Janě Müllerové za FTIR spektroskopii, Ing. Luboši Běhálkovi za provedení reologických zkoušek; Janu Slámovi za změření transformátorů; kolegům ve skupině prof. Špatenky Ing. Aleši Kolouchovi, PhD., Ing. Lence Sedlákové, Ing. Pavlíně Hájkové, Ing. Martě Horákové, Ing. Jiřímu Cermanovi a Ing. Tomáši Vatuňovi za vytvoření perfektního kolektivu nejen v pracovních, ale hlavně v oddechových aktivitách.

Také bych chtěl poděkovat Grantové agentuře České republiky za financování výzkumu v rámci projektu č. 202/05/2242, Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy za podporu v rámci projektu výzkumného centra NANOPIN 1M0577.

Závěrem bych chtěl poděkovat Ing. Ireně Hladíkové, PhD. a malé Klárce Hladíkové za to, že jsou a že mě milují.

Anotace

Disertační práce je zaměřena na studium vlivu plazmových výbojů na povrchové vlastnosti práškových materiálů. Pro porovnání byly zvoleny dva plazmové systémy. První je mikrovlnná nízkotlaká plazma v downstream konfiguraci, druhý systém je dielektrický bariérový výboj (zkráceně DBD – z anglického názvu **D**ielectric **B**arier **D**ischarge) pracující při atmosférickém tlaku. Studovány byly vlivy vstupních parametrů, jako jsou doba modifikace, tlak nebo výkon, na výslednou změnu povrchových vlastností pro různé druhy pracovního plynu. Změny povrchových vlastností byly určovány měřením adheze ke kovovým substrátům, měřením změny povrchové energie Washburnovou metodou a studiem chemického složení povrchu metodou ESCA.

Z hlediska adhezních záležitostí se jako výhodnější projevil mikrovlnný systém v kyslíku, kde dosažené hodnoty již pro tříminutovou modifikaci jsou srovnatelné s komerčně užívanými chemicky modifikovanými polymery. Výsledné hodnoty adheze pro DBD systém byly pouze mírně horší. V hodnocení výsledků vzlínavosti se jako nejlepší ukázal DBD systém, který byl jen nepatrně lepší než mikrovlnný systém ve vzduchu. Získané hodnoty pro oba systémy byly o 200% vyšší než pro nemodifikovaný polymer. U obou systémů měření ESCA prokázalo, že dochází k navázání polárních skupin, které se podílejí na zvyšování uvedených povrchových vlastností.

Klíčová slova: *plazmová modifikace, MW downstream systém, DBD, práškové polymery, polyethylen, adheze, vzlínavost, smáčivost*

Annotation

Research of the plasma discharge interaction with surface of polymer powders and plasma influence on powder surface characteristics are presented in this thesis. There were used two plasma reactors for plasma treatment comparison. The first one, constructed in the downstream configuration, exploited microwave low-pressure plasma and in the second reactor burnt atmospheric dielectric barrier discharge (AODB).

To evaluate the influence of the discharge input characteristics (modification time, pressure, input power, working gas etc.) upon powder surface properties measurements of the powder adhesion to metallic surface, powder surface energy variance, dynamic capillarity rising by Washburn method and Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) were carried out.

Modification in the microwave oxygen plasma seemed to be more proper in case of adhesion improvement – after three minutes plasma modification powder adhesion characteristics were similar to those of chemically treated polymers used on industrial scale; modification in AODB was only a little less efficient.

AODB modification was more proper in case of dynamic capillarity rising, although the microwave powder plasma modification in air was also effective. Both methods of modification provided approx. 200% capillarity rising.

ESCA tests proved that both ways of modification initiated chemical changes on the powder surface, i.e. transformation of already existing chemical bonds and origin of the new ones contributing to surface characteristics improvement.

Both plasma modification techniques seem to be proper ones for polymer powder surface cultivation and both methods provide significant appreciation of the polymer powder quality.

Key words: *plasma modification, MW downstream systems, DBD, Dielectric Barrier Discharge, polymer powder, polyethylene, adhesion, wettability.*

Seznam zkratek

APGD – Atmospheric Pressure Glow Discharge, doutnavý výboj v atmosférickém tlaku

ATR – Attenuated Total Reflectance; Metoda zeslabené totální reflexe (FTIR metoda)

c – faktor zahrnující geometrické vlivy prášku a nosiče

DBD – Dielectric Barrier Discharge; systém pro atmosférický bariérový výboj s elektrodami oddělenými dielektrikem

DC – stejnosměrný proud

ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

FDBD – Filamentary Dielectric Barrier Discharge, filamentární DBD

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

HCl – Kyselina chlorovodíková

HDPE – High Density PE; PE s vysokou molekulovou hustotou

HF – Kyselina fluorovodíková

HMW-HDPE –High Molecular Weight PE; PE s vysokou molekulovou hustotou

HNO₃ – Kyselina dusičná

H₂SO₄ – Kyselina sírová

LDPE –Low Density PE; PE s nízkou molekulovou hustotou

LLDPE – Linear Low Density PE; Lineární PE s nízkou molekulovou hustotou

m – hmotnost [g]

m_i – iontu

m_e – hmotnost elektronu

MDPE –Medium Density PE; PE se střední molekulovou hustotou

MVR – Objemový index toku

MW – Mikrovlnný

n – koncentrace částic

n_k – počet kapilár

PC – Osobní počítač

PE – polyethylen

PBR – Plasma Batch Reactor

PCFBR – Plasma circulating fluidized-bed reactor

PFBR – Plasma Fluidized Bed Reactor

PRDR – Plasma Rotating-Drum Reactor

q_e – náboj elektronu

q_i – náboj iontu

r_k – poloměr kapiláry

RF – Radiofrekvenční

t – čas [s]

UHMW-HDPE – Ultra-High Molecular Weight PE; PE s ultra vysokou molekulovou hustotou

ULDPE – Ultra-Low Density PE; PE s velmi nízkou molekulovou hustotou

UV – Ultrafialové záření

ϵ_0 – permeabilita vakua

η – viskozita měřící kapaliny [mPas]

θ – kontaktní úhel mezi kapalinou a substrátem

ρ – hustota měřící kapaliny [g/cm^3]

σ_L – volná povrchová energie měřící kapaliny [mN/m]

ω – frekvence budícího elektromagnetického pole

$\omega_{p,i}$ – iontová plazmová frekvence

$\omega_{p,e}$ – elektronová plazmová frekvence

ν – srážková frekvence

Obsah

1	Úvod	10
2	Plazmové výboje a jejich využití	12
2.1	Nízkotlaké plazmové výboje	13
2.1.1	Stejnoseměrný výboj	13
2.1.2	Radiofrekvenční výboj	13
2.1.3	Mikrovlnný výboj	13
2.2	Atmosférické plazmové výboje	14
2.2.1	Korónový výboj	14
2.2.2	Dielektrický bariérový výboj	15
2.2.2.1	Atmosférický doutnavý výboj - APGD	16
2.2.2.2	Filamentární dielektrický bariérový výboj – FDBD	17
2.3	Modifikace polyolefinů	18
2.3.1	Chemická modifikace polyolefinu	18
2.3.2	Fyzikální modifikace polyolefinů	19
2.4	Aplikace fyzikální modifikace polymerů	20
2.5	Modifikace práškových materiálů	20
3	Polyethylen (PE)	25
3.1	Vlastnosti polyethylenu	26
3.1.1	LDPE	28
3.1.2	HDPE	28
4	Experiment	30
4.1	Použité systémy pro modifikaci polymeru	30
4.1.1	MW downstream systém	30
4.1.2	DBD systém	33
4.2	Použité metody vyhodnocování	35
4.2.1	Měření adheze	35
4.2.1.1	Parametry tavení	37
4.2.2	Měření vztlácnosti – Washburnova metoda	38
4.2.3	ESCA	42
4.2.4	FTIR	42
4.2.5	Objemový index toku, viskozita	43
4.3	Testovací polymer	43
5	Výsledky a diskuse	44
5.1	MW modifikace	44
5.1.1	Penetrace radikálů do porézního materiálu	44
5.1.2	Testování vlivu substrátu na adhezi	49
5.1.3	Srovnání vlivu pracovního plynu na modifikaci	52
5.1.4	Testování vhodné doby modifikace	55
5.1.5	Stárnutí modifikace v MW plazmě	56
5.1.6	Měření ESCA	60
5.1.7	Reologické vlastnosti modifikovaného polymeru	64
5.1.8	Shrnutí a diskuse MW modifikace	65
5.2	DBD modifikace	71
5.2.1	Závislost adheze a vztlácnosti pro DBD modifikaci	79
5.2.2	Stárnutí DBD modifikace	81
5.2.3	Měření ESCA	82

5.2.4	FTIR spektra	84
5.2.5	Shrnutí a diskuse DBD modifikace	86
6	Modelování řetězce PE a jeho vlastností	88
7	Srovnání MW a DBD modifikace - shrnutí a diskuse	91
8	Závěr	101
8.1	MW modifikace	101
8.2	DBD modifikace	101
8.3	Srovnání MW a DBD způsobu modifikace	101
9	Literatura	103
10	Publikační činnost autora	108

1 Úvod

V současné době jsou na materiály kladeny čím dál větší požadavky. Přesně určené vlastnosti při minimální ceně vedou ke stále dokonalejšímu využívání všech možností, které nám současná materiálová věda poskytuje. Jedním z hlavních trendů současnosti jsou povrchové úpravy, ať se jedná v první řadě o depozice materiálů na podklad – deponování vrstev, nebo úpravy fyzikálních vlastností materiálů – modifikace povrchu. V těchto oborech se stále více uplatňují procesy na fyzikálních základech, jako jsou plazmatické procesy pro depozice tenkých vrstev či různé iontové implantace, plazmové či laserové modifikace povrchu [1], ať se jedná o plazma generované vysokofrekvenčně, mikrovlně, magnetronově, laserově či jiným způsobem v atmosférickém tlaku či jako nízkotlaké plazma.

Technologie založená na změně fyzikálních vlastností povrchu chemickou cestou se ve světě již řadu let provozuje [2]. Nevýhodou těchto procesů je zapojení chemikálií či chemických sloučenin, které nelze považovat za přátelské k životnímu prostředí. A ochrana životního prostředí se v dnešní době dostává výrazně do popředí. Z tohoto hlediska je nutné hledat takové alternativy, které nebudou při procesu potřebovat nebezpečné látky. Za takovéto procesy lze s čistým svědomím plazmové procesy považovat. Použití plynů, jako je kyslík, dusík nebo i komplexnější směsi plynů [1, 3] k modifikaci v plazmatu, je v různých technologiích již běžné.

Použití plazmových technologií pro modifikaci polymerů je v současné době intenzivně zkoumáno [4-7]. Běžně jsou tyto technologie použity pro depozici polymeru [8]. Využití plazmových procesů pro modifikaci polymerních materiálů v podobě hotového výrobku za účelem změny fyzikálních vlastností (smáčivost či adheze) je zkoumáno v posledním desetiletí [9]. Tyto vlastnosti jsou důležité, pokud chceme zlepšit barvitelnost, potiskovatelnost či zvýšit adhezi polymerů k jiným materiálům. V současnosti se v průmyslu využívá plazmové technologie pro zpracování hotových výrobků. Možnost zpracování surového materiálu ve formě prášku nebo granulátů přinese výhody jednodušší manipulace a otevírá nové možnosti aplikací polyolefinů např. v kompozitních materiálech.

Tato práce je zaměřena na využití plazmových procesů pro změnu povrchových vlastností práškového polyethylenu (smáčivost, vzlínavost a adheze ke kovovým substrátům). Při výzkumu byly použity dva typy plazmatu - nízkotlaká plazma generovaná mikrovlnným způsobem a dielektrický bariérový výboj (zkráceně DBD –

z anglického názvu **Dielectric Barrier Discharge**). V první části práce je krátký teoretický přehled plazmových technologií, typů plazmatu, typů modifikací, v druhé části jsou popsána zařízení, na kterých byly modifikace provedeny, testovací zařízení pro kontrolu kvality procesu. Vlastní experimentální výsledky obsahují: popis provedené modifikace oběma typy výbojů, výsledky testování zušlechtěného práškového polyethylenu Washburnovou metodou, XPS metodu a měření adheze. V závěru je provedeno srovnání obou metod modifikací, zhodnocení provedených experimentů a krátká sumarizace výsledků.

2 Plazmové výboje a jejich využití

Plazmové výboje nacházejí v současné době stále větší uplatnění v průmyslu [10]. Nejvíce se uplatňují v průmyslových aplikacích, jako jsou povrchové technologie zahrnující modifikace povrchů, leptání, depozice tenkých vrstev a jiné. Při využití tzv. „studených výbojů“ je možné opracovávat i tepelně citlivé materiály, např. plasty, neboť teplota během procesu se výrazně neliší od pokojové teploty. Bohužel velkou nevýhodou těchto technologií je nutnost vakuového zařízení, které výrazně zvyšuje náklady a znesnadňuje využití kontinuálního výrobního procesu. Takovéto aplikace se označují jako nízkotlaké výboje. Tento nedostatek odpadá u studených výbojů za atmosférického tlaku, kde není třeba použití vakuové části. V průmyslu se však zatím z atmosférických výbojů využívá především pouze korónový výboj a to hlavně pro výrobu ozónu a v menší míře pro modifikaci povrchů např. před barvením. Využití ostatních druhů studených atmosférických výbojů, např. bariérové výboje, pro modifikace povrchů nebo pro depozice tenkých vrstev jsou zatím jen v počátcích nebo ve fázi vývoje. Ovšem jejich aplikace např. pro modifikace povrchů je výhodná, a proto v současnosti probíhá intenzivní bádání v tomto oboru.

Podstata plazmového zpracování spočívá ve vytváření aktivních částic (ionty, excitované atomy, radikály atd.) průchodem plynu plazmovým výbojem. Tyto částice mohou například vytvářet vrstvy, vyvolávat chemické reakce nebo se jich aktivně účastnit. Pomocí plazmových výbojů lze zbavovat povrch od různých nečistot (tuků, mastných kyselin, prachu nebo i bakterií) [11].

Plazmové výboje je možné používat ve dvou základních konfiguracích. V prvním případě je subjekt umístěn přímo v oblasti výboje nebo v jeho těsné blízkosti např. u radiofrekvenčního výboje (RF). Při druhém uspořádání je subjekt umístěn mimo prostor výboje a dopadání aktivních částic je zajištěno prouděním plynu skrz výboj. Toto uspořádání je označováno jako „downstream“ a je využíváno např. hlavně pro mikrovlnný (MW) výboj, kde teplota plazmy ve výboji dosahuje vysokých hodnot (několika stovek stupňů Celsia), a nelze proto většinu materiálů vkládat přímo do výboje. V některých případech tvoří výrobek bariérovou izolační vrstvu, což je běžné pro DBD výboje [12].

2.1 Nízkotlaké plazmové výboje

2.1.1 Stejnosměrný výboj

Tento plazmový výboj je základním a nejstarším používaným typem tzv. doutnavého výboje. Výboj je vytvářen mezi dvěma elektrodami napájenými stejnosměrným napětím (DC). Doutnavý DC výboj je vhodný např. pro naprašování kovů. Nelze ho však využít pro naprašování dielektrických materiálů nebo pro depozici dielektrických vrstev, protože v takovém případě dojde k hromadění opačného náboje na povrchu dielektrika, postupnému snižování elektrického pole a k následnému vyhasnutí výboje [13].

2.1.2 Radiofrekvenční výboj

Tento typ výboje je charakterizován budícím střídavým napětím, jehož frekvence je mezi iontovou a elektronovou plazmovou frekvencí definovanou podle vztahů (2.1.2.1.) a (2.1.2.2.) [13],

$$\omega_{p,i}^2 = \frac{n \cdot q_i^2}{\epsilon_0 \cdot m_i} \quad (\text{ROV. 1.})$$

$$\omega_{p,e}^2 = \frac{n \cdot q_e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e} \quad (\text{ROV. 2.})$$

kde $\omega_{p,i}$ a $\omega_{p,e}$ je iontová resp. elektronová plazmová frekvence, q_i a q_e je náboj iontu resp. elektronu, n je koncentrace daných částic a m_i a m_e je hmotnost iontu resp. elektronu. Pro běžně používané plyny se tato oblast pohybuje řádově v rozmezí od 100 kHz až do 30 MHz. Jedná se o frekvence, kdy těžké částice (ionty) již nestíhají reagovat na změny polarity elektrického pole a stávají se téměř nepohyblivými, zatímco elektrony změny pole sledují. Nejčastěji používanou frekvencí u RF výbojů je 13,56 MHz, což odpovídá frekvenci, kdy imobilní jsou těžké částice (ionty) a lehké částice (elektrony) stíhají reagovat na změny elektrického pole. Největší předností těchto výbojů je, že jejich existence není závislá na vodivosti naprašovaného materiálu nebo vytvářené vrstvy.

2.1.3 Mikrovlnný výboj

Při zvyšování budící frekvence nad 100 MHz se dostáváme do oblastí, kdy již ani elektrony nestíhají plně reagovat na změny budícího elektromagnetického pole. Jedná se o frekvence vyšší než elektronová plazmová frekvence definovaná vztahem (ROV. 1). Výboj

je ve stavu, kdy srážková frekvence elektronů s neutrálními částicemi ν je nižší než frekvence budícího elektromagnetického pole ω . Ferreira a Loureiro [14] zjistili, že tvar rozdělení energie elektronů argonového výboje závisí na poměru ν/ω . Důležitým závěrem z jejich práce bylo, že měrný výkon na jeden elektron při jednotkovém tlaku pro udržení stabilního argonového výboje klesá se stoupající budící frekvencí ω . Což vede při daných podmínkách: 1. ke zvyšování intenzity vyzařovaného světla a 2. ke zvyšování efektivity ionizace a excitace horních energetických hladin atomů a iontů argonu.

Werthamer a spolupracovníci [15-17] předpokládali, že teorii Ferreira a Loureira pro argon je přibližně platná i pro molekulové plyny. Zjistili, že čím více se poměr ν/ω blíží nule, tím blíže je rozdělení energie elektronů bližší Maxwellovskému rozdělení narozdíl od neMaxwellovského rozdělení pro poměr $\nu/\omega > 1$ s větším počtem nízkoenergetických elektronů na úkor vysokoenergetických elektronů. Mikrovlnná plazma má tedy větší koncentraci vysokoenergetických elektronů, což má za následek větší ionizační a excitační efektivitu tohoto druhu výboje. Zároveň to ale znamená vyšší teplotu výboje, proto se tyto výboje používají převážně v downstream uspořádání.

2.2 Atmosférické plazmové výboje

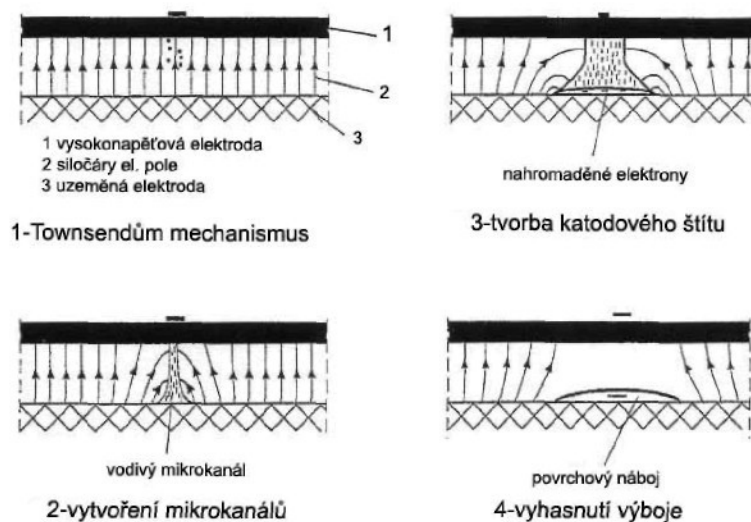
2.2.1 Korónový výboj

Korónový výboj je běžným jevem při atmosférickém tlaku. V přírodě vzniká například při bouřce na ostrých hranách listů nebo špičkách stromů, kde se projevuje světélkováním. Rovněž v blízkosti vysokého vedení může dojít k vytvoření dostatečně silného elektrického pole nutného ke vzniku korónového výboje [18]. Korónový výboj je relativně nízkoenergetický bodový výboj. Většina energie je uvolněna v malém objemu v těsné blízkosti nějaké hrany nebo špičky. Termodynamická nerovnováha je u tohoto výboje zajištěna silnou prostorovou nehomogenitou elektrického pole. Pokud je vzdálenost elektrod větší než tato nehomogenita, nedojde ke vzniku oblouku a výboj zůstane lokalizovaný pouze v okolí elektrody. Vysoká nehomogenita elektrického pole zajišťuje urychlení elektronů na energii dostatečnou k ionizování molekul neutrálního plynu pouze v těsném okolí nabitých elektrod. Aktivní částice tento prostor opouštějí dříve než stihnou dosáhnout teploty odpovídající teplotě rovnovážné [11]. Napětí potřebné pro vznik korónového výboje se pohybuje v oblasti několika kilovoltů.

Korónový výboj se v současné době běžně průmyslově využívá. Jeho hlavní nevýhodou je malá rychlost zpracování daná nízkou energetickou hustotou. Pokud bychom se pokusili zvýšit proud, a tím i energii, může dojít k vypaření špičky a vzniku elektrického oblouku. Další nevýhodou je daná vzdálenost výboje od zpracovávaného materiálu a tomu odpovídající nižší hustota aktivních částic [11].

2.2.2 Dielektrický bariérový výboj

Jak již vyplývá z názvu, hlavní charakteristikou těchto typů výbojů je, že alespoň jedna z elektrod musí být pokryta dielektrikem. Vlastnostmi dielektrika je zároveň omezeno množství energie ve výboji [19-21], obr. 1. Výboj je zahájen Townsendovým mechanismem. Počet elektronů exponenciálně vzrůstá bez rozdělení elektrického pole vytvořeného mezi elektrodami. Ve chvíli, kdy je počet elektronů dostatečný, dojde k průrazu a vytvoření vodivého mikrokanálu. V další fázi dochází ke hromadění elektronů na povrchu dielektrika, k formování katodové vrstvy a oslabování elektrického pole. V této chvíli dosahuje proud maxima a proudová hustota je srovnatelná s nízkotlakým doutnavým výbojem. Když intenzita elektrického pole klesne pod určitou hodnotu, dojde k vyhasnutí výboje [11,20,21].



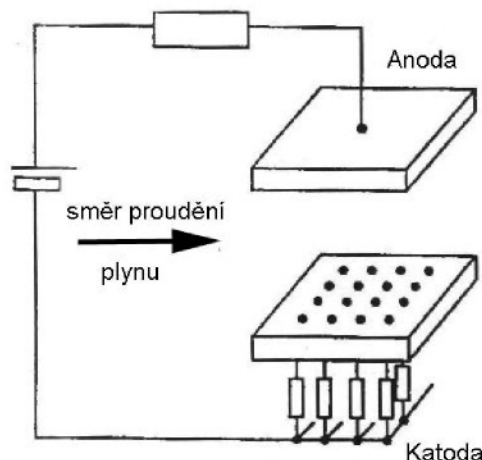
Obr. 1 Fáze vzniku DBD výboje [21]

Podle podmínek (plyn, frekvence, atd.) vzniká buď atmosférický doutnavý výboj (APGD – Atmospheric Pressure Glow Discharge) nebo filamentární dielektrický bariérový výboj (FDBD – Filamentary Dielectric Barrier Discharge).

2.2.2.1 Atmosférický doutnavý výboj - APGD

Hlavním charakteristickým znakem APGD výboje je radiální prostorová homogenita. Nevykazuje ani filamentární ani trsový charakter. Tento výboj lze vytvořit několika způsoby a jeho vlastnosti jsou značně odlišné v závislosti na účelu využití. Jestliže ho používáme pro plnění plynového laseru, tak se jedná o pulzní výboj s amplitudou proudu až několik ampér. Zatímco pro plazmové zpracování se používají proudy v rozsahu desetin miliampér. Ve formě prostorového výboje naopak nemá pulzní charakter [19].

Stabilizace tohoto výboje je složitější než u koróny nebo FDBD. Pro udržení stabilního výboje je nutná vhodná atmosféra (např. čisté helium) a frekvence vyšší než 1kHz. Používá se i nahrazení jedné elektrody mřížkou [12,19]. Pro vytvoření tohoto výboje musí být alespoň jedna elektroda pokryta dielektrikem. Výboj je také možné vytvořit pomocí tzv. multikorónového výboje (Obr. 2) [12].

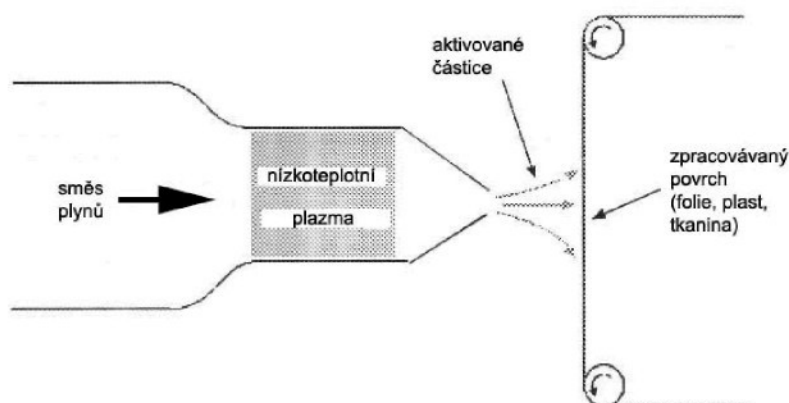


Obr. 2 Schéma aparatury pro APGD výboje pomocí multikorónového výboje [12]

Další charakteristikou je jedna velmi krátká proudová špička na polovinu cyklu. Mimo špičku je velikost proudu velmi malá, ale není nulová. Na začátku výboje se začne zvyšovat hustota iontů, a to vede k vytvoření katodového spádu. Ten se ztenčuje až do dosažení maximálního proudu. Po dosažení špičky se začne katodový spád pomalu rozšiřovat, naopak se zmenšuje kladný sloupec. Pokud je budící frekvence dostatečná a vytvořil se kladný sloupec, znamená to, že je zde dostatek elektronů k vytvoření dalšího výboje při slabém elektrickém poli. Toto je nutná podmínka pro vznik APGD. Maximální hustota elektronů a iontů ve výboji je řádově 10^{11} cm^{-3} , elektronová hustota těsně před zahájením výboje by měla být větší než 10^6 cm^{-3} [19].

Hlavní výhodou tohoto výboje je vyšší hustota energie než u koróny nebo FDBD výboje. Výsledek zpracování je kvalitativně srovnatelný s výsledkem získaným při

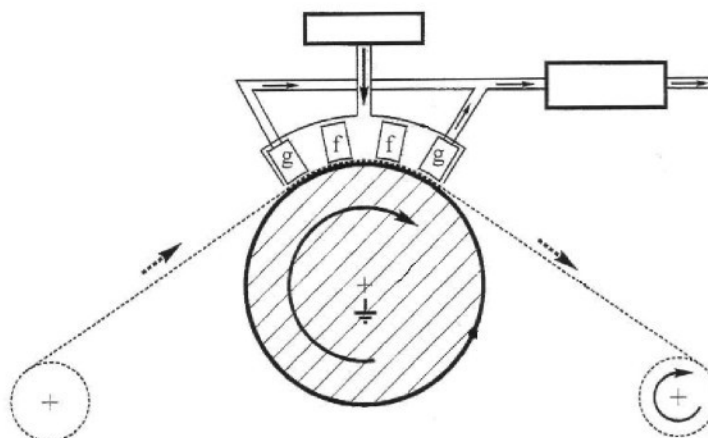
nízkotlakém zpracování [20]. Hlavní nevýhodou jsou vyšší nároky na stabilizaci a udržení výboje a citlivost na přítomnost nečistot. Příklad použití APGD výboje pro kontinuální zpracování je na obr. 3.



Obr. 3 Příklad použití APGD pro kontinuální zpracování při atmosférickém tlaku [12]

2.2.2.2 Filamentární dielektrický bariérový výboj – FDBD

Hlavním znakem tohoto výboje, nazývaného také tichý výboj, je filamentární (vláknitý) charakter. Při atmosférickém tlaku se vytvoří spousta velice tenkých vláken s poloměrem okolo 100 μm , které se v dolní části rozšiřují na povrchový výboj s poloměrem zhruba 0,5 cm. Tato vlákna jsou náhodně rozmístěna po zpracovávaném povrchu a navzájem se neovlivňují. Výboj lze stabilně udržet od frekvence 50Hz. Náboje na dielektriku v místech, kde došlo ke vzniku filamentů výboje, zůstávají nahromaděné a pokud používáme vysokou frekvenci a malé napětí, projeví se výrazně paměťový efekt. To znamená, že nové mikrokanály se vytvoří na stejných místech. Při použití nižších frekvencí není paměťový efekt tak výrazný [19-22]. Hlavní výhodou tohoto výboje je snadná stabilizace a poměrně jednoduché zařízení. Příklad použití pro kontinuální proces je na obr. 4. Jedná se o zpracování folie, kdy výrobek je použit přímo jako dielektrická bariéra. Hlavní nevýhodou je nerovnoměrné pokrytí povrchu. Průměrná hustota energie ve výboji je nižší než u APGD.



Obr. 4 Příklad použití FDBD pro kontinuální zpracování [22]

2.3 Modifikace polyolefinů

Povrchové úpravy polyolefinů se provádějí převážně z důvodu zvýšení povrchové energie, a tím pádem s ní souvisejících vlastností např. smáčivost. Pro povrchové zpracování je v současnosti používáno široké spektrum různých metod [23-27] Často se jedná o tzv. mokré chemické metody, jejichž nejzávažnější nevýhodou je ekologická závadnost. Další metody jsou založeny na mechanickém zvrásnění povrchu (nevýhodou je malá účinnost) či metody založené na tepelném ovlivňování povrchu. Zde je ovšem nebezpečí degradace a následné znehodnocení výrobku.

2.3.1 Chemická modifikace polyolefinu

Z chemického hlediska je modifikace v podstatě provedení funkcionalizace povrchu látky. U chemické modifikace se jedná buď o funkcionalizaci konce řetězce nebo celého řetězce polymeru. Syntéza funkčních polyolefinů první metodou představuje chemické reakce na koncových nenasyčených polyolefinech, zatímco druhá metoda zahrnuje kopolymerizaci polyolefinu v prekurzorech, které nezasahují v polymerizaci. Pro funkcionalizaci konce řetězce polyolefinů typu polypropylen, polyethylen, poly(ethylen-co-propylen) je v současné době vyvíjena metoda roubování volných radikálů v tekuté fázi. Zatím jsou běžně používané metody např. transferu řetězce za pomoci silanu, boranu, thiophenu, p-methyl styrenu, dále metody využívající nenasycení konce řetězce jako je zavedení řetězce halogenů, aminů nebo alkylace.

Funkcionalizace celého řetězce zahrnuje přímou kopolymerizaci pomocí ω -chloro- α -olefinu, vinyl monomeru s antioxidační skupinou, HALS skupinou nebo karbazol skupinou pro ethylen, kopolymerizaci pomocí aminu pro olefiny. [2].

2.3.2 Fyzikální modifikace polyolefinů

Povrchová modifikace využívající studených plazmových výbojů nabývá stále větší důležitosti na úkor chemických a mechanických metod. Hlavní předností těchto metod je ekologická nezávadnost a vysoká rychlost, se kterou lze dosáhnout podstatných povrchových vlastností. Tloušťka ovlivněné vrstvy dosahuje velikostí až několik mikrometrů a je dána parametry plazmového výboje (tlak, výkon, plyn, čas, atd.). Nejčastějším způsobem je modifikace s využitím kyslíkové plazmy, dusíkové plazmy nebo plazmy inertních plynů, případně jejich směsí [28-37]. Clark, Dilks a Shuttleworth [3] se zabývali studiem obsahu kyslíku na povrchu PE. Zjistili, že i krátká modifikace při malých výkonech způsobuje změny počtů vazeb mezi C a O. Dále sledovali vliv času na složení povrchu. Na výsledné závislosti množství různých C - O vazeb je vidět prudký nárůst množství kyslíku na povrchu v několika prvních vteřinách a následné ustálení této hodnoty.

Normand a kol. [38] se zabýval studiem vlivu jednotlivých energetických částic kyslíkového výboje na povrchovou energii polyolefinů (konkrétně polypropylenu). Pro své studium využili MW reaktor v downstream uspořádání. Vzhledem ke střední době života předpokládali, že k povrchu substrátu se dostanou pouze atomární kyslík O, excitovaný O_2^* , molekulární O_2 a UV záření. Použité zařízení spolu se zvláštními úpravami (vložená wolframová tyč) jim umožňovalo eliminovat přítomnost UV záření a atomárního O. Podrobnosti o použité aparatuře a způsobu eliminace jsou uvedeny v [38-40].

Zjistili, že na povrchovou energii má vliv pouze O a O_2^* . Ukázalo se, že vliv UV záření je minimální i v kombinaci s přítomností dalších energetických složek. Vliv O_2^* se projevuje až po dlouhodobějším zpracování. Zvýšení povrchové energie touto částicí je způsobeno reakcí s dvojnou π vazbou $C = C$, kde energie této částice 0,98 eV nepostačuje na rozštěpení jednoduché C - C vazby. Ovšem π vazeb je pouze velmi malé množství. Rozhodující vliv na vzrůst povrchové energie má přítomnost atomárního kyslíku. Při přítomnosti O dojde k výraznému zvýšení povrchové energie již po několika vteřinách. Při rekombinaci O za vzniku O_2 dojde k uvolnění energie 5,1 eV [41, 42], která dostačuje k rozštěpení všech přítomných vazeb. Například energie vazby $R(CH^3 - X)$ pro vodík je 4,43 eV [43]

2.4 Aplikace fyzikální modifikace polymerů

Jak bylo řečeno, modifikace polymerů fyzikální cestou je komerčně prováděna zejména na hotových výrobcích. Z fyzikálních metod byla v minulosti nejvíce rozšířená metoda modifikace povrchu plamenem, využívaná zejména k aktivaci povrchu polymeru před lakováním. Tohoto procesu se využívá např. v automobilovém průmyslu, kde se lakují polymerní díly, jsou to nárazníky a kryty zrcátek do barvy karoserie. V současnosti nastupují další fyzikální metody modifikace. Takovou metodou je modifikace UV zářením. Dochází zde k tzv. „grafting polymerization“, což je podobně jako u chemické cesty naroubování skupin z okolního pracovního média. Tato metoda je rychlá, vhodná pro tepelně citlivé materiály a je ekologicky nezávadná. Nevýhodou je vliv UV záření na pigmenty v polymeru a nutnost ochrany obsluhy před UV zářením poškozujícím především zrak. Z „ozařovacích“ metod je nutné dále uvést úpravy povrchu gama zářením, elektronovým svazkem, iontovým svazkem nebo laserem [44].

Z metod využívajících plazmu je nejrozšířenější využití korónového výboje. Tento postup se často používá např. v obalové technice pro modifikaci fólií. Jedná se o plazmovou modifikaci, kde materiál prochází mezi napájenou elektrodou a uzemněným držákem. [44, 45]. Pro plazmové technologie je v současnosti evidováno několik desítek patentů [46, 47, 48] pro různé způsoby modifikace povrchu polymerních materiálů ve formě folií, bloku či práškového materiálu. Příkladem komerčního využití nízkotlaké plazmové modifikace ve vzduchu při tlacích kolem 10^{-1} mbar pro polypropylen, polyamid, polyester a další je francouzská firma MATERIA [49]. V segmentu atmosférických systémů se začínají kromě APGD systémů [50] využívat systémy v konfiguraci JET (princip trysky, kde plazma je generována v trubici a tryská z ní ven). Tryskou proudí pracovní plyn a je v ní RF nebo MW systémem generována plazma, která tryská na upravovaný povrch. Výhodou takového systému je možnost řazení několika trysek vedle sebe, a tím modifikace v širokém pásmu. Tento systém se v současnosti používá pro depozice tenkých vrstev, a to i na polymerní substráty [51,52].

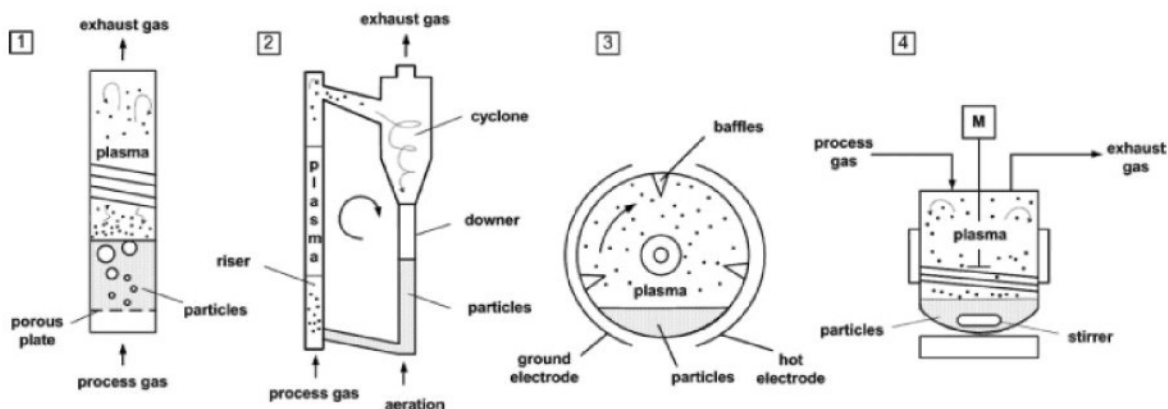
2.5 Modifikace práškových materiálů

Modifikace hotových výrobků sebou nese mnoho nevýhod. U tvarově složitých výrobků vzniká nebezpečí, že plazma nebude schopná dosáhnout do všech míst rovnoměrně, a tudíž mohou vznikat nehomogenity ve zpracování. V případě vakuových procesů je nutné celý hotový výrobek vložit do vakuové aparatury, což například pro

nárazník znamená komoru o objemu v řádu metrů krychlových. Velký objem komory přináší navíc další problémy se zajištěním homogenity plazmatu, homogenity toku plynu atd., což celý proces výrazně komplikuje. Tento problém je možné řešit modifikací polymeru ve formě polotovaru, kde je možné eliminovat nehomogenity ve zpracování. Řešení takovýchto aplikací je značné množství [53-65].

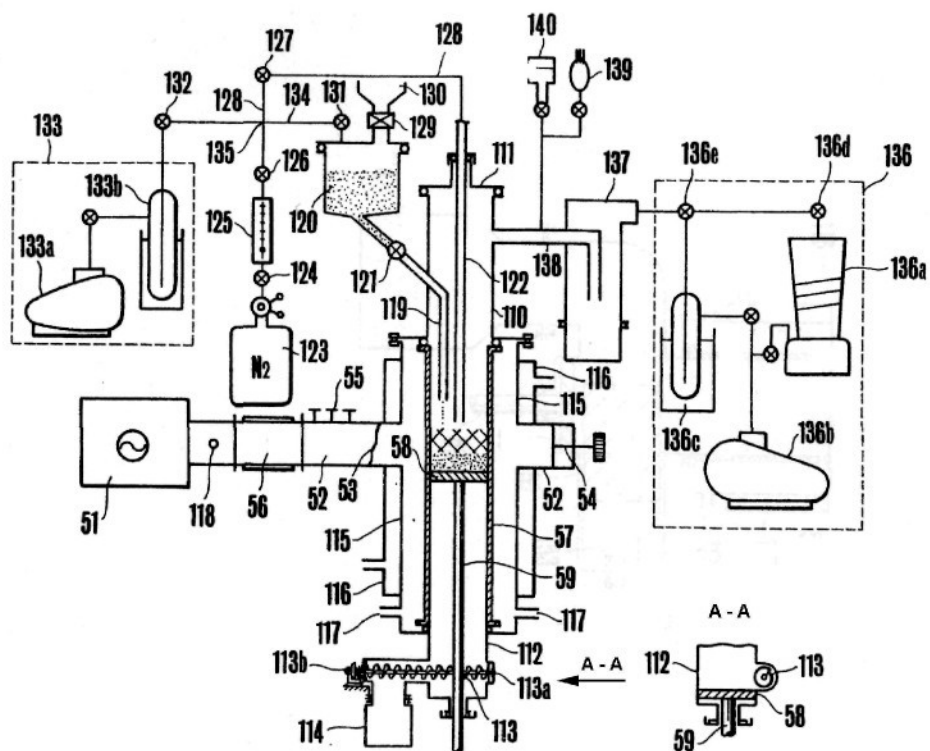
V současnosti komerčně využívané metody modifikace práškových materiálů jsou postaveny na tepelné aktivaci povrchu částic v pecích nebo na přímém plameni. Míchání částic pro homogenní modifikaci je zajištěno buď mechanickým míchadlem, elektrostatickým polem nebo tzv. flotací částic. Kontinuální modifikace je možné však provádět pouze plamenem. Obě metody jsou pro polymery značně omezeny tepelnou degradací modifikovaného materiálu.

Problematika modifikace tepelně citlivých materiálů, jakými jsou právě polymery, je řešena použitím studených plazmových výbojů. Dosažení dokonalé homogenity během modifikace je stejně jako u tepelné aktivace provedeno mícháním, a to buď mechanickým, elektrostatickým nebo „flotací“ (Obr. 5) [57]

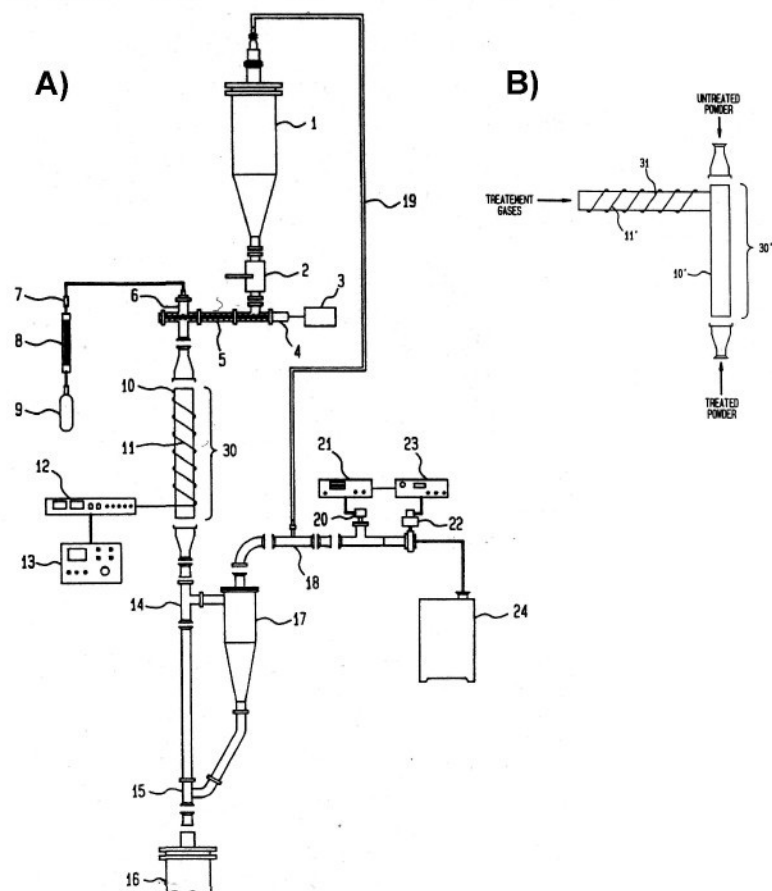


Obr. 5 Způsoby míchání práškových materiálů během modifikace - 1. flotace částic (Plasma Fluidized Bed Reactor PFBR), 2. flotace v kombinaci s cirkulací (Plasma circulating fluidized-bed reactor PCFBR), 3. rotace kolem horizontální osy (Plasma Rotating-Drum Reactor PRDR), 4. rotace kolem vertikální osy (Plasma Batch Reactor PBR) [57]

Jednou z metod studených plazmových výbojů je využití MW výboje (Obr. 6). Tento systém umožňuje, bohužel, pouze dávkový proces, přičemž je doba modifikace řádově kratší než ostatní technické časy (vakuování) [58].



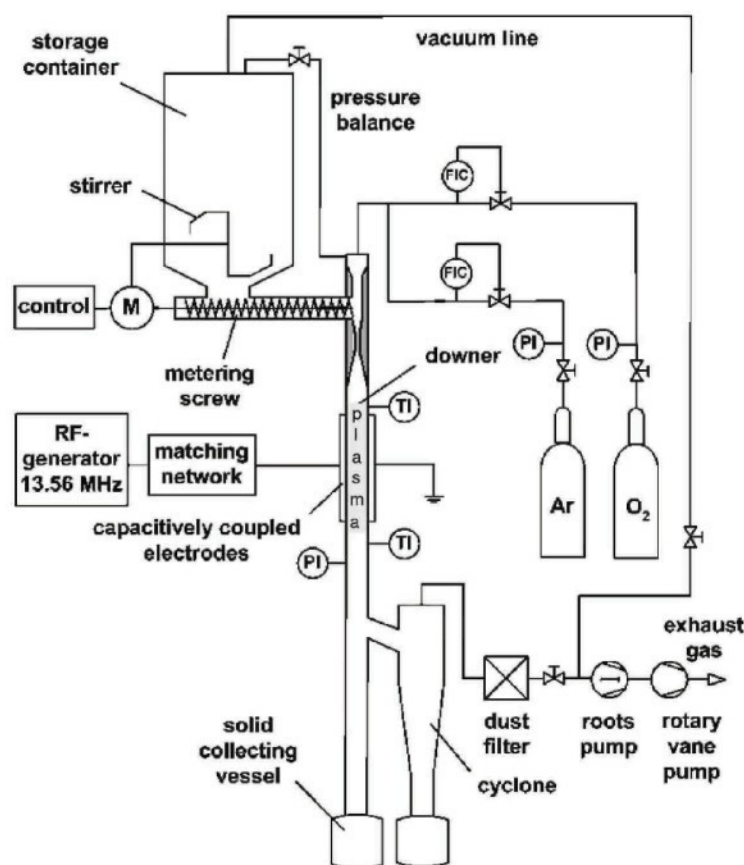
Obr. 6 Schéma MW aparatury pro modifikaci práškových materiálů [58]



Obr. 7 Schéma RF zařízení s indukčně vázaným výbojem pro modifikaci práškovým materiálu [59]

Další příklad aparatury pro modifikaci prášků je na obr. 7, v tomto případě se jedná o RF indukčně vázaný výboj generovaný cívkou kolem komory [59]. Velikost výboje určuje délka cívky kolem skleněné komory. Tento systém pracuje s nízkotlakým plazmatem, takže ho lze označit pouze za částečně kontinuální. Kontinualita procesu je omezena velikostí zásobníku na nemodifikovaný polymer, který je před každou modifikací nutné vakuovat. Na obr. 7b je zařízení v konfiguraci, kde výboj je generován mimo komoru v tzv. downstream modu.

Za podobně kontinuální proces lze považovat i RF systém s kapacitně vázaným výbojem [60], kde výboj je vytvářen ve skleněné trubici dvěma poloválcovitými měděnými elektrodami (Obr. 8). Tento systém také pracuje v nízkotlakém plazmatu, a proto je kontinualita procesu omezená velikostí dávky v zásobníku podobně jako u předchozího systému. Setrvání částice ve výboji je u tohoto i předešlého systému velmi krátké, řádově pouze desetiny sekundy. Oba systémy pracují na frekvenci 13,56 MHz.



Obr. 8 Schéma RF zařízení s kapacitně vázaným výbojem pro modifikaci práškového materiálu [60]

U všech třech popsaných systémů je stejná nevýhoda v podobě nutnosti vakuovat systém před započetím samotné modifikace. Tímto se celkový čas na jednu várku modifikace prodlužuje a v podstatě se jedná stále o dávkové procesy.

Jak ukazuje tato práce v experimentální části, lze toto odstranit použitím DBD technologií při atmosférickém tlaku ve vzduchu, kde se potom jedná o plně kontinuální proces. Během rešerší v databázích (Web of Knowledge, ScienceDirect) nebyly do poloviny roku 2006 nalezeny žádné články, které by se zabývaly DBD modifikací práškových materiálů. Veškeré práce se zabývají modifikací filmů či desek z různých polymerních materiálů. .

3 Polyethylen (PE)

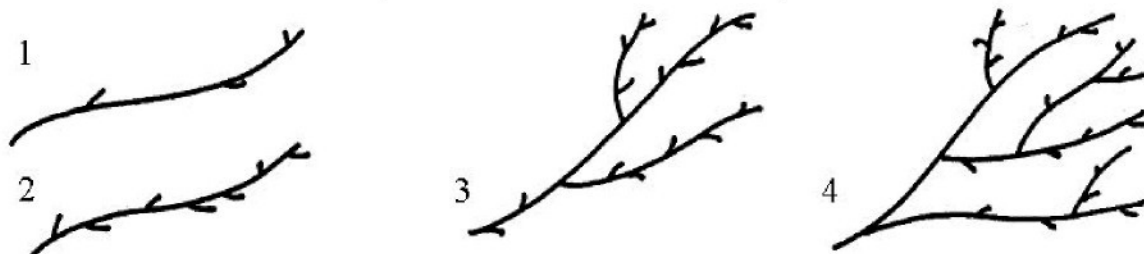
Polyolefiny jsou největší skupinou vyráběných syntetických polymerů. Nejvýznamnějšími zástupci polyolefinů jsou polyethylen a polypropylen. Důvodem jsou jednak levné petrochemické suroviny (zemní plyn a ropa), z nichž se monomery vyrábějí krakováním a rektifikací, jednak specifické užité vlastnosti polyolefinů a jejich snadná zpracovatelnost různými technologickými postupy.

Základní strukturou polyethyleny je uhlovodíkový řetězec, který nenesl žádné substituenty. Původně byl polyethylen vyráběn jako homo-polymer. Dnešní komerční polyethyleny jsou však ve velké většině kopolymery ethenu s α -olefiny (1-butenem, 1-hexenem, 1-oktenem nebo 4-methyl-1-pentenem). PE je vyráběn různými postupy a tvoří širokou paletu produktů s různými zpracovatelskými i užitnými vlastnostmi. Rozmanitost vlastností je výsledkem rozdílů v míře krátkého větvení polymerních řetězců, a tím i v obsahu krystalické fáze a rovněž rozdílů v molekulové hmotnosti jednotlivých typů PE. Produkty s různým stupněm krystalinity se liší hustotou (hustota krystalické fáze PE je $1,00 \text{ g/cm}^3$ a amorfní fáze $0,855 \text{ g/cm}^3$) a právě hustota polymeru, spolu s charakterizací tvaru řetězce, se stala základem pro třídění polyethylenů. V tab. 1. jsou uvedeny běžně používaná označení polyethylenů a jejich obecně užívané zkratky. Základními typy jsou LDPE, HDPE a LLDPE. Zkratky jsou odvozeny z prvních písmen anglických názvů - viz. Tab. 1. Někdy jsou typy s hustotou pod $0,915 \text{ g/cm}^3$ označovány jako ULDPE, produkty o hustotě $0,925\text{--}0,940 \text{ g/cm}^3$ jako MDPE a nově vyvinuté typy s vysokou molekulovou hmotností jako HMWPE nebo UHMWPE. Rozdíly ve tvaru polymerních řetězců tří základních typů jsou důsledkem různých polymeračních mechanismů a kopolymerace s α -olefiny. Radikálovou polymerací vyráběný LDPE je často označován jako rozvětvený polyethylen nebo podle polymeračního tlaku jako vysokotlaký polyethylen, zatímco polyinercí vyráběné HDPE a LLDPE jsou označovány jako lineární nebo též jako nízkotlaké nebo středotlaké polyethyleny. Rozdíly v charakteru větvení polymerních řetězců čtyř základních typů polyethylenů jsou na obr. 9.

Polyethylen se zpracovává všemi metodami zpracování termoplastů. Jedná se o výrobu filmů, laminovaných folií, vstřikování, vytlačování nebo vyfukování. Jako výchozí polotovar se používají granule. Zpracovatelnost je determinovaná molekulární strukturou, uniformitou produktu a obsahem aditiv, přičemž k hustotě a indexu toku, které určují základní zpracovatelské vlastnosti, přistupuje mimo jiné i citlivost materiálu na tlak a teplotu, míra smrštění po vychladnutí, kouření a zápach. [67]

Tab. 1 Rozdělení PE dle hustoty a jejich označování [67]

Typ	Zkratka	Hustota [g/cm ³]
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE (Ultra-Low Density)	0,888 - 0,915
PE s nízkou hustotou	LDPE (Low Density)	0,910 - 0,955
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE (Linear Low Density)	0,918 – 0,955
PE se střední hustotou	MDPE (Medium Density)	0,925 – 0,940
PE s vysokou hustotou	HDPE (High Density)	0,941 – 0,954
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE (High Molecular Weight)	0,944 – 0,954 MH = 200 000 - 500 000
PE s ultravysokou molekulovou hmotností	UHMW-HDPE (Ultra-High Molecular Weight)	0,955 – 0,957 MH = 3 000 000 - 6 000 000

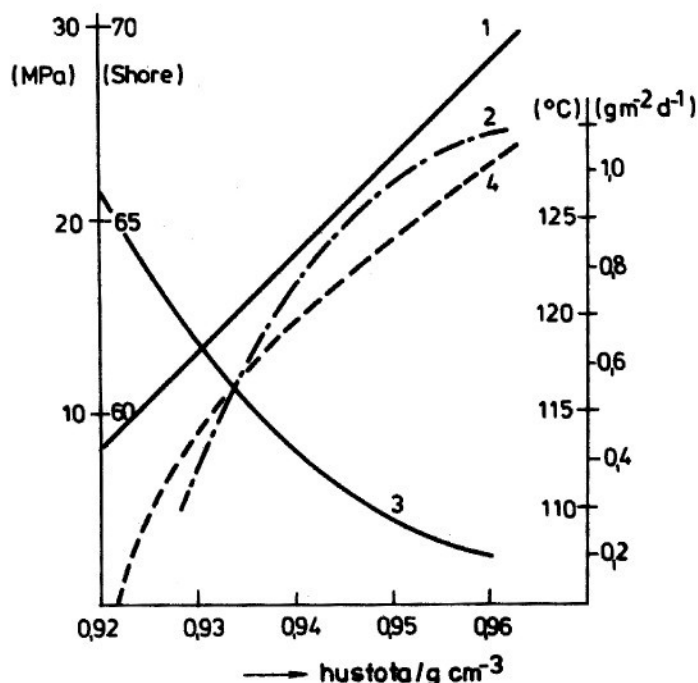


Obr. 9 Druhy větvení polyethylenu: 1 – HDPE, 2 – LLDPE (krátké větvení), 3 - LDPE (vyrobený v autoklávu), 4 – LDPE (vyrobený v trubkovém reaktoru) [67]

3.1 Vlastnosti polyethylenu

Polyethylen je tuhá látka, v tenkých vrstvách nebo filmech ohebná, elastická, téměř průhledná, popř. s mléčným zákalem. Na omak má voskovitý charakter. Všechny typy PE mají vysokou krystalinitu. Teplota tání se pohybuje mezi 105 až 136°C. PE má vysokou houževnatost a tažnost, je velmi stálý proti chemickým činidlům a za normální teploty se nemění účinkem H₂SO₄, HCl, HNO₃ i HF. Omezená je jeho stálost proti oxidačním činidlům. Za normální teploty se nerozpouští v žádném rozpouštědle, při teplotách nad 50°C se většina typů PE rozpouští v aromatických nebo chlorovaných uhlovodících či v dekalinu. LDPE se při teplotách nad 70°C úplně rozpouští v p-xyleny, HDPE se v něm

rozpouští teprve nad 100°C. Svými dielektrickými vlastnostmi a nízkou hustotou se PE podobá alkalickým uhlovodíkům. PE má velmi malou propustnost vodních par a je mrazuvzdorný. Absorbuje tuky, uhlovodíky, aminy, ethery, ketony i jiné kapalné organické sloučeniny, které jím zvolna difundují. Podléhá studenému toku a má sklon k praskání pod napětím. Vliv hustoty polymeru na některé vlastnosti PE ilustruje obr. 10. [61]



Obr. 10 Vliv hustoty polyethylenu na vybrané vlastnosti: 1 – pevnost v ohybu při teplotě 23°C, 2 – tvrdost Shore, 3 – propustnost vodních par fólií o tloušťce 100 μm ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$), 4 – tvarová stálost za tepla podle Vicata ($^{\circ}\text{C}$) [67]

Výhodnými vlastnostmi polyethylenu jsou:

- nízká cena
- snadná zpracovatelnost
- výborné elektroizolační vlastnosti
- tuhost a vláčnost i při nízkých teplotách
- nízká permeabilita vodních par
- zdravotní nezávadnost

Na druhou stranu je využívání polyethylenu omezeno následujícími faktory:

- nízký bod měknutí
- sklon k oxidaci
- voskovitý vzhled a nízká odolnost vůči poškrábání

- nízká pevnost v tahu
- vysoká penetrace některých plynů
- hořlavost (tato nevýhoda je zdůrazněna odkapáváním hořící taveniny při požáru) [67].

3.1.1 LDPE

Polyethylen s nízkou hustotou LDPE se vyrábí radikálovou polymerací při vysokých teplotách a extrémně vysokých tlacích. Postup byl objeven chemiky firmy ICI v roce 1933 a výroba byla zahájena v roce 1938. Dnes se prakticky ve stejné míře využívají dva postupy výroby LDPE. Polymerace v trubkových reaktorech a polymerace v autoklávech. Teplota v trubkových reaktorech se pohybuje od iniciační teploty 140°C až do maximální teploty 300°C. V autoklávu se teplota pohybuje kolem 150°C při tlaku 125 MPa. Převážná část produkce rozvětveného polyethylenu je zpracovávána na fólie a je využívána na různé druhy obalovacích materiálů. Z tohoto materiálu se vyrábějí například i smršťovací fólie nebo opláštění kabelů a vodičů.

Mezi LDPE jsou i typy určené k nanášení tenkých povlaků na substráty, především na papír. Vícevrstvé sáčky laminované polyethylenem se používají k ochraně výrobků proti vlhkosti. Z hliníkových folií laminovaných polyethylenem se vyrábějí obaly na fotografické materiály, léčiva apod. Jiné druhy LDPE se používají v práškové formě pro fluidní nanášení.

LDPE je stálý v rozmezí teplot -50 až 85°C, počátek tání je 105 až 115°C a rozkládá se nad 280 °C. Zpracovatelské teploty se liší podle metody zpracování a tavném indexu. Při vytlačování na trubky je teplota 140 až 170°C, vytlačování folií a vstřikování je teplota 200 až 280°C. LDPE lze i tvarovat a ohýbat při teplotě 100 až 115°C. Nerozebíratelné spoje lze vytvářet svařováním či lepením. Při lepení vzniká problém s nepolární chemickou strukturou polyolefinů. To je možné odstranit ožehnutím plamenem, korónovým výbojem nebo ponořením do kyseliny chromsírové. [67]

3.1.2 HDPE

PE s vysokou hustotou HDPE se dnes vyrábí třemi základními technologickými postupy, a to roztokovým, suspenzním a v plynné fázi. Charakteristiky jednotlivých postupů jsou v tab. 2. V struktuře výroby PE mají výrobky s HDPE větší podíl výroby než LDPE (v roce 1999 41% HDPE, 35% LDPE, 24% LLDPE [67]). Vysokohustotní PE má

nejmenší odolnost vůči slunečnímu záření z polymerů (fotooxidaci). K fotooxidaci dochází zejména v amorfních oblastech polymerů, se vzrůstající krystalinitou fotooxidace klesá. Například pevnost v tahu HDPE klesne v našich klimatických podmínkách na polovinu za 10 měsíců, zatím co za nepřístupu světla se mechanické vlastnosti nezmění ani za 10 let.

Tab. 2 Charakteristika jednotlivých procesů výroby HDPE [67]

	Suspenzní proces	Roztokový proces	Plynná fáze
Teplota [°C]	85 - 110	140 – 300	90 – 100
Tlak [MPa]	2 - 3	3 – 20	1 – 2
Konverze [%]	95 - 98	95	2

HDPE se v převážné míře zpracovává vstřikováním. Vyrábí se z něj výrobky o velkých rozměrech (různé duté předměty, trubky či fólie). Významnou aplikací HDPE je výroba zásobníku na odpady, palety, velké vyfukované polotovary a rozmanité druhy fólií. Fólie lze zpracovat na tloušťky 7 až 10 μm , což je poloviční tloušťka oproti fóliím z LDPE a při výrobě pytlů či tašek to vede k výrazné úspoře materiálu. Polotovary z HDPE lze stejně jako polotovary z LDPE tvarovat, ohýbat (při teplotě 125°C až 135°C) a svařovat. HDPE zesíťovaný pomocí peroxidů se využívá na trubky pro vyhřívání podlah. [67]

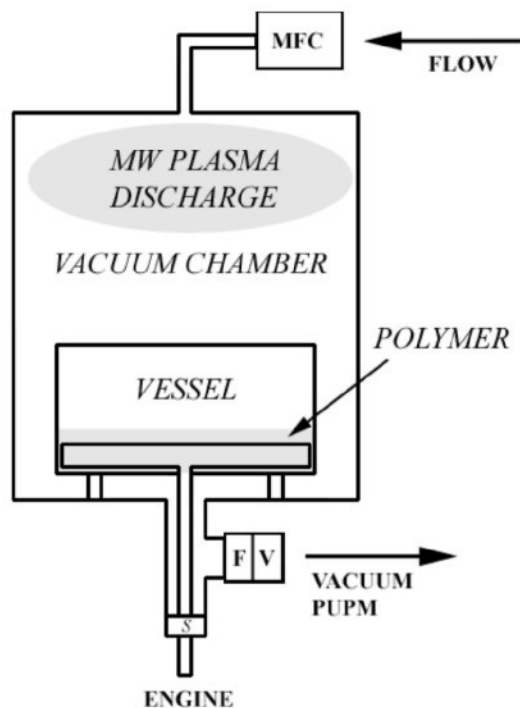
4 Experiment

4.1 Použité systémy pro modifikaci polymeru

4.1.1 MW downstream systém

Princip systému downstream je, že ke generování plazmy dochází mimo oblast uložení ovlivňovaného vzorku, a tudíž je tento systém velice výhodný pro modifikaci citlivých materiálů (zvláště tepelně citlivých materiálů). Vzorek je vložen do toku radikálů z plazmy a parametry výboje jsou nastaveny tak, aby nedocházelo k nadměrné rekombinaci radikálů během transportu z místa generování plazmy ke vzorku.

Tento systém (Obr. 11) se sestává z generátoru plazmy, recipientu a plynového hospodářství. Generátor plazmy je složen ze zdroje mikrovln od firmy RADAN s.r.o. a rezonátoru SLAN OV I 425 od firmy Plasma Consult.

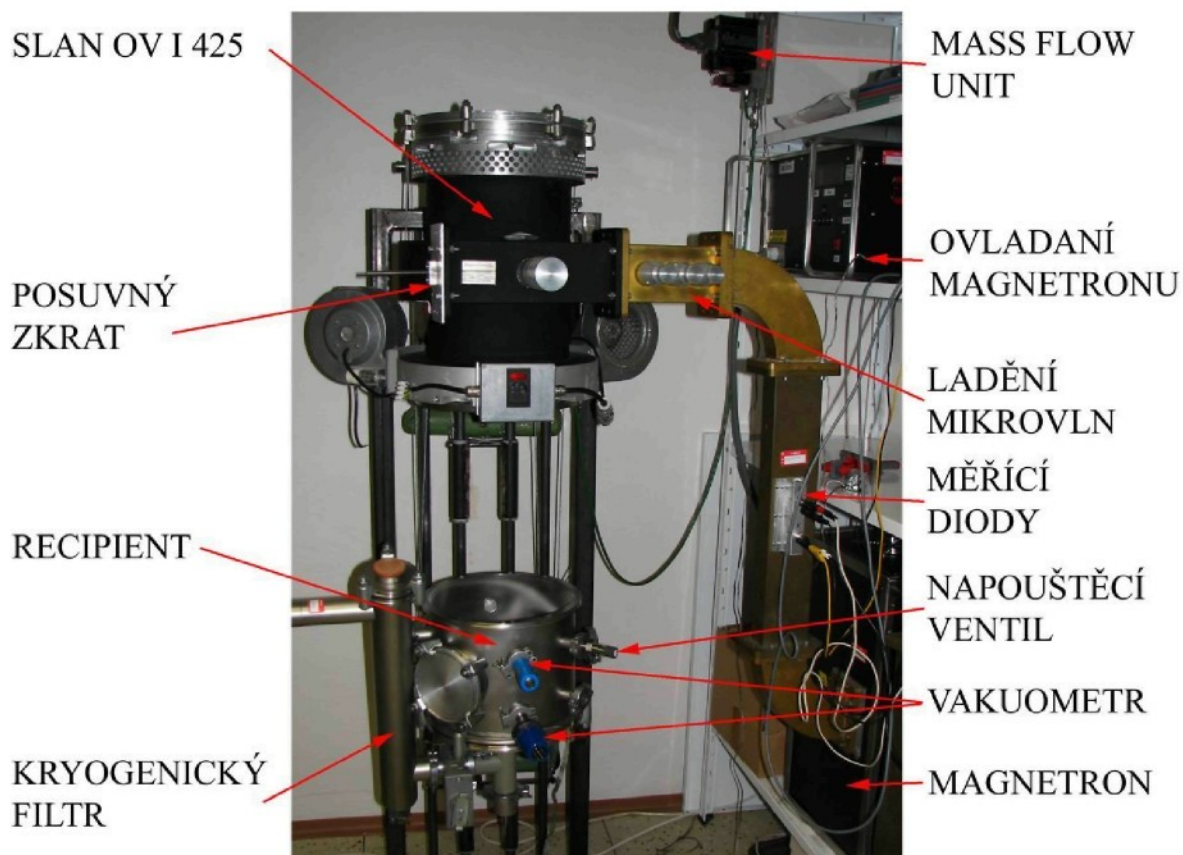


Obr. 11 Schematický náčrtek MW aparatury

Systém zdroje umožňuje regulaci výkonu magnetronu a obsahuje jednotku pro časovou regulaci procesu. Výkon lze regulovat od 0 do 2000W s krokem po 100W, čas lze regulovat od 0 do 99 minut 99 sekund s krokem po 1 sekundě. Frekvence magnetronu je 2,54GHz. Rezonátor obsahuje systém ladění přenosu mikrovlnného záření do aparatury za účelem maximálního využití přiváděného výkonu. Je složen z antény a posuvného zkratu. Principem je docílení maximální amplitudy mikrovln právě na anténě a toho se dosáhne

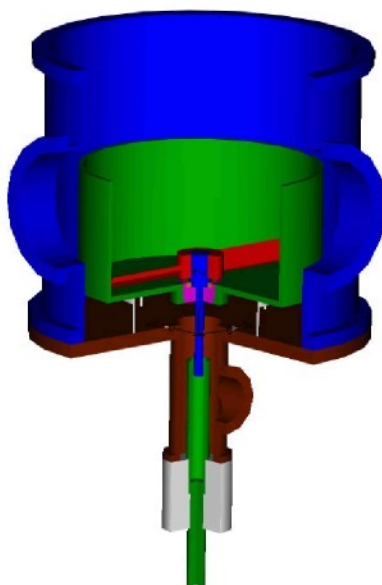
nastavením posuvného zkratu do vhodné pozice vůči anténě. K jemnějšímu doladění slouží tří kolíkový transformátor, který deformuje vlnění vzájemným postavením jednotlivých kolíků. Pro zjišťování hodnoty přenášeného výkonu slouží kombinace diod na vlnovodu měřící dopřední a odražený výkon.

Recipient je válcová nádoba z nerezové oceli opatřená dvěma přírubami DN 250 ISO-K na základně a množstvím menších přírub na obvodu pro připojení různých měřících zařízení jako jsou měřiče tlaku či snímače pro optickou spektrometrii. Celá MW aparatura je znázorněna na obr. 12.



Obr. 12 MW aparatura

Homogenitu při modifikaci zaručuje systém míchání složený z horizontální míchačky s dvoulistou vrtulí (Obr. 13), z přenosky kroutícího momentu umožňující plynule nastavitelnou vzdálenost od rezonátoru, vakuové přechodky a motorem. Tento systém umožňuje připojení libovolného systému pohonu bez nutnosti použití speciálních motorů do vakua. Je tudíž levnější. Otáčky během modifikace byly 15 min^{-1} .



Obr. 13 3D schéma míchacího zařízení

Aparatura pracuje při tlacích od 50 Pa do 400 Pa a výkonech do 350 W. Čas modifikace se pohybuje od 10 sec až do 120 minut.

Plynové hospodářství se skládá z vysokotlaké části a vakuové části. Hrubý přívod pracovních plynů je zajištěn přes regulační ventily na tlakových nádobách. Přesné dávkování zajišťuje hmotnostní průtokoměr (tzv. “mass flow unit”) od firmy MKS, který pracuje plně v automatickém režimu. Zařízení se skládá ze samotného automatického ventilu a řídicí jednotky, která pro každý plyn specifikovaný převodním indexem umožňuje dávkování v rozmezí 0 až 200 sccm (sccm – standardní kubický centimetr za minutu). Od tohoto ventilu je již vakuová část plynového hospodářství, která se skládá z uzavíracího ventilu na recipientu, kryogenického filtru (vymrazovačka), vlnovce, vakuových vývěv a hadice pro odvod vyčerpaného plynu mimo laboratoř. Aparatura je čerpána rotační a rootsovou vývěvou firmy Edwards. Vymrazovačka slouží ke kryogenickému lapání velmi malých částic a molekul plynů jako ochrana vývěv před těmito částicemi.

Sledované parametry modifikace jsou:

doba modifikace

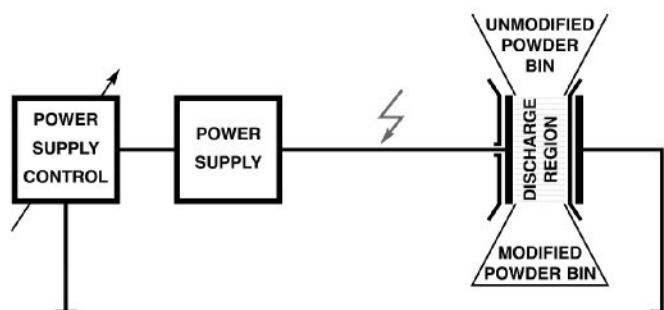
tlak pracovního plynu

vzdálenost vzorku od místa generování plazmy

MW výkon

4.1.2 DBD systém

Pro využití atmosférického filamentárního bariérového výboje pro modifikaci práškových materiálů byla navázána spolupráce s ČVUT, Fakultou elektrotechniky, Katedrou fyziky. Spolu s doc. RNDr. Janem Píchalem, CSc. byla vytvořena aparatura dle schématu na obr. 14. Systém se sestává ze skleněného kanálu a dvou elektrod podél kanálu oddělených navzájem sklem, které jsou napájeny pomocí regulačního a vysokonapěťového transformátoru. Kratší kanál má rozměry činného průřezu 9 x 30 mm a délku 100 mm, delší kanál má stejný činný průřez ale délku 242 mm. Elektrody u obou systémů jsou z mosazi. Hodnoty napětí na sekundárním okruhu jsou v rozmezí 10 až 22 kV. Přesné hodnoty vstupního napětí byly měřeny jak na primárním okruhu, tak i na sekundárním okruhu. Hodnoty proudu a výkonu na primárním a sekundárním okruhu byly měřeny jen u několika modifikací z důvodu poškození měřicí aparatury zkratem. Napětí na sekundárním okruhu bylo měřeno přes vysokonapěťovou sondu 1:1000. Různé doby modifikace jsou simulovány opakovaným průletem částic polymeru respektive opakovaným prosypáváním modifikovaného polymerního materiálu skrz aparaturu. Aparatura umožňuje plynulé nastavení sklonu od 0° do 90° vůči horizontu. Sklon kanálu ovlivňuje rychlost respektive dobu, kterou částice setrvává v kanálu. Celkový pohled na aparaturu včetně transformátoru a měřících zařízení je na obr. 15.



Obr. 14 Schematický náčrt DBD aparatury

Pro modifikaci byly zatím použity dva různé typy vysokonapěťového transformátoru za účelem studia vlivu použitého transformátoru na modifikační účinek.

Doba setrvání částice v kanálu byla odhadnuta (částečně změřena při vypnutém napětí) pod 1 sekundu. Výtěžnost systému byla změřena při použití nemodifikovaného prášku na 2,5 g/s.

Na obr. 16 jsou vyfoceny jednotlivé filamenty ve výboji.

Sledované parametry modifikace jsou:

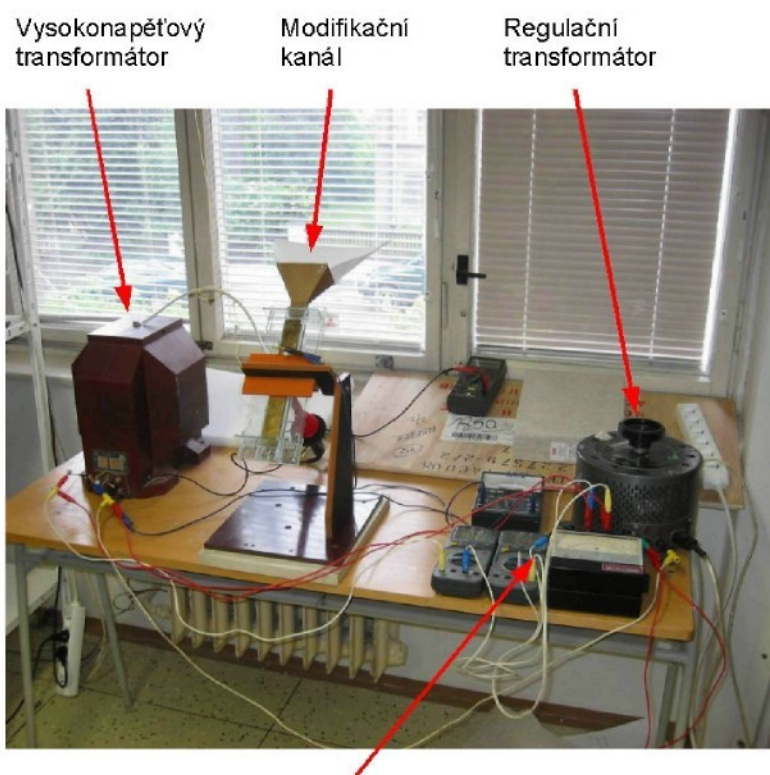
počet průletů

sklon kanálu vůči horizontu

napětí na nízkonapěťové – vysokonapěťové části

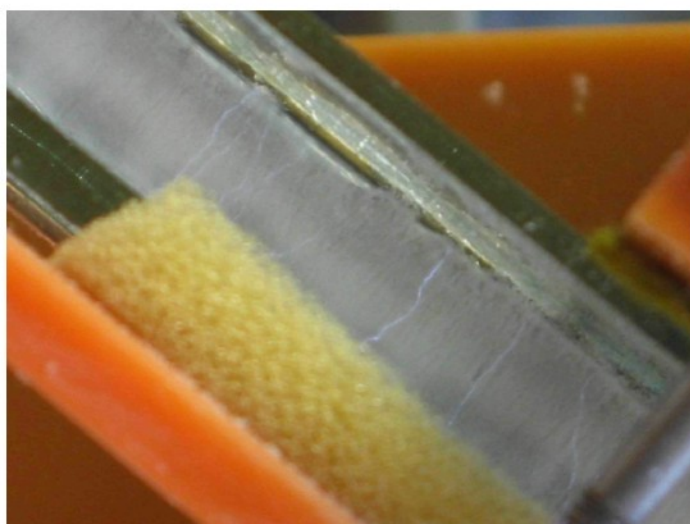
proud na nízkonapěťové – vysokonapěťové části

výkon.



Měřící aparatura

Obr. 15 Celkový pohled na měřící aparaturu



Obr. 16 Detail filamentárního výboje v DBD aparatuře. Jemné částičky mezi elektrodami jsou jednotlivá zrnka polymeru

4.2 Použité metody vyhodnocování

Pro testování modifikovaných i nemodifikovaných polymerů bylo v této práci použito těchto metod:

- Měření adheze
- Měření vztlácnosti – Washburnova metoda
- XPS
- FTIR
- Měření objemového indexu toku taveniny
- Měření viskozity

4.2.1 Měření adheze

Měření adheze bylo prováděno na přípravku, který byl navržen, vyroben a odzkoušen v diplomové práci autora [68]. Přípravek se sestává z ocelového substrátu (Obr. 18) o průměru 15 mm a výšce 20mm s vnitřním metrickým závitem pro upnutí do univerzálního trhačího stroje FP 100 – Lab Test II. Na tento substrát se nasazuje nosič, který slouží pro uchycení polymeru během měření adheze (Obr. 17). Vnitřní tvar nosiče byl navržen s ohledem na co nejmenší ovlivnění spojení polymer-substrát během chlazení polymeru vlivem smrštění. Vnější závit na nosiči slouží, stejně jako vnitřní závit, na substrátu pro upnutí do univerzálního trhačího stroje. Pro upnutí je použit upínací člen jako přechodový prvek (Obr. 19). Celá sestava přípravku je znázorněna na obr. 21.

Vnitřní část nosiče je z důvodu nepřilnavosti k polymeru při tavení separován ochranným povlakem z teflonu.



Obr. 17 Nosič



Obr. 18 Substrát



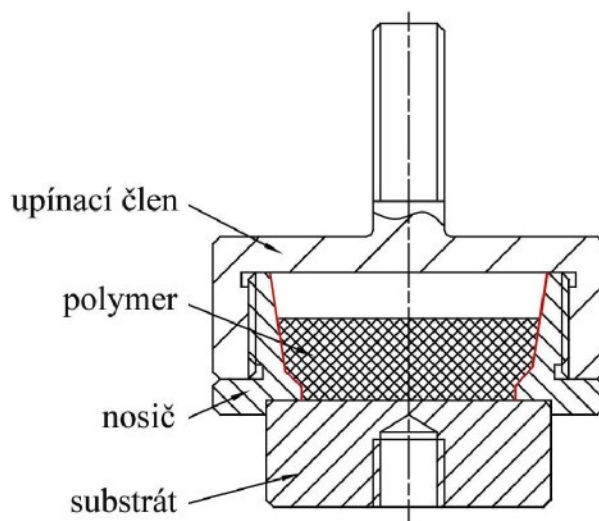
Obr. 19 Upínací člen



Obr. 20 Měřicí aparatura před zasypáním polymeru

Substrát byl před sestavením měřicí aparatury a zasypáním polymerem (Obr. 20) zbaven hrubých nečistot a oxidační vrstvy broušením na sérii brusných papírů, následně leštěn diamantovou pastou. Zbytky po broušení a leštění byly otřeny buničinou a opláchnuty technickým benzínem, dichlormethanem a technickým lihem a substrát byl osušen bezkontaktně proudem vzduchu. Nečistoty organického charakteru a prachové částice byly odstraněny v ultrazvukové leštičce v technickém lihu. Závěrečné osušení bylo provedeno opět bezkontaktně v proudu vzduchu.

Jedna šarže měření byla prováděna na 10 měřících přípravcích.



Obr. 21 Měřicí přípravek v řezu. Červené označení vyznačuje teflonovou separační vrstvu

Po očištění byly sestavené měřicí přípravky (Obr. 21) vloženy do předehřáté pece. Během jejich testování bylo zjištěno, že předehřáté vzorky mají menší chybu a přesnější výsledky než při použití studeného systému. Z těchto poznatků byl vyvinut postup, kdy sestavené přípravky jsou před zasypáním polymerem předehřáté, jak již bylo zmíněno. Z měření termočlánkem bylo zjištěno, že k dosažení předepsané teploty postačuje předehřátí po dobu 60 minut.

Předehřáté přípravky vyjmuté z pece byly během zasypávání polymerem umístěny na odporovém ohřívači pro udržení požadované teploty. Po zasypání byly vloženy zpět do pece. Doba potřebná pro kvalitní roztavení polymeru byla experimentálně stanovena na 10 minut. Za tuto dobu dojde k roztavení polymeru v celém objemu i k vytěsnění vzduchových bublin z taveniny. Tavenina je tak dokonale roztavená bez případných vad ovlivňujících spojení substrát-polymer.

4.2.1.1 Parametry tavení

- | | |
|----------------------------------|----------------|
| • Teplota tavení | 200°C ± 5°C |
| • Počáteční teplota pece | 200°C ± 5°C |
| • Doba předehřátí | 60 min ± 5 min |
| • Doba setrvání aparatury v peci | 10 min ± 1 min |
| • Doba ochlazení aparatury | > 60 min |



Obr. 22 Sestavení měřící aparatury před vložením do univerzálního trhačího stroje

Po vychladnutí byly měřící přípravky jedny po druhém našroubovány do upínacího členu (Obr. 22) a pomocí závitové tyče a dvojice speciálních matic uchyceny do univerzálního trhačího stroje FP 100 – Lab Test II. Univerzální trhačí stroj má maximální možnou měřitelnou zátěž 100kN a zaznamenává samočinně do paměti a následně graficky hodnoty nad 10 N. Přesnost měření je v desetinách N. Rychlost deformace byla 4mm/min pro všechna měření. Tato rychlost znamená posun hnaného z příčnicků vzhledem k měřicímu stacionárnímu příčnicku. Měřila se maximální síla potřebná pro odtržení nosiče s polymerem od substrátu. Hodnota síly je uváděna v N. Pro porovnání adheze měřených polymerů je možné naměřenou sílu přepočítat pro jednotlivé průměry substrátu na adhezní napětí. Plocha substrátu je pro tento systém 176,625 mm². Naměřené hodnoty síly a vypočtené hodnoty adhezního napětí pro jednotlivé polymery a velikosti substrátů byly zaneseny do tabulek a grafu v kapitole 5. Každý vzorek byl měřen 10 krát při použití různých přípravků o stejné velikosti a geometrii.

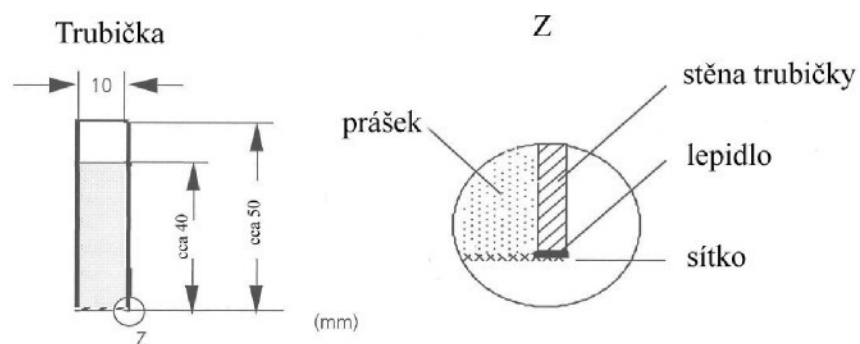
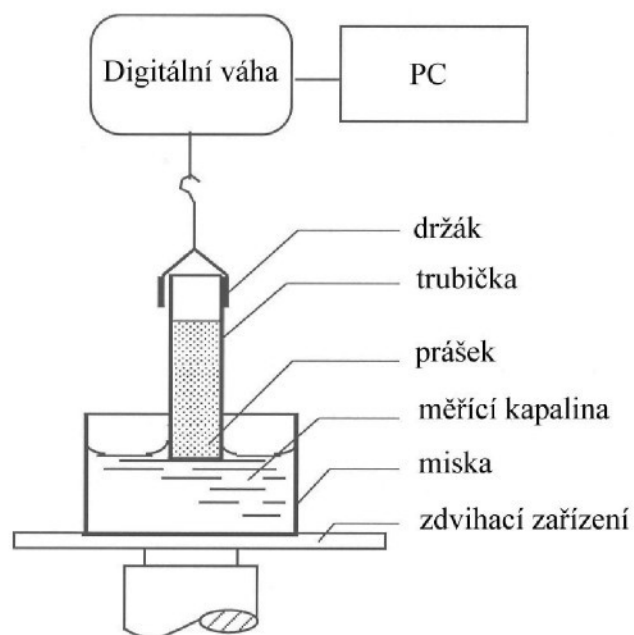
4.2.2 Měření vztlínivosti – Washburnova metoda

Další metodou využitou pro hodnocení jednotlivých druhů polymerů bylo měření povrchové energie Washburnovou metodou. Tato metoda je založena na kapilárním efektu, kdy hodnota vztlínivosti je měřena jako přírůstek měřící kapaliny vsáknuté do vzorku na čase.

Aparatura pro měření vztlínivosti (Obr. 23) se sestává ze skleněných trubiček o vnitřním průměru 10mm s jemným sítkem na jednom konci. Do těchto trubiček se nasype práškový polymer, který je z důvodu docílení nejlepších kapilárních podmínek zhutněn na

střásacím přístroji. Doba zhutnění je stanovena na 60 sekund s tolerovaným rozsahem 1 sekunda. Takto zhutněné vzorky byly pomocí speciální přechodky zavěšeny do měřicího přístroje, který umožňuje zaznamenávat nárůst hmotnosti v závislosti na čase. Přístroj se skládá z digitální tensometrické váhy HBM MVD 2555 s přesností na mikrogramy, vertikálně polohovatelného stolku s vyhříváním a řídicí jednotky (Obr. 24). Na začátku zkoušky je váha vynulována a trubička s polymerem je uvedena do kontaktu s měřicí kapalinou. Tato kapalina má přesně definovanou povrchovou energii pro určitou teplotu a během měření je udržovaná termoregulační jednotkou na této teplotě. Řídicí jednotka zaznamenává nárůst hmotnosti na čase. Tento nárůst je jednak znázorňován na displeji a jednak je přístroj také propojen s počítačem, na kterém je nainstalován komunikační software, který slouží k zaznamenání křivky nárůstu hmotnosti na čase a vypočtení hodnoty vztlakovosti v jednotkách g^2/s .

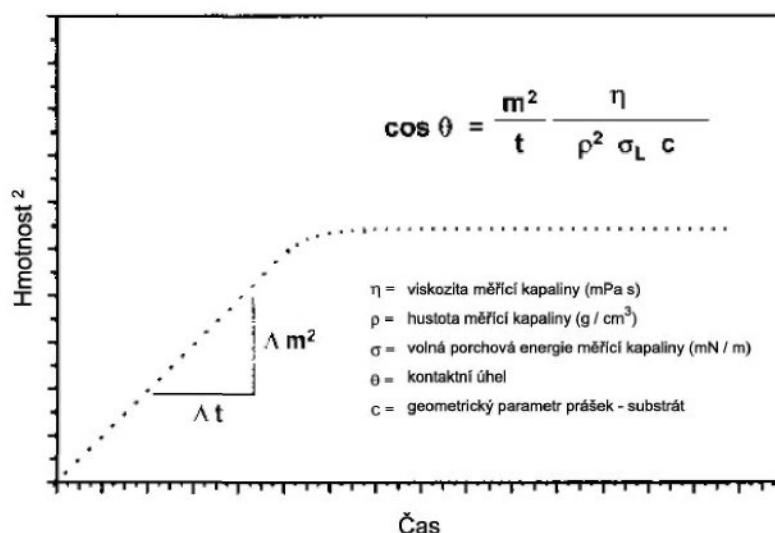
Vyhodnocení je následující. Pro každou měřicí kapalinu jsou v softwaru zaznamenány hodnoty hustoty [kg/m^3], volné povrchové energie [mN/m] a viskozity [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]. Po spuštění aplikace jsou tyto hodnoty vyvolány z paměti a měření je odstartováno. V tomto okamžiku řídicí jednotka vynuluje hodnotu hmotnosti měřenou na tensometrické váze a po cca 10 sekundách je zavěšená trubička uvedena do kontaktu s kapalinou. Program zaznamenává hmotnost od okamžiku vynulování po předem určený čas. V našem případě vždy 60 sekund. Po uplynutí této doby program zastaví záznam a požaduje určení rozsahu křivky od počátku nárůstu hmotnosti plus 30 sekund. Tato část křivky je zaznamenána trvale do textového souboru a je možné s ní kdykoliv dále pracovat. Z takto získané zaznamenané křivky se dále vybere ve vyhodnocovací části programu lineární část křivky pro rozpětí 5 až 15 sekund (Obr. 25), pro kterou software vypočte hodnotu vztlakovosti. Každý polymer byl měřen 4 nebo 5krát, přičemž směrodatná odchylka se pohybovala do 5%.



Obr. 23 Schematický náčrt Washburnovy metody



Obr. 24 Tenzometrická váha s vyhřívací jednotkou (vlevo), řídící jednotka (vpravo)



Obr. 25. Křivka závislosti vztlínivosti pro Washburnovu metodu

Hodnoty kontaktního úhlu pro porovnání s klasickou metodou měření povrchového napětí kapkovou metodou [69] lze vypočítat z rovnice:

$$\cos \Theta = \frac{m^2}{t} \frac{\eta}{\rho^2 \sigma_L c} \quad (\text{ROV. 3})$$

m - hmotnost [g]

t - čas [s]

η - viskozita měřící kapaliny [mPas]

ρ - hustota měřící kapaliny [g/cm³]

σ_L - volná povrchová energie měřící kapaliny [mN/m]

θ - kontaktní úhel mezi kapalinou a substrátem

c - faktor zahrnující geometrické vlivy prášku a nosiče, lze jej vypočíst takto :

$$c = \frac{1}{2} \pi^2 r_k^5 n_k^2 \quad (\text{ROV. 4})$$

r_k - poloměr kapiláry

n_k - počet kapilár

Pro námi provedené experimenty byl zvolena jako testovací kapalina benzylalkohol. Parametry charakterizující testovací kapalinu jsou uvedeny v tab. 3.

Tab. 3 Parametry benzylalkoholu pro měření vztlínivosti při teplotě 25°C ± 0,5°C

Hustota [kg/m ³]	Viskozita [mPas]	Volná povrchová energie [mN/m]
1,042	5,8	39

4.2.3 ESCA

Na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR v Praze bylo zjišťováno pomocí metody ESCA (chemické složení povrchu) - druh a způsob navázání chemických skupin na povrch materiálu. Měření zajišťoval RNDr. Zdeněk Bastl, CSc na zařízení ESCA 3 Mk II od firmy VG Scientific.

Principem měření je vyvolání emise fotoelektronů z vnitřních elektronových hladin atomů vlivem monochromatického rentgenového záření. Detekce emisních fotoelektronů probíhá záznamem jejich kinetické energie v podobě energetického spektra. Poloha, tvar a maxima peaků ve spektru udávají přímo druh chemické vazby. Tato metoda umožňuje detekci prvků v chemických sloučeninách, sledování chemických změn v tenkých povrchových vrstvách látek (kovy ≈ 2 nm, organické polymery ≈ 10 nm) a výzkum organických látek a polymerů se složitou molekulární strukturou [70].

4.2.4 FTIR

Na Katedře chemie Fakulty pedagogické Technické univerzity v Liberci bylo provedeno měření infračervenou spektroskopií pro zjištění druhů vazeb v polymeru. Měření prováděla Ing. Jana Müllerová na FTIR spektrometru NICOLET IMPACT 400.

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0.78 – 1000 μm , což odpovídá rozsahu vlnových čísel 12800 – 10 cm^{-1} . Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnové číslo, které je definováno jako převrácená hodnota vlnové délky, a tedy uvedená závislost energie na vlnovém číslu bude funkcí lineární. [71]

4.2.5 Objemový index toku, viskozita

Dále byl na materiálu měřen objemový index toku MVR a viskozita materiálu v tekutém stavu. Měření bylo provedeno Ing. Lubošem Běhálkem na Katedře strojírenské technologie, Oddělení tváření kovů a plastů, Laboratoř zkoušení plastů na plastometru CEAST S.p.A, r.v 2002, tryska $\varnothing$ 1,18 mm, délka trysky 8 mm, zkušební zatížení 49,05 N, dráha pístu 25,4 mm respektive 2,54 mm pro jeden krok měření. Počet měření pro jeden každý vzorek byl 10x.

4.3 Testovací polymer

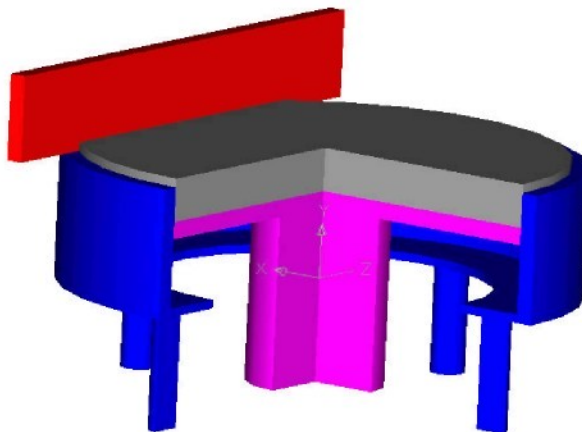
Pro srovnání modifikací v MW systému a v DBD systému byl použit polyethylen CB 9155. Tento polyethylen od firmy Borealis je určen primárně pro rotační natavování (rotomoulding). Jedná se HDPE se střední hustotou $0,930\text{kg/m}^3$

5 Výsledky a diskuse

5.1 MW modifikace

5.1.1 Penetrace radikálů do porézního materiálu

V rámci zjišťování vlivu modifikace na polymery bylo v první řadě nutné vyšetřit, do jaké míry mají radikály vzniklé z plazmy schopnost pronikat do porézního materiálu – difúze radikálů. Během modifikace je nutné zajistit homogenní ovlivnění materiálu v celém objemu a proto je nezbytné zajistit způsob míchání. Jak intenzivní toto míchání během modifikace má být lze přibližně určit, pokud víme, jak velký má vliv penetrace radikálů během procesu. Proto byla vytvořena jednoduchá metodika měření penetrace radikálů do práškového materiálu. Do skleněné nádoby s výsuvným dnem (Obr. 26) byl nasypán měřený polymer a posléze vložen do recipientu a zmodifikován. Po vyjmutí z recipientu bylo krokově vysunováno dno a odebírány jednotlivé vrstvy. Tyto vrstvy byly měřeny Washburnovou metodou a zjišťovalo se, do jaké hloubky se ještě projeví účinky modifikace, a tudíž k jakému zvýšení vztlínivosti došlo.



Obr. 26 3D schéma aparatury pro měření penetrace radikálů do porézního materiálu

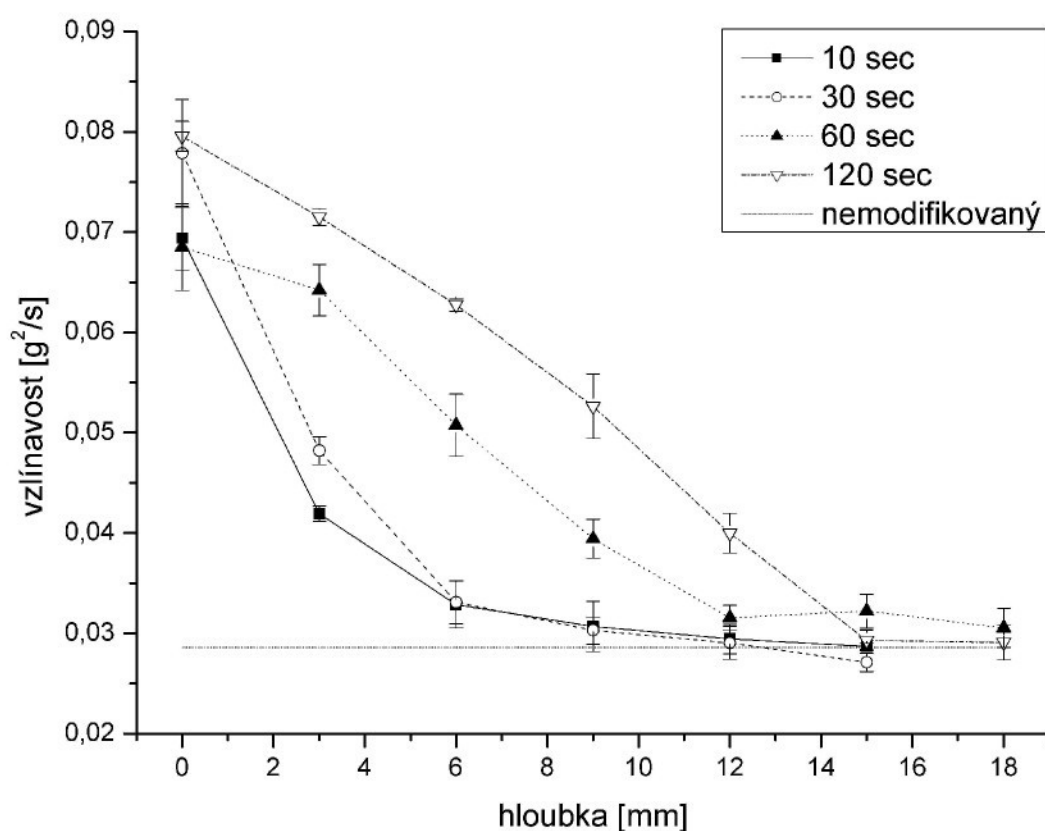
Tyto hodnoty byly graficky vyneseny jako závislost vztlínivosti na odebrané hloubce (Obr. 27 až 30). Měřit adhezi na těchto vzorcích (parametry modifikace jsou v tab. 4 a 5) nebylo možné, neboť jedna várka takto získaná byla velmi malá (řádově se jednalo do 10 gramů takto odebraného materiálu) a nepostačovala ani k jednomu měření adheze. Parametry modifikace byly zvoleny tak, aby se zjistil vliv tlaku a doby modifikace na penetraci. Tyto testy byly provedeny pro kyslík a vzduch jako pracovní média. Měřený polymer byl PE CB9155 firmy Borealis o střední velikosti zrna 250 μm .

Tab. 4 Parametry modifikace polymeru ve vzduchové plazmě pro měření penetrace

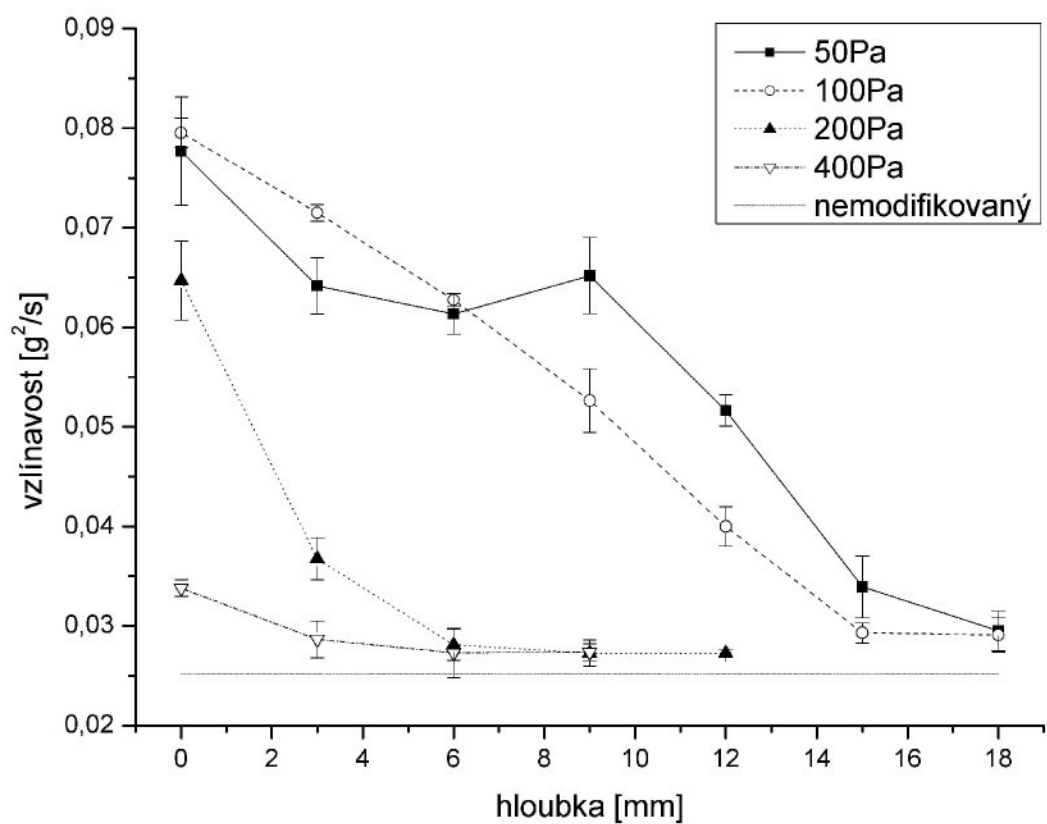
Šarže	Řada penetrace vzduch	Kapalina	Benzylalkohol
Plyn	Vzduch	Teplota [°C]	25
Tlak [Pa]	50 – 100 – 200 – 400	Typ polymeru	Šarže 2.
Průtok [sccm]	-	Typ zkoušky	RM 8343PL
Doba modifikace [min]	10 – 30 – 60 – 120	Typ plazmy	SLAN MW 2kW

Tab. 5 Parametry modifikace polymeru v kyslíkové plazmě pro měření penetrace

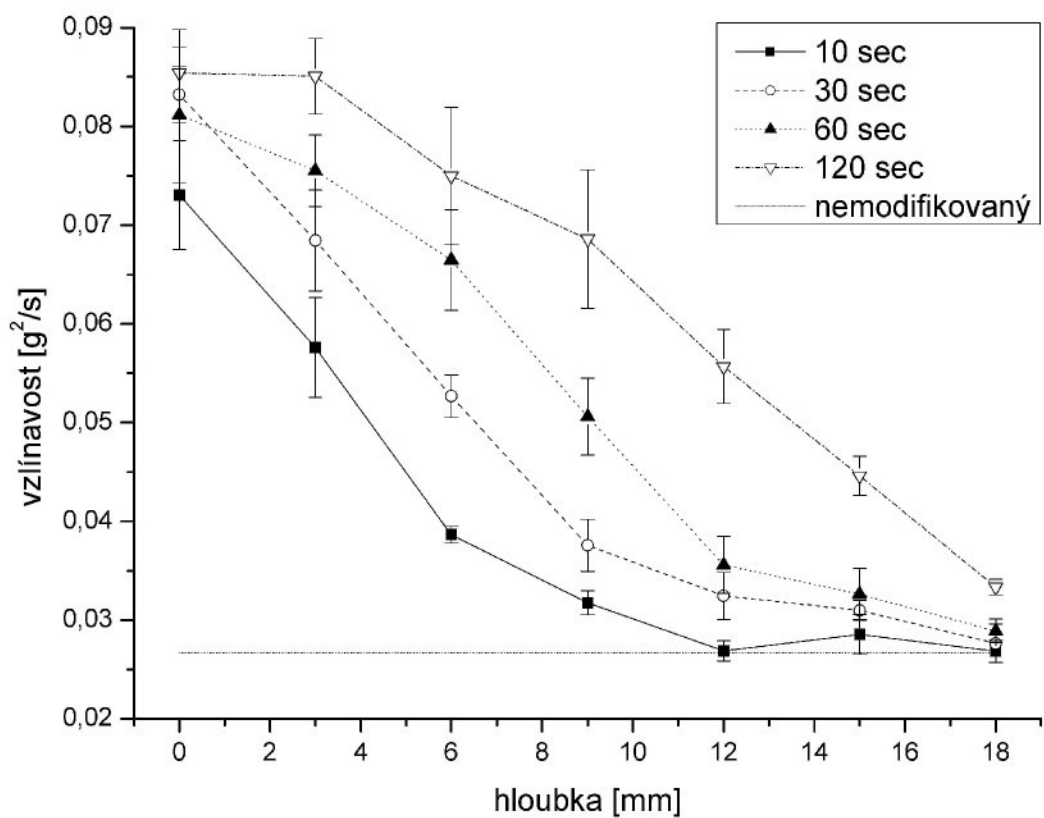
Šarže	Řada penetrace kyslík	Kapalina	Benzylalkohol
Plyn	Kyslík	Teplota [°C]	25
Tlak [Pa]	50 – 100 – 200 – 400	Typ polymeru	Šarže 2.
Průtok [sccm]	-	Typ zkoušky	RM 8343PL
Doba modifikace [min]	10 – 30 – 60 – 120	Typ plazmy	SLAN MW 2kW



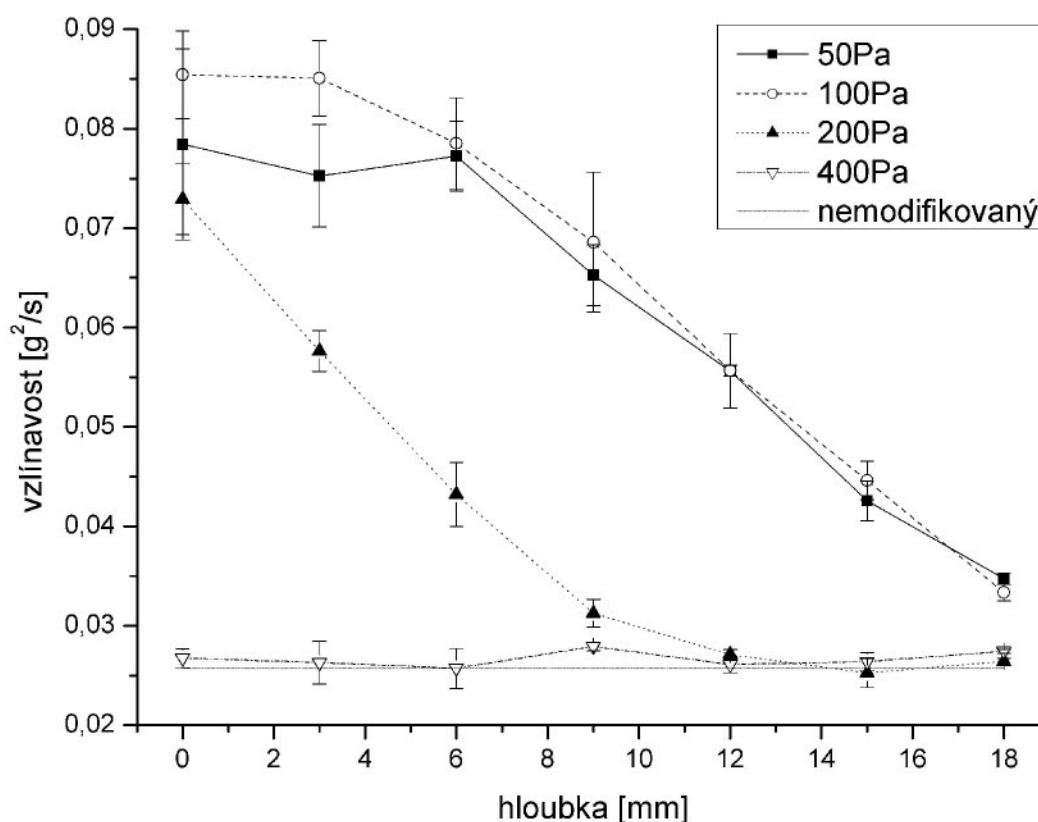
Obr. 27 Časová řada hodnot penetrace pro MW zdroj v kyslíku při 100 Pa



Obr. 28 Tlaková řada hodnot penetrace pro MW zdroj v kyslíku pro 120 sec



Obr. 29 Časová řada hodnot penetrace pro MW zdroj ve vzduchu při 100 Pa



Obr. 29 Tlaková řada hodnot penetrace pro MW zdroj ve vzduchu pro 120 sec

Z měření penetrace vyplývá, že při použití systému MW downstream nad 200 Pa (Obr. 28 a 30) dochází ke snížení modifikačního účinku až do naprostého inertního chování v případě hodnot tlaku kolem 400Pa. Tento jev může být způsoben dvěma faktory. Prvním faktorem je větší rekombinace během transportu z místa generování radikálů na polymer než je vytváření těchto radikálů v plazmě, a tudíž modifikační schopnost takto nastaveného výboje je minimální. Střední volná dráha v takto vysokých tlacích neumožňuje dostatečnou životnost radikálů. Je nutné tedy zkrátit vzdálenost mezi vzorkem a místem generování plazmy, nebo provádět modifikaci v rozmezí tlaků 50 až 100 Pa, kde životnost radikálů je výrazně vyšší, a proto se mohou ve větším množství podílet na modifikaci. Druhým faktorem je nestejný přenos energie do systému, tudíž nižší ionizační potenciál systému, a tím je menší produkce radikálů potřebných k modifikaci.

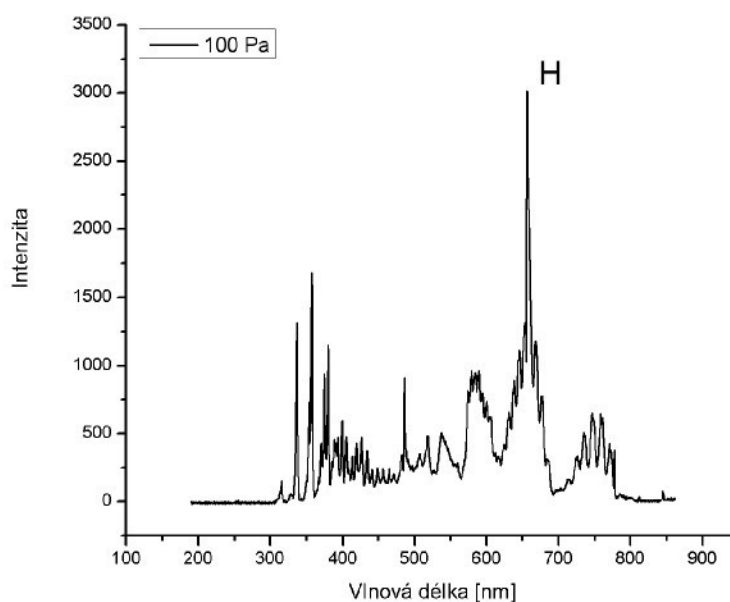
Z měření optických spekter během modifikace se ukazuje, že v kyslíkovém plazmatu se produkuje zejména atomární kyslík (Obr. 32). Mírná difference mezi jednotlivými daty je dána tím, že sběr dat je integrální a tudíž může docházet k mírně rozdílným velikostem hodnot intenzit. Poměrně intenzivní vodíková čára je pravděpodobně důsledkem vodních par, které jsou adsorbovány na povrchu aparatury a během procesu jsou desorbovány do modifikační atmosféry. To vysvětluje, proč je v nízkých tlacích tak

výrazná vodíková čára, zatímco ve vysokých tlacích jsou nepatrné. Na stěny komory se vejde stejné množství vodních par, a tak se více projeví v prostředí obsahující menší počet částic, jako je to u nízkých tlaků.

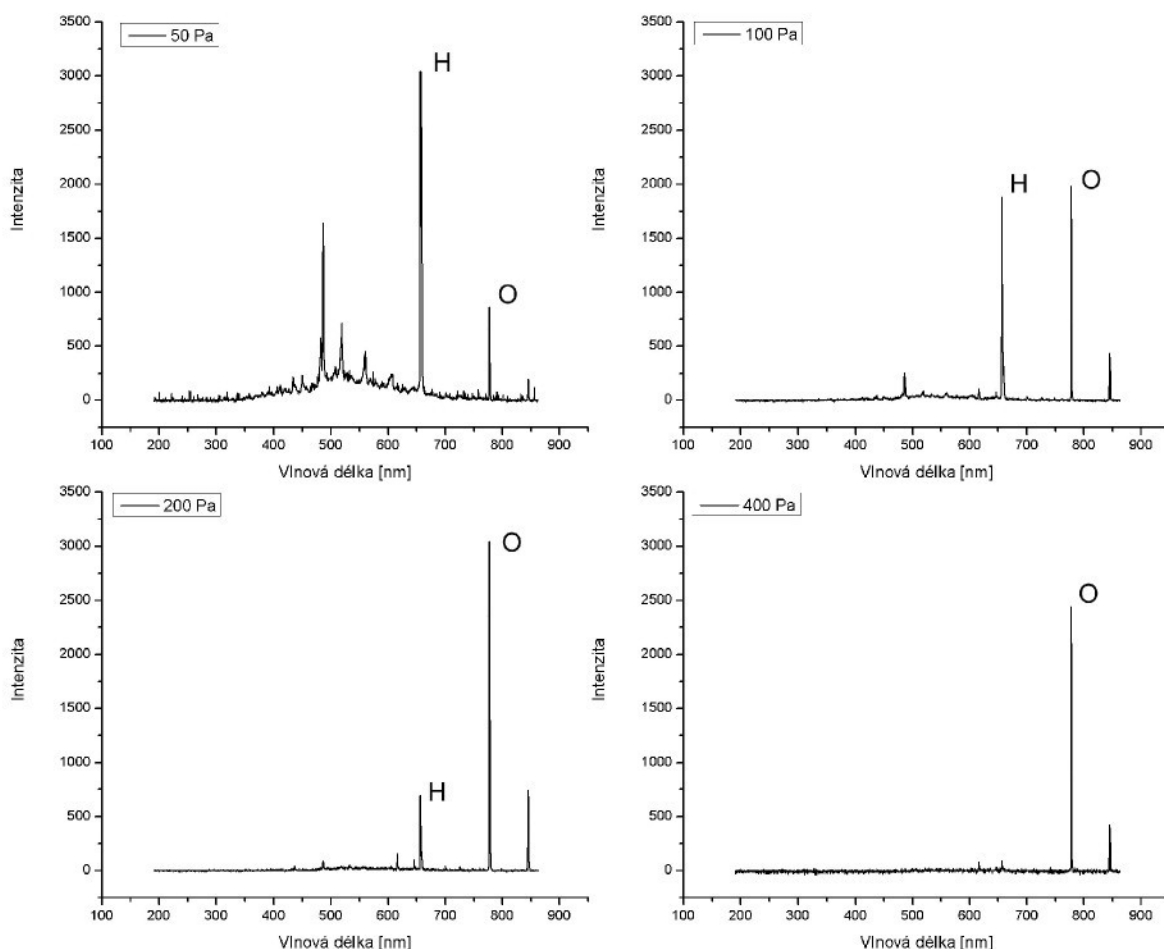
U vzduchové plazmy intenzita atomární kyslíkové čáry klesá a roste podíl molekulární složky spekter (Obr. 31). Stanovení o jaké čáry se jedná je nutné detailní analýza těchto spekter a taková složitá analýza přesahuje rozsah zde prezentované práce.

Lze tedy říci, že tlaky v rozmezí 50 – 200 Pa jsou nejvhodnější pro modifikaci v takovéto nebo velmi podobné aparatuře při použití podobných parametrů výboje. Během modifikace dochází v závislosti na čase vystavení působení radikálů k maximálnímu navázání chemických skupin na řetězec polymeru, který se ukazuje jako saturace v nejmenších hloubkách respektive v povrchových vrstvách. Například pro modifikaci 120 sekund při 100 Pa ve vzduchu (Obr. 29) je tato saturace cca 3 mm. Při použití kratších časů modifikace k této saturaci nedochází a křivka již od počátku klesá s různou strmostí v závislosti na době modifikace.

Schopnost penetrace aktivních částic do polymeru CB 9155 o zrnitosti 250 μm je výrazná. Ukazuje se, že modifikační účinek vzduchové plazmy je větší, což ukazuje měření jednotlivých vrstev pro kyslíkovou (Obr. 27) a vzduchovou plazmu (Obr. 29). K dvojnásobnému zvýšení vzlínavosti dochází ještě v hloubce kolem 12 mm pro 50 i 100 Pa ve vzduchové plazmě po modifikaci 120 sekund (Obr. 30).



Obr. 31 Optická spektra pro vzduchovou plazmu



Obr. 32 Optická spektra pro kyslíkovou plazmu

Při použití míchání, kde dojde k přeskupování hmoty ode dna na povrch a při působení penetrace radikálů, jak bylo výše popsáno, lze považovat modifikaci v celém objemu práškového či granulovaného polymeru za homogenní. I při krátkodobém výpadku míchání nebo při nedokonalém způsobu míchání je možné dosáhnout homogenní modifikace.

5.1.2 Testování vlivu substrátu na adhezi

Pro dosažení kvalitního spojení polymeru se substrátem je nutné zjistit nejvhodnější parametry vzniku takového spojení. Vliv má několik faktorů. První je bezesporu kvalita styčné plochy substrátu, kde je nutné docílit maximální čistoty povrchu. Dalším takovým faktorem je, zda byl polymer nanášen na studený nebo naopak přehřátý nosič. Při nanášení na nosič, který již dosáhl a určitou dobu setrval na teplotě tavení dojde k okamžitému natavení na styčné ploše, a tím pádem je i kratší čas tavení. Oba jevy byly testovány na polymeru modifikovaném v MW downstream reaktoru (parametry

modifikace jsou v tab. 6). Polymer byl označen jako Šarže 1. a byl taven v odporově ohřívané elektrické komorové peci RKZ 80-1302 9Kw / dtr 16 firmy LSKLO Desna umístěné v Mechanické zkušebně Katedry materiálu o vnitřní velikosti 0,5 m³. Tato pec má přesnou PIN regulaci odporového ohřevu bez vnitřní cirkulace vzduchu.

Tab. 6 Parametry modifikace polymeru pro testování stavu substrátu

Šarže	040715_01	Substrát	Ocel, Ø15mm, leštěný
Plyn	Kyslík	Teplota tavení [°C]	200
Tlak [Pa]	90	Doba v peci [min]	Dle testu
Průtok [sccm]	10	Doba chladnutí [min]	60 ± 5
Doba modifikace [min]	10	Rychlost deformace [mm/min]	4
Typ plazmy	SLAN MW 2kW	Typ polymeru	Šarže 1.

První sada substrátů byla po vyleštění styčné plochy opláchnutá lihem, otřená buničinou a opět opláchnutá lihem, aby se odstranily případné mechanické nečistoty. Poté byly substráty vloženy do ultrazvukové čističky a takto čištěné v lihu po dobu 5 minut. Nakonec byly vyjmuty a opláchnuté lihem. Před složením s nosičem byly substráty osušené bezkontaktně v proudu vzduchu. Takto očištěné substráty jsou dále vedeny jako Sada 1.

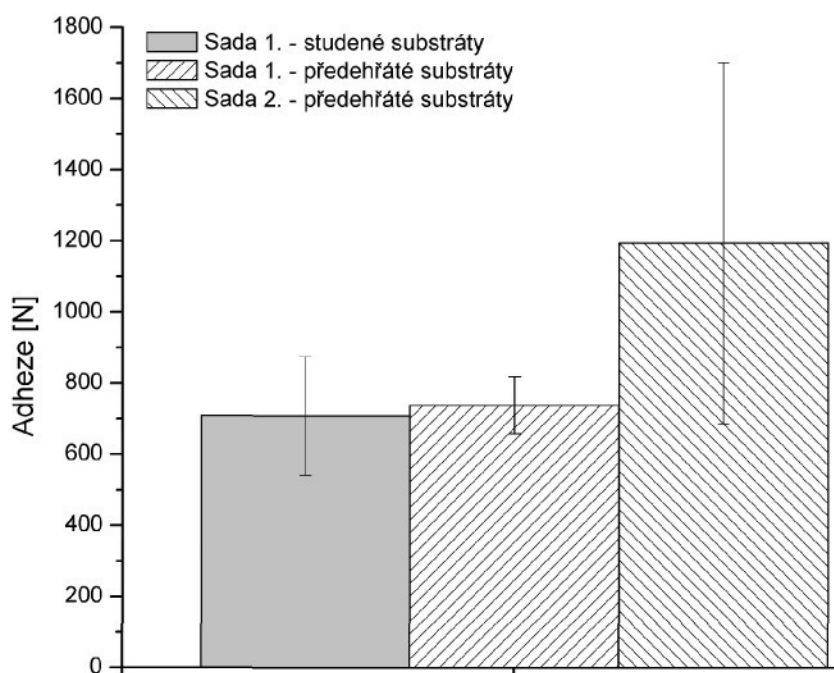
Druhá sada substrátů byla ošetřena stejně jako Sada 1. ale po osušení byla ještě navíc očištěna v dichlormethanu. Poté byla bezkontaktně osušena v proudu vzduchu. Takto čištěné substráty jsou dále vedeny jako Sada 2.

Nepředeřtáté nosiče byly zasypány za studena a vloženy na 20 minut do pece. Čas postačuje k roztavení polymeru. Předeřtáté nosiče byly ohřáté v peci po dobu 60 minut, vyjmuty najednou z pece na vařič, kde byly zasypány, a poté ihned vloženy najednou do pece na 10 minut. Tato doba také postačuje k dokonalému roztavení polymeru. Po roztavení byla u obou typů dodržena stejná doba chladnutí minimálně 60 minut. Za tuto dobu dojde k úplnému vychladnutí přípravku i polymeru na pokojovou teplotu.

Tab. 7 Hodnoty adheze testování stavu substrátu

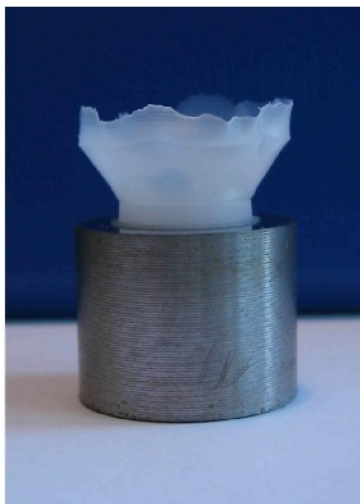
	Typ 1.					Typ 2.		
	Studené substráty					Přehřáté substráty		
Číslo sady	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
v1	922	855	531	648,5	669,9	776,8	773,2	762,5
v2	780	741	502	926,4	737,6	701,9	1079,6	1966,8
v3	719	748	570	808,8	605,7	762,5	709,6	1792
v4	1172	637	652	466,1	630,7	701,9	1026,2	2088
v5	726	691	545	726,9	687,7	915,7	737,6	1300,5
v6	744	709	698	491,7	516,6	616,4	1068,9	873
v7	1079		584	716,2	545,2	744,7	1101	766,1
v8	1215	694	688	584,3	648,5	808,8	751,8	2070
v9	769	577	713	990,5	694,8	666,3	1304,8	801,7
v10	1207	944	666	701,9	734	691,2	762,5	2155,7
v11	766	584	570	730,4	734			
v12	844	481	659	912,1	783,9			
v13	374	384	538	705,5	630,7			
v14	737	705	616	748,2	751,8			
Průměr	861,0	673,1	609,4	725,5	669,4	738,6	931,5	1457,6
Chyba	227,1	141,1	67,1	146,8	75,7	79,7	197,6	582,1
Chyba [%]	26,4	21,0	11,0	20,2	11,3	10,8	21,2	39,9

Hodnoty získané v tomto testu (Tab. 7) ukazují, že přehřáté substráty, u kterých došlo k natavení polymeru ihned po zasypání vykazují vyšší hodnotu adheze než substráty zasypávané za studena. Také se ukazuje, že dokonalejší očista před zasypáním (odstranění všech organických i anorganických nečistot) zvyšuje pevnost spojení (Obr. 33).



Obr. 33 Srovnání adheze pro různé způsoby čištění a tavení

Tato kombinace vedla u několika vzorků ke stavu, kdy pevnost spojení byla vyšší než vnitřní soudržnost materiálu, a došlo tudíž k vytržení polymeru z nosiče bez porušení spojení substrátu a polymeru (Obr. 34). V tabulce jsou tyto hodnoty vyznačeny šedou plochou.



Obr. 34 Vytržený vzorek z nosiče bez porušení vazby se substrátem

Pro další pokusy byl tedy použit způsob čištění v dvou složkách pro dokonalejší odstranění nečistot z povrchu. V průběhu práce byl technický benzín nahrazen dichlormethanem, neboť má lepší čistící účinek a dokonaleji odstraňuje organické nečistoty, aniž by sám zůstal na čištěném povrchu.

5.1.3 Srovnání vlivu pracovního plynu na modifikaci

Jedním z cílů práce bylo nalezení souvislosti adheze s povrchovými vlastnostmi polymeru. Takto získaná závislost adheze na povrchových vlastnostech by umožnila rychlejší zpětnou vazbu při výrobě respektive modifikaci polotovaru před samotnou výrobou. Forma polotovaru (granule, prášky, folie, atd.) je zahrnuta již v měření. Ideálním případem by byla lineární závislost, neboť by umožňovala přesné určení adheze z povrchových vlastností a naopak. Kvalita spojení polymeru se substrátem je v mnoha aplikacích důležitá, jak již bylo zmíněno. Samotné měření adheze přesně určí stupeň nárůstu hodnoty adheze pro ten daný polotovar ve výchozím stavu či po modifikování. Tato metoda je však velice časově i technologicky náročná. Dosáhnout stejného stupně očištění, a poté provést několikahodinové měření, je v podmínkách sériové výroby nemyslitelné. Naopak měření povrchových vlastností bývá obvykle rychlé a při dodržení jistých zásad i velmi přesné. Zde uváděná Washburnova metoda má standardní relativní chybu pod 5% a není neobvyklé dosáhnout chybu kolem 2%. Pro porézní materiály je

skoro nemožné používat metody založené na měření kontaktního úhlu testovací kapaliny na substrátu, i když se jedná o celkově jednoduchou a rychlou metodu na zjištění povrchových vlastností materiálu. U porézních materiálů (prášky či textilie) je nemožné přesně určit kontaktní úhel, neboť na rozdíl od kompaktních substrátů je kapalina deformována na hranicích jednotlivých zrn či vláken. Dále je problém s poměrně rychlým kapilárním vsáknutím do měřené látky. U modifikovaných látek je rychlost vsáknutí vyšší až neměřitelná. Tuto rychlost vsáknutí právě měří Washburnova metoda. Při využití rychlosti měření Washburnovou metodou, zhruba půl hodiny při zaškolené obsluze, je možné vcelku rychlá zpětná reakce ve výrobě respektive modifikaci polymeru.

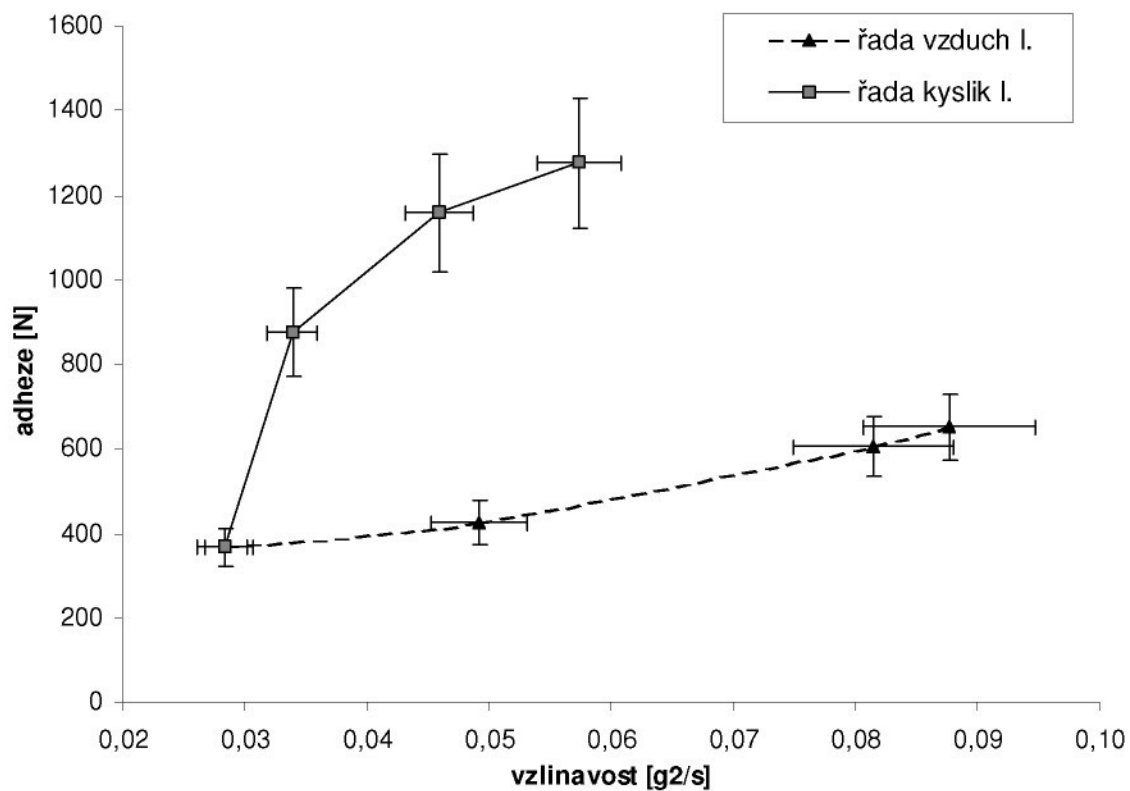
Pro zjištění závislosti adheze na vzlínivosti byla provedena modifikace ve vzduchu a v kyslíku (Tab. 8, 9), kde vzorky modifikované ve vzduchu byli označeny jako *Řada vzduch I.* a vzorky modifikované v kyslíku jako *Řada kyslík I.* Získané hodnoty byly vloženy do grafu (Obr. 35)

Tab. 8 Parametry časové modifikace polymeru ve vzduchové plazmě

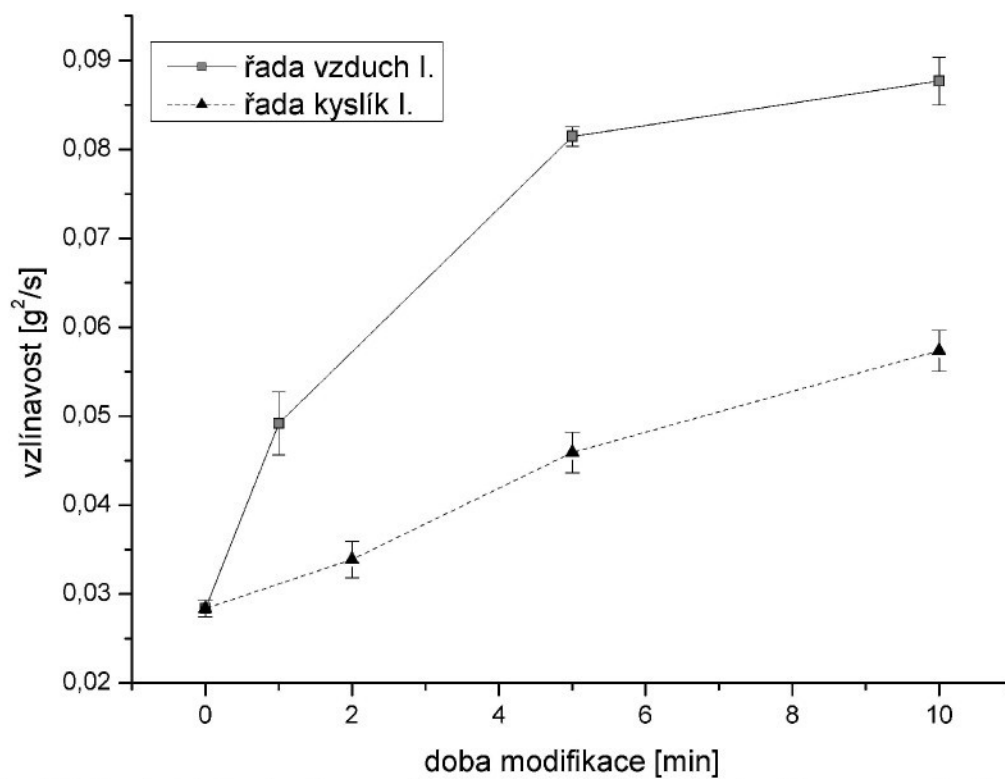
Šarže	Řada vzduch I.	Substrát	Ocel, Ø15mm, leštěný
Plyn	Vzduch	Teplota tavení [°C]	200
Tlak [Pa]	100	Doba v peci [min]	10
Průtok [sccm]	10	Doba chladnutí [min]	60 ± 5
Doba modifikace [min]	1 – 2 – 5 – 10	Rychlost deformace [mm/min]	4
Typ plazmy	SLAN MW 2kW	Typ polymeru	Šarže 2.

Tab. 9 Parametry časové modifikace polymeru ve kyslíkové plazmě

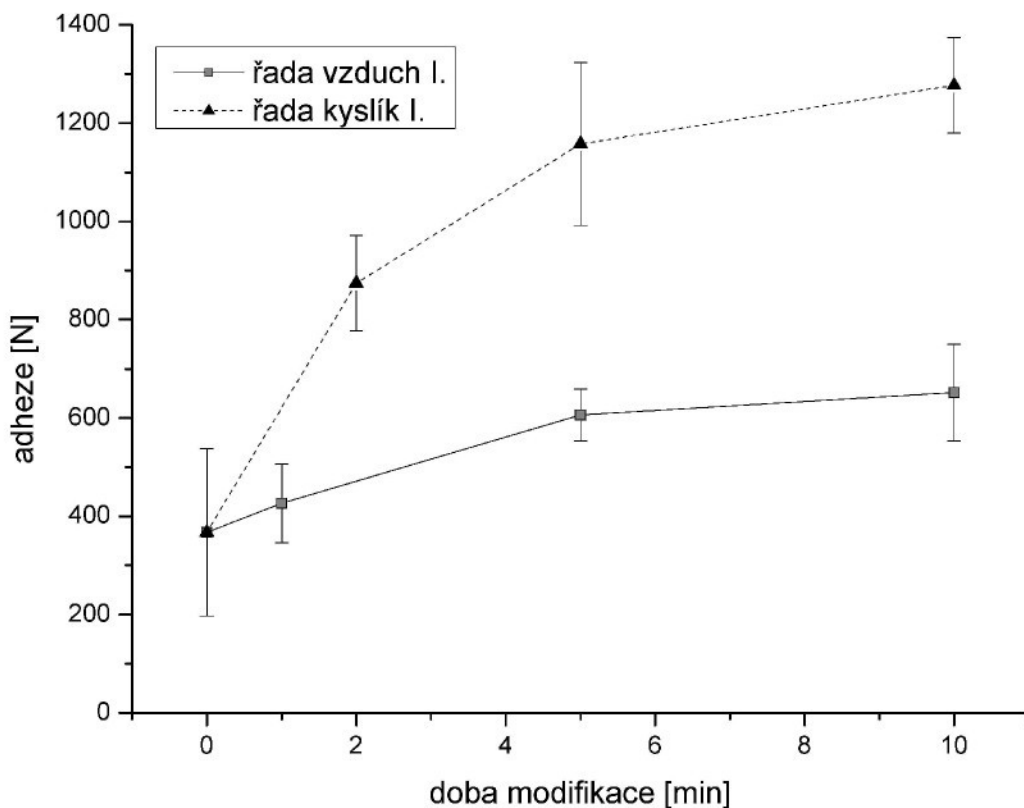
Šarže	Řada kyslík I.	Substrát	Ocel, Ø15mm, leštěný
Plyn	Kyslík	Teplota tavení [°C]	200
Tlak [Pa]	100	Doba v peci [min]	10
Průtok [sccm]	10	Doba chladnutí [min]	60 ± 5
Doba modifikace [min]	1 – 2 – 5 – 10	Rychlost deformace [mm/min]	4
Typ plazmy	SLAN MW 2kW	Typ polymeru	Šarže 2.



Obr. 35 Graf závislosti adheze na vzlínavosti pro kyslíkovou a vzduchovou plazmu



Obr. 36 Graf závislosti vzlínavosti na době modifikace pro kyslíkovou a vzduchovou plazmu



Obr. 37 Graf závislosti adheze na době modifikace pro kyslíkovou a vzduchovou plazmu

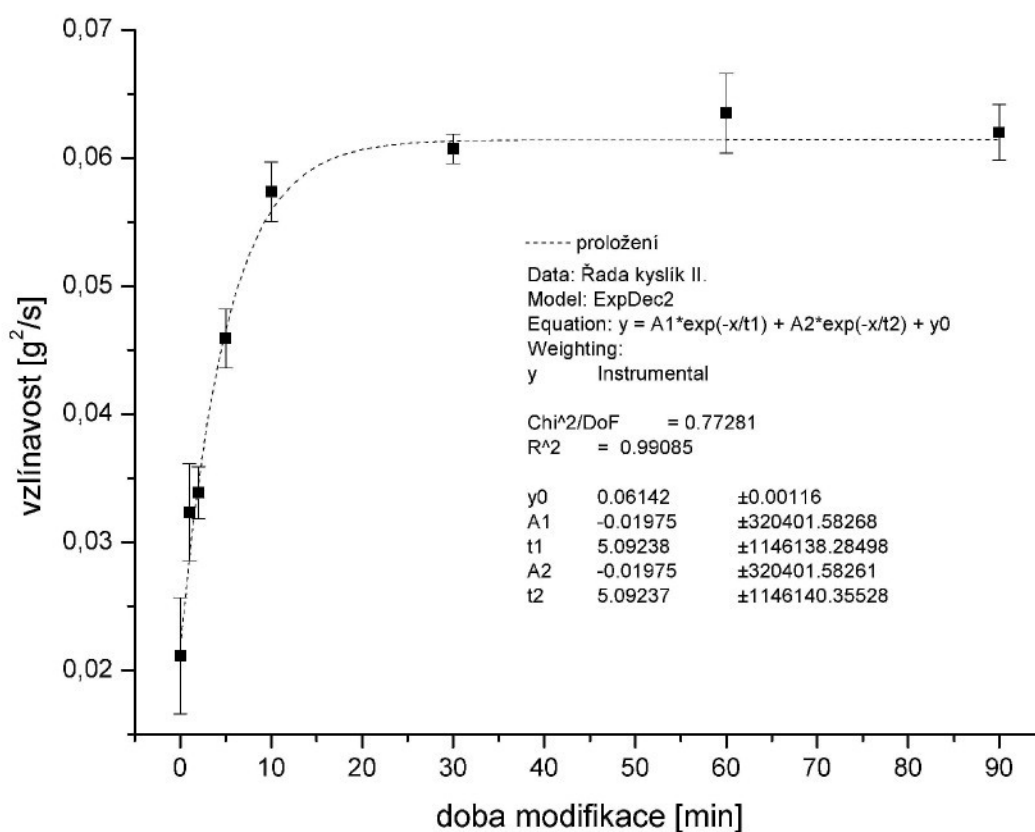
Z grafu závislosti adheze na vzlínavosti a z jednotlivých grafů závislostí vzlínavosti na době modifikace (Obr. 36) a adheze na době modifikace (Obr. 37) vyplývá, že modifikace v kyslíkové plazmě má větší účinek na adhezní závislost, zatímco vzduchová plazma má větší účinek na hodnoty vzlínavosti. Pro přepočtový vztah se tudíž musí vytvořit křivky pro daný polymer modifikovaný v daném pracovním médiu.

5.1.4 Testování vhodné doby modifikace

Otázkou je, jak dlouhá doba je potřeba, než dojde k saturaci hodnot vzlínavosti v závislosti na době modifikace. Z hodnot na Obr. 38 pro kyslíkovou plazmu (Tab. 10) je patrné, že k saturaci dochází mezi 10 a 30 minutou, přičemž nárůst hodnot mezi těmito dvěma časy není již tolik markantní. Lze tedy říci, že pro tento druh HDPE polymeru postačuje doba 10 minut k dosažení maximálního možného stupně modifikace.

Tab. 10 Parametry časové modifikace polymeru v kyslíkové plazmě pro měření dlouhodobé modifikace

Šarže	Řada kyslík II.	Kapalina	Benzylalkohol
Plyn	Kyslík	Teplota [°C]	25
Tlak [Pa]	100	Typ polymeru	Šarže 2.
Průtok [sccm]	10	Typ zkoušky	RM 8343PL
Doba modifikace [min]	1 – 2 – 5 – 10 – 30 – 60 – 90	Typ plazmy	SLAN MW 2kW



Obr. 38 Závislost vztlínivosti na době pro dlouhodobou modifikaci.

5.1.5 Stárnutí modifikace v MW plazmě

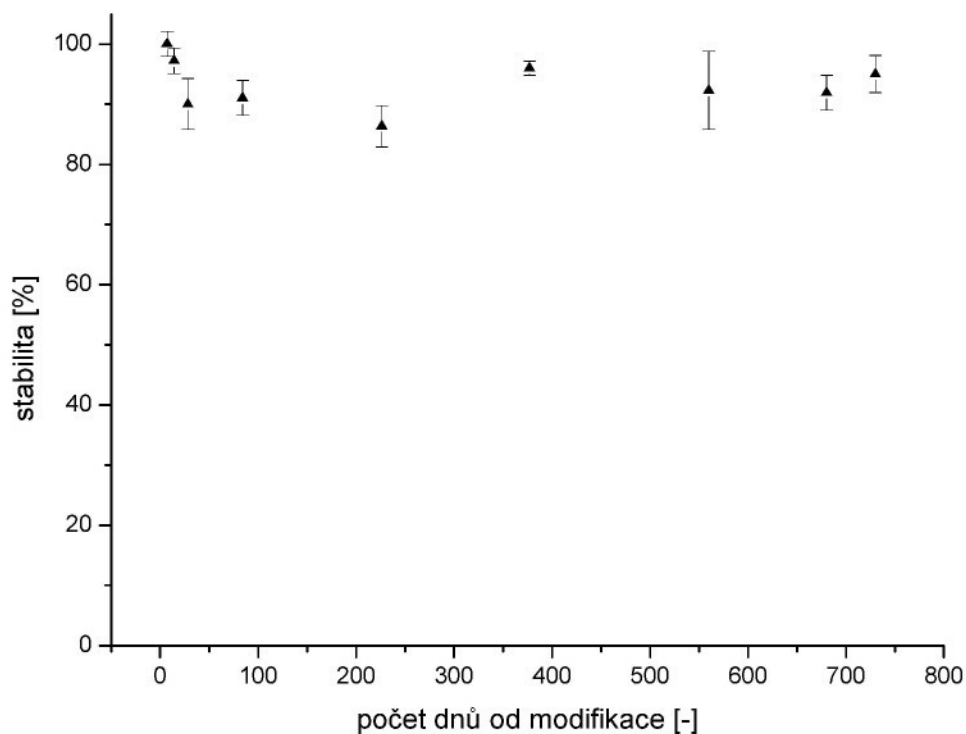
Pro jakékoliv průmyslové aplikace je vždy důležité, aby se získané vlastnosti co nejvíce udržovaly v závislosti na době od výroby. Tento jev lze nazvat stárnutí a lze ho určovat jako procentuální ztrátu vlastností v závislosti na době, která uběhla od okamžiku výroby. Tento jev lze měřit např. právě Washburnovou metodou, kdy hodnota vztlínivosti v den modifikace se určí jako 100% a měření v další dny bude určeno jako podíl hodnot v těchto dnech ku nultému dnu vyjádřené v %.

Z grafu na Obr. 39 je však patrné, že „ztráta“ takto získaných vlastností není v závislosti na čase tak velká. V průběhu několika dní po modifikaci dochází k snížení naměřených hodnot vzlínivosti k 90 %, ale tato hodnota je poté ustálená po dlouhou dobu. Šarže 040714_01 pro zvolenou postačující dobu modifikace 10 minut (Tab. 11) byla po modifikaci měřena v průběhu dvou let a vzlínivost se ustálila na hodnotě vyšší než 80 % z původní hodnoty vzlínivosti měřené v den modifikace. Pro srovnání je hodnota po dvou letech vyšší o 130% oproti nemodifikovanému PE. H. Yasuda [72] dokázal, že přítomnost radikálů při plazmové polymerizaci způsobuje vznik volných radikálů, které se zabudovávají do povrchu. Tyto radikály posléze reagují s vzdušným kyslíkem a přispívají ke vzniku kyslík obsahujících skupin. Podobný proces může být zodpovědný za částečné zvýšení hydrofility v prvních dnech po modifikaci, jak se stalo například u šarže 040714_01 (Obr. 39).

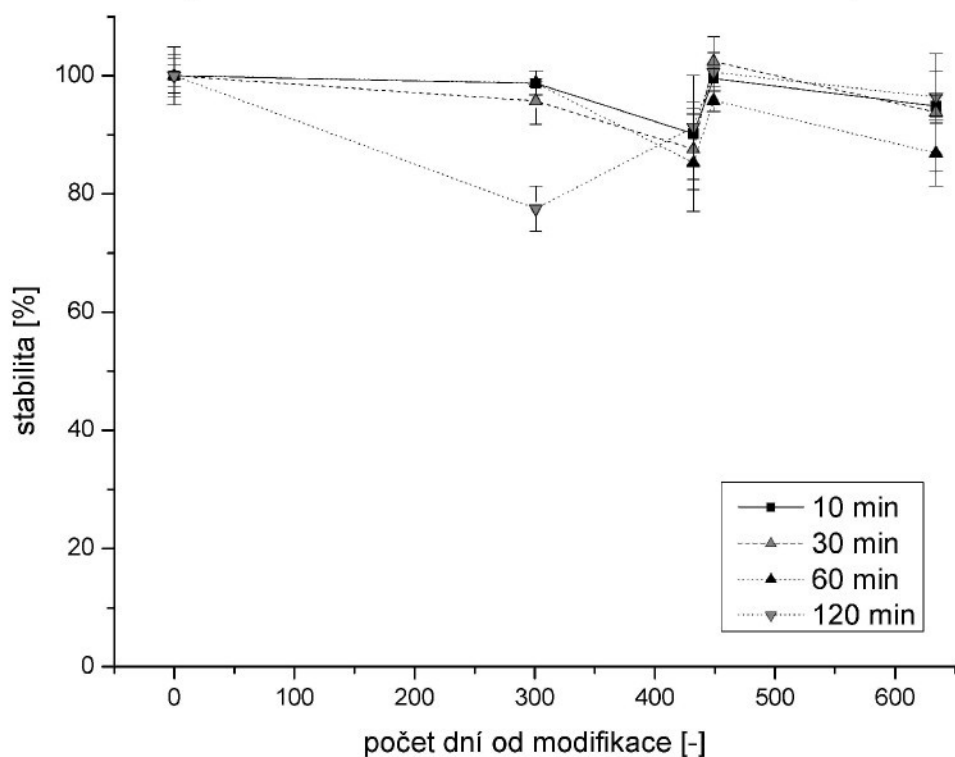
Tab. 11 Parametry modifikace pro měření stárnutí

Šarže	040714_1	Kapalina	Benzylalkohol
Plyn	Kyslík	Teplota [°C]	25
Tlak [Pa]	90	Typ polymeru	Šarže 2.
Průtok [sccm]	10	Typ zkoušky	RM 8343PL
Doba modifikace [min]	10	Typ plazmy	SLAN MW 2kW

Stejně hodnoty lze vypožorovat i pro delší doby modifikace (Tab. 10, Obr. 40) přičemž, jak již bylo zmíněno, má zvyšování doby modifikace jen minimální vliv na hodnoty vzlínivosti.



Obr. 39 Graf stárnutí šarže 040714_1 v závislosti ode dne modifikace



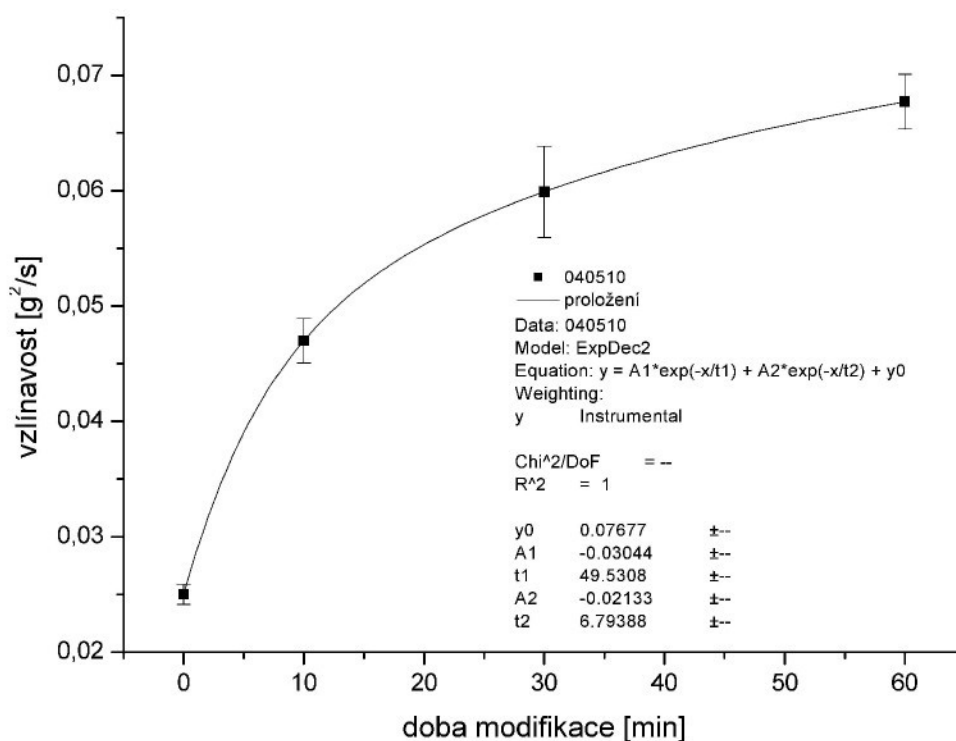
Obr. 40 Závislost stability modifikace v kyslíkové plazmě na době modifikace, šarže dle Tab. 10.

Podobnou stabilitu lze vypočítat i u plazmy v pracovním plynu jiném než je kyslík. Hodnoty pro kyslíko-dusíkovou plazmu (Tab. 12, Obr. 41, 42) ukazují vliv doby

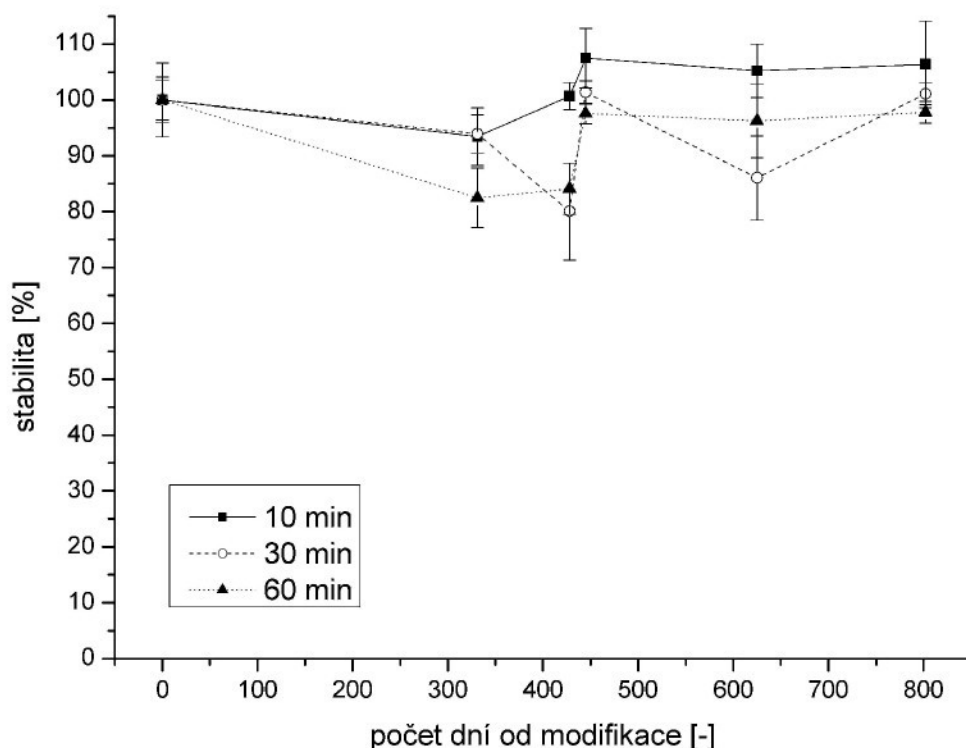
stárnutí pro časovou řadu modifikace v kyslíko-dusíkové plazmě pro 10 minut, 30 minut a 60 minut. Stabilita se také pohybuje nad 80 %, kdy k poklesu na tuto hodnotu došlo krátce po modifikaci a po následující dobu si modifikovaný PE udržuje získané povrchové vlastnosti.

Tab. 12 Parametry modifikace pro měření stárnutí

Šarže	040510	Kapalina	Benzylalkohol
Plyn	Kyslík + Dusík	Teplota [°C]	25
Tlak [Pa]	100	Typ polymeru	Šarže 1.
Průtok [sccm]	7.5 O ² + 2.5 N ²	Typ zkoušky	RM 8343PL
Doba modifikace [min]	10 – 30 – 60	Typ plazmy	SLAN MW 2kW



Obr. 41 Graf závislosti modifikace v kyslíko – dusíkové plazmě na době modifikace, šarže 040510



Obr. 42 Graf závislosti stability modifikace v kyslíko – dusíkové plazmě na době modifikace, šarže 040510

5.1.6 Měření ESCA

Měření adheze i vztlínivosti ukazuje, že na povrchu během modifikace došlo ke změně vedoucí ke zvýšení těchto dvou povrchových vlastností. Toto se ověřovalo metodou ESCA, kdy se zkoumala závislost doby modifikace na populacích funkčních skupin (Obr. 43, 45, 46). V tabulce Tab. 13 je vidět, jak roste podíl OH vazeb na úkor CH_x vazeb v časové řadě polymeru modifikovaného ve vzduchu (parametry polymeru jsou v Tab. 2). Během modifikace dochází k porušení původní C – H vazby a k navázání polymerních skupin typu C – OH nebo N – C = O. Pro nejdelší dobu modifikace se vyskytuje rovněž chemicky navázaný N. (Obr. 45).

Z grafů měření populace funkčních skupin (Obr. 45, 46) je vidět, že polyethylen modifikovaný ve vzduchu má větší množství navázaných OH skupiny než polyethylen modifikovaný v kyslíku. Takto lze vysvětlit, proč polyethylen modifikovaný ve vzduchu má větší smáčivost. Potvrzuje se tedy fakt, že navázání – OH skupiny je jeden z faktorů, kteří ovlivňují smáčivost polyethylenu.

Pro porovnání vlivu navázání kyslík obsahujících skupin na smáčivost a případně i na adhezi bylo provedeno měření ESCA i u komerčně používaných chemicky modifikovaných polymerů Flamulit HTC 144 od firmy DuPont a Microthene MR SP010 od firmy Equistar Chemicals, Lt. Z hodnot zanesených v grafech (Obr. 44, 45, 46) se

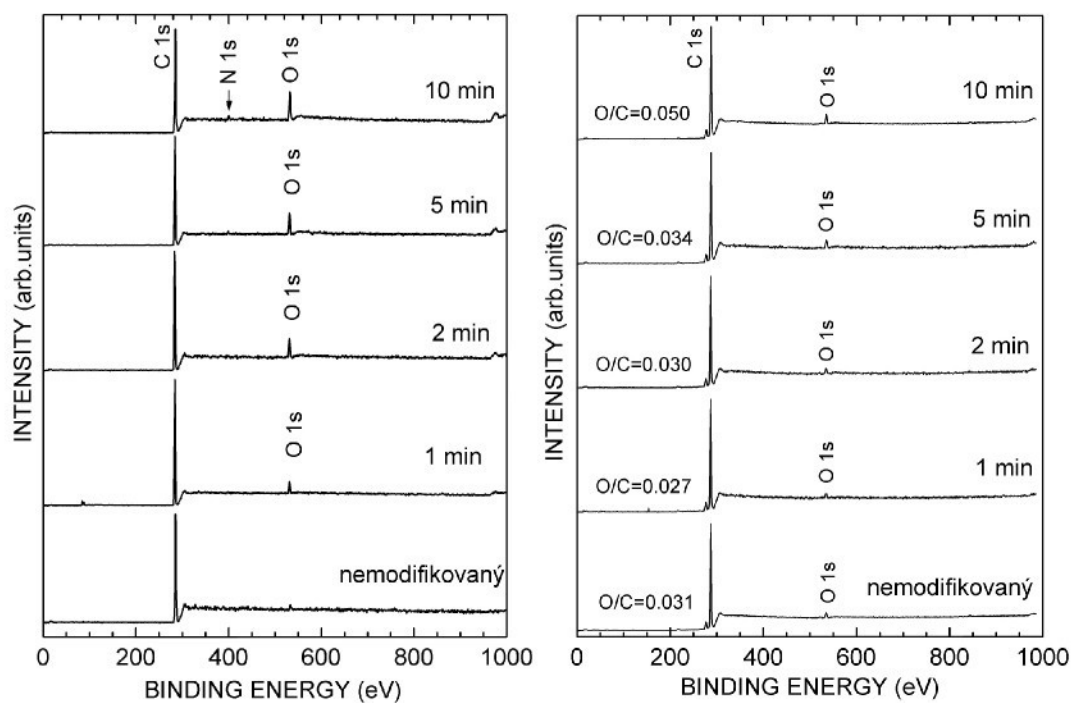
ukazuje, že podíl - OH vazeb v řetězci je u obou sledovaných polymerů nízký stejně jako podíl dvojných kyslíkových vazeb u Flamulitu. Podíl dvojných kyslíkových vazeb u Microthene odpovídá zhruba 7 minutové modifikaci. Z takto získaných hodnot tudíž vyplývá, že výsledné vlastnosti jsou dány vlivem jiných mechanismů než navázáním těchto druhů vazeb do řetězce

Tab. 13 Identifikace povrchových funkčních skupin na základě změřených spekter

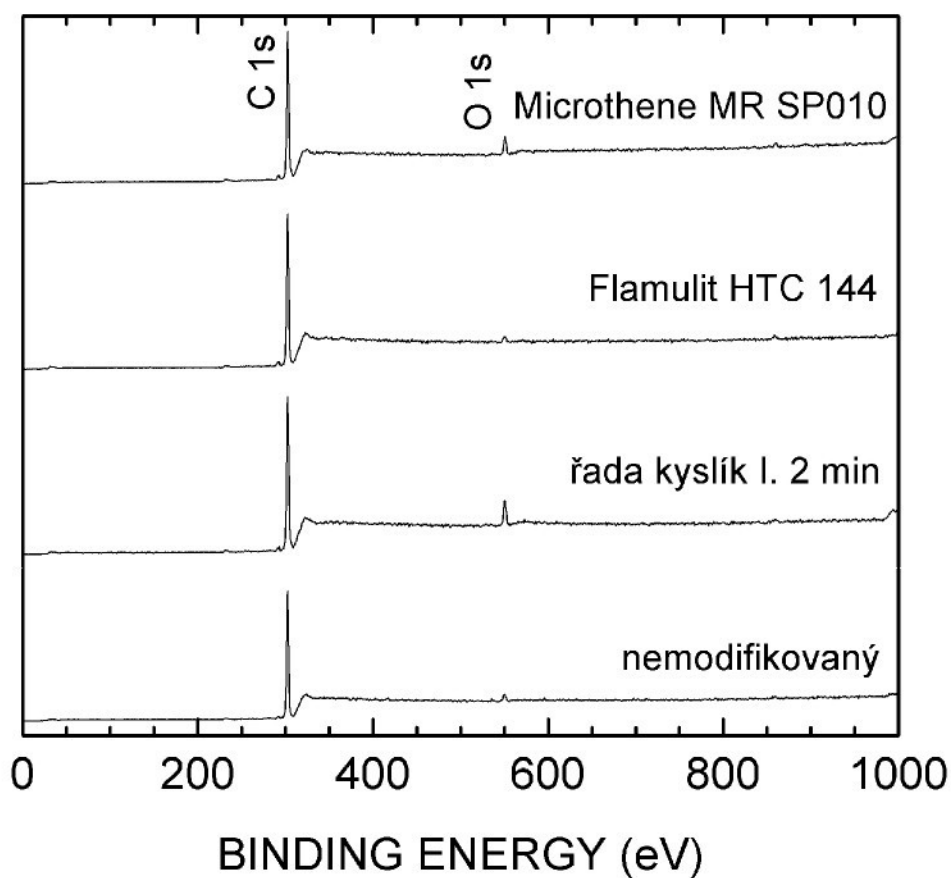
Doba modifikace [min]	Prvek	C			O		N
		C-O	C=O	C=O	C-O	N-C=O	
		CH _x	C-OH	N-C=O	N-C=O		C-OH
MW modifikace ve vzduchu, tlak 100Pa							
Nemodifikovaný		0.98	0.009	0.009	0.009	0.008	0
1		0.96	0.037	0.007	0.007	0.037	0
2		0.93	0.051	0.016	0.016	0.052	0
5		0.91	0.063	0.026	0.027	0.064	0
10		0.92	0.073	0.038	0.039	0.073	0.027
MW modifikace v kyslíku, tlak 100Pa							
Nemodifikovaný		0.98	0.012	0.010	0.010	0.012	0
1		0.973	0.022	0.005	0.005	0.022	0
2		0.969	0.025	0.005	0.005	0.025	0
5		0.967	0.028	0.006	0.006	0.028	0
10		0.950	0.044	0.006	0.006	0.044	0
Chemicky modifikované							
Flamulit HTC 144		0.98	0.015	0.004	0.004	0.015	0
Microthene MR SP020		0.95	0.012	0.030	0.029	0.013	0

Tab. 14 Povrchová stechiometrie vzorků vypočtená za předpokladu homogenního vzorku

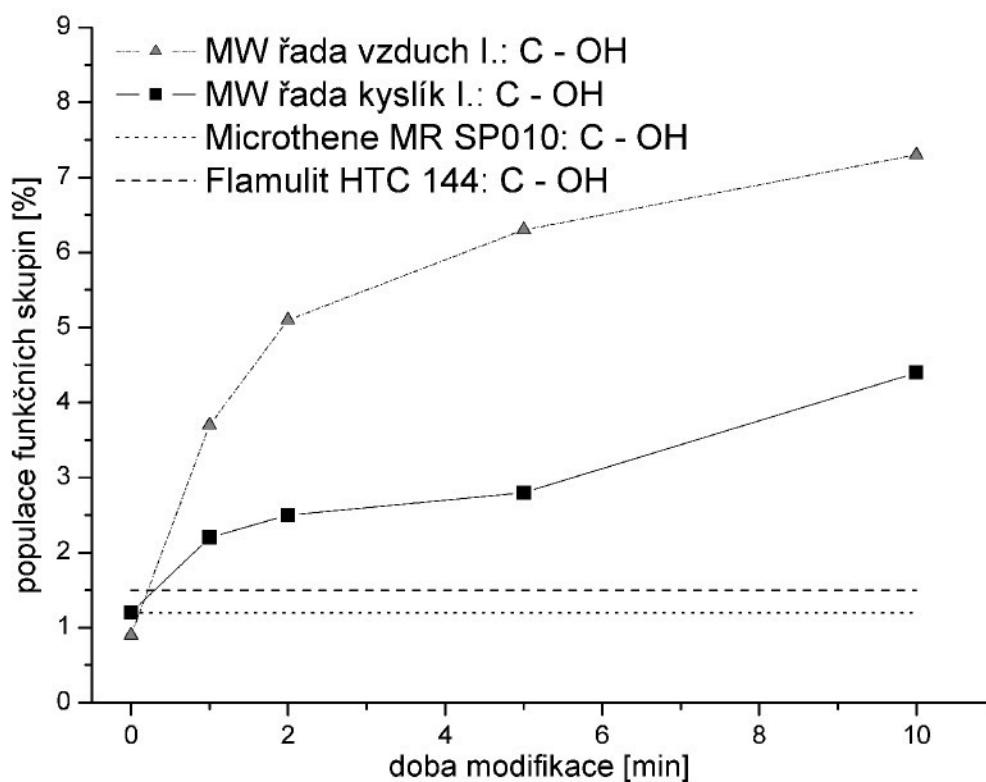
Doba modifikace [min]	Stechiometrie
MW modifikace ve vzduchu, tlak 100Pa	
Nemodifikovaný	C _{1.00} O _{0.017}
1	C _{1.00} O _{0.044}
2	C _{1.00} O _{0.068}
5	C _{1.00} O _{0.091}
10	C _{1.00} O _{0.11} N _{0.027}
MW modifikace v kyslíku, tlak 100Pa	
Nemodifikovaný	C _{1.00} O _{0.022}
1	C _{1.00} O _{0.027}
2	C _{1.00} O _{0.030}
5	C _{1.00} O _{0.034}
10	C _{1.00} O _{0.050}
Chemicky modifikované	
Flamulit HTC 144	C _{1.00} O _{0.019}
Microthene MR SP020	C _{1.00} O _{0.042}



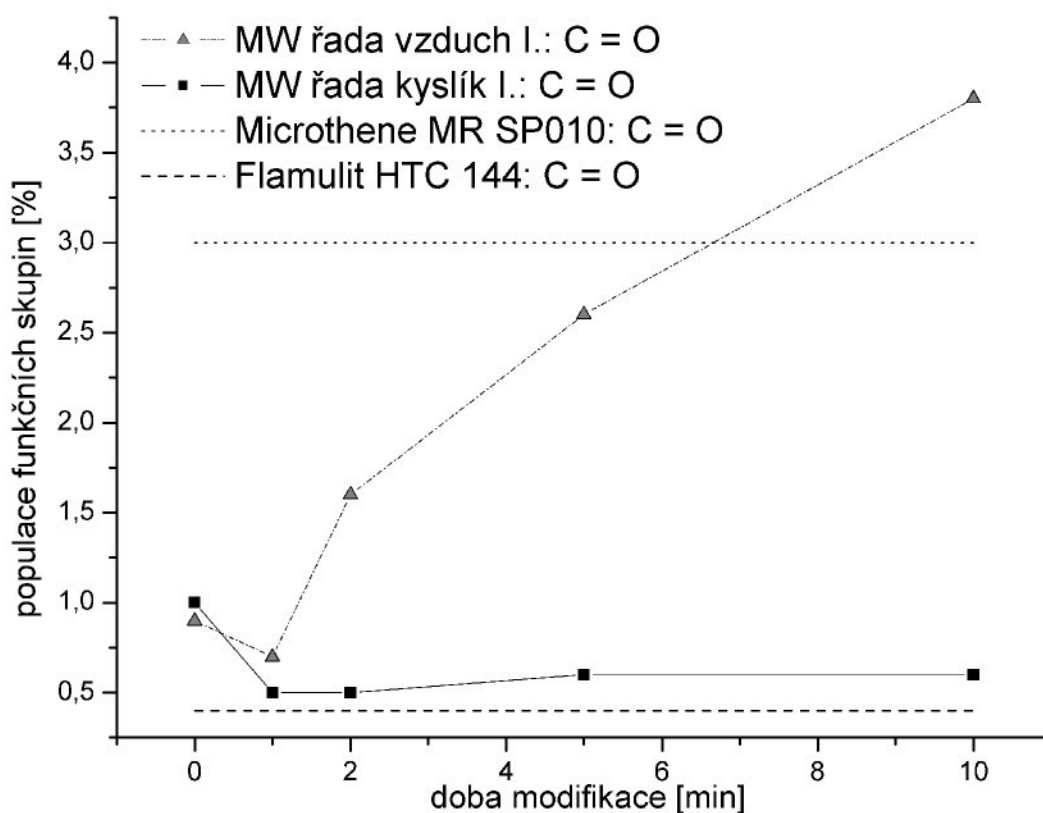
Obr. 43 Výsledky ESCA pro MW modifikaci ve vzduchu při 100Pa – šarže dle Tab. 2 (vlevo) a pro MW modifikaci v kyslíku pro 100Pa – šarže dle Tab. 3 (vpravo)



Obr. 44 Výsledky ESCA pro srovnání s chemicky modifikovanými polyethyleny



Obr. 45 Závislost populace funkčních skupin C-OH měřené metodou ESCA na době modifikace, vztaženo k celkové atomární koncentraci uhlíku $c_C = 100\%$



Obr. 46 Závislost populace funkčních skupin C=O měřené metodou ESCA na době modifikace, vztaženo k celkové atomární koncentraci uhlíku $c_C = 100\%$

5.1.7 Reologické vlastnosti modifikovaného polymeru

Z hlediska technologického zpracování je nutné dále vědět, jaký vliv má plazmová modifikace na reologické vlastnosti polymerů (Tab. 15). Pro tyto testy bylo zvoleno měření objemového indexu toku taveniny MVR a měření viskozity v závislosti na teplotě tavení. Tato data jsou důležitá při zpracování převládajícími technologiemi vstřikování a tváření polymerů. Z měřených výsledků vyplývá, že plazmová modifikace má vliv zejména na viskozitu v oblasti nízkých teplot tavení (Tab. 17), kde dochází k výrazné změně oproti nemodifikovanému polymeru. S rostoucí teplotou tavení se tento rozdíl snižuje, až v teplotní oblasti používané pro měření adheze úplně zmizí. Naproti tomu hodnoty indexu MVR (Tab. 16) jsou pro celé spektrum měřené teploty stejné. Tuto diskrepanci v reologických vlastnostech je nutné dále pečlivě prostudovat, protože komerční zpracování konvenčními metodami jsou tyto parametry důležité. V této práci se autor dále tímto nezabýval, neboť v teplotní oblasti jím využité k žádné změně mezi modifikovaným a nemodifikovaným polymerem nedochází.

Tab. 15 Parametry modifikace pro měření reologických vlastností

Šarže	050216_02 050216_03	Kapalina	benzylalkohol
Plyn	Kyslík	Teplota [°C]	25
Tlak [Pa]	100	Typ polymeru	Šarže 1. Šarže 2.
Průtok [sccm]	10	Typ zkoušky	RM 8343PL
Doba modifikace [min]	2		

Tab. 16 Objemový index toku taveniny MVR [$\text{cm}^3/10\text{min}$]

Šarže	Typ polymeru	Teplota [°C]			
		140	170	200	230
nemodifikovaný	Šarže 2.	2.969 ± 0.091	5.722 ± 0.008	10.206 ± 0.102	16.607 ± 0.091
050216_02		3.135 ± 0.494	5.825 ± 0.147	10.169 ± 0.013	16.589 ± 0.061
nemodifikovaný	Šarže 1.	2.912 ± 0.009	5.694 ± 0.01	10.109 ± 0.011	16.504 ± 0.022
050216_03		2.93 ± 0.065	5.76 ± 0.036	10.142 ± 0.035	16.745 ± 0.152

Tab. 17 viskozita η [Pa s]

Šarže	Typ polymeru	Teplota [°C]			
		140	170	200	230
nemodifikovaný	Šarže 2.	695.7	429.6	240.9	148
050216_02		784.4	325.5	241.7	148.2
nemodifikovaný	Šarže 1.	824.4	431.7	243.1	148.9
050216_03		750.2	406.9	242.4	146.8

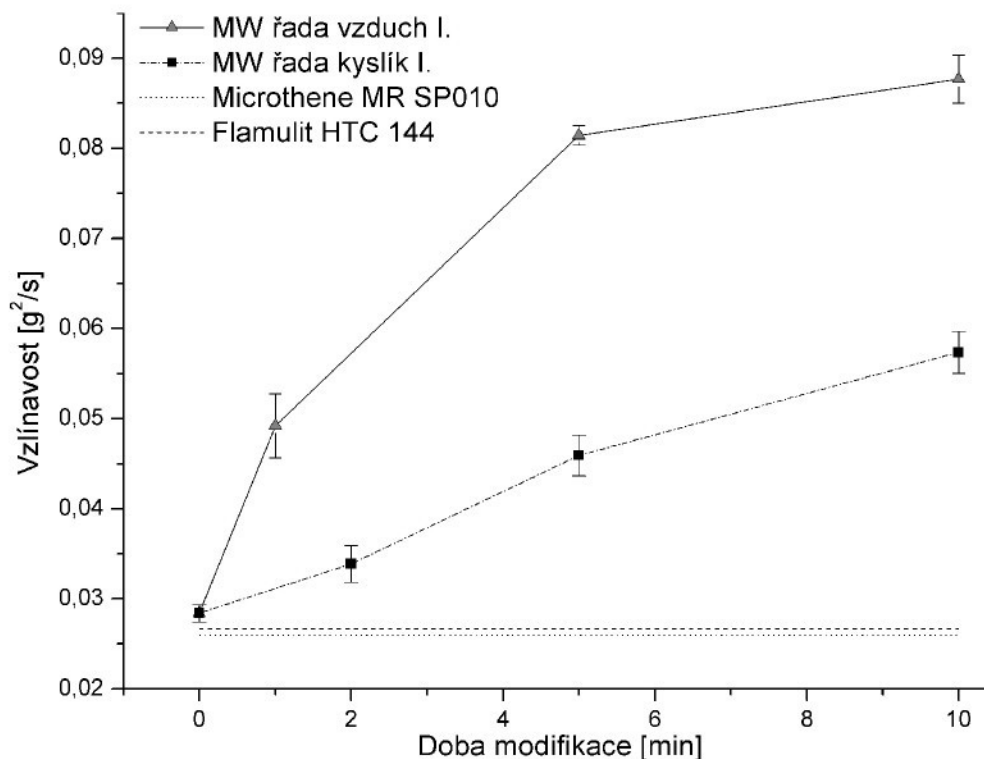
5.1.8 Shrnutí a diskuse MW modifikace

Modifikace v MW systému se ukazuje jako perspektivní technologie, jelikož k získání výrazně lepších užitných vlastností postačuje relativně krátká modifikace. Použití plazmových modifikací jako náhrady za konvenční chemické modifikace vyžaduje jejich srovnání. Pro srovnání byli použity speciální polyethyleny Flamulit HTC 144 firmy Du Pont, který se používá na aplikace, kde je nutné nanášet na kovové substráty polymer (např. jako ochranu potrubí v chemickém průmyslu) a Microthene MR SP010 firmy Equistar Chemicals, Lt., který se používá jako mezivrstva při nanášení běžných PE na kovové substráty.

Při srovnání hodnot vztlácnosti (Obr. 47) se ukazuje, že polyethylen získá modifikací velmi výrazně na smáčivosti. Což například v obalové technice je velmi žádoucí, neboť dojde k lepšímu kontaktu s barvivem a tím i ke kvalitnějšímu tisku.

Pro vysvětlení vlivu plazmové modifikace na povrchové vlastnosti materiálu bylo využito možnosti zkoumání chemie povrchu polymeru metodou ESCA. Z hodnot měření ESCA (Obr. 45, 46) se ukazuje, že vzduch jako pracovní médium má větší modifikační účinek pro výměnu funkčních skupin typu OH. Avšak při delší době modifikace se na řetězec polyethylenu začne navazovat i N ve formě $N - C = O$ (Tab. 13) V kyslíkové plazmě dochází k pozvolnějšímu navázání OH skupin, což lze vysvětlit vlivem dusíku ve vzduchové plazmě jako lépe modifikačního prvku.

Identifikace $C = O$ vazeb u modifikovaných polymeru přináší zjištění, že v kyslíkové plazmě nedochází takovému porušení vazeb, aby bylo možné kyslík navázat dvojnou vazbou $= O$ (Obr. 46), zatímco ve vzduchové plazmě dochází k výraznému zvyšování podílu $C = O$ vazeb v závislosti na době modifikace. Toto lze vysvětlit přítomností dusíku, který zřejmě je schopen transportovat energii která odpovídá porušení vazeb umožňující vznik následných dvojných vazeb u kyslíku s uhlíkem.



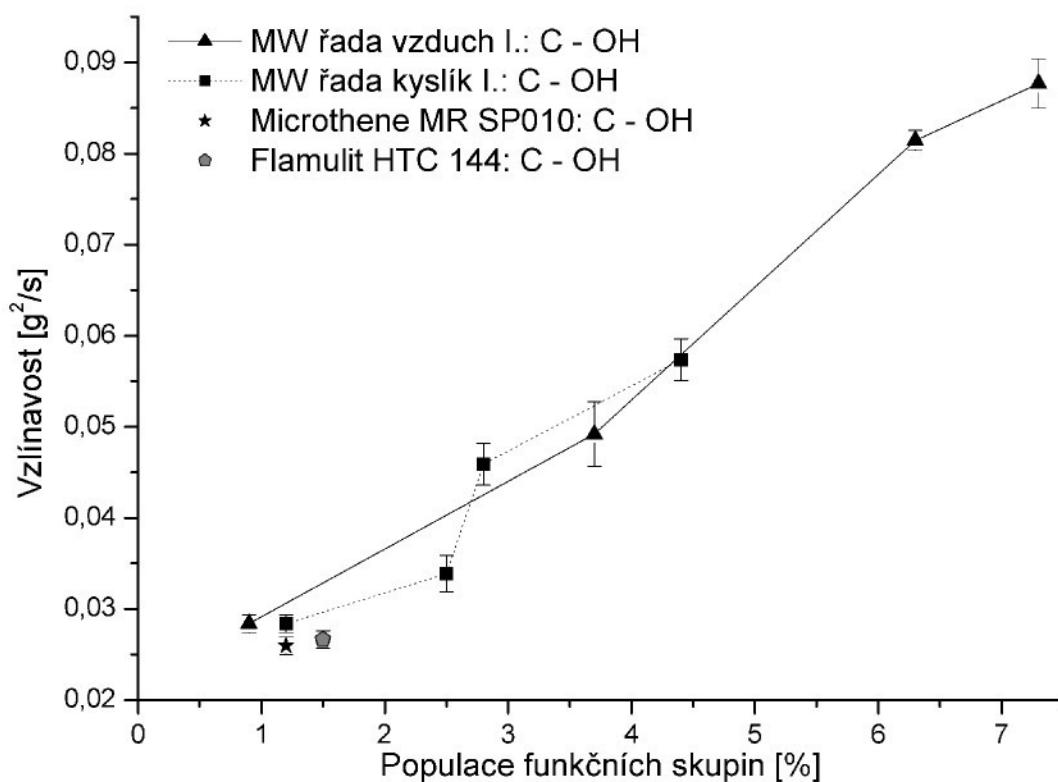
Obr. 47 Srovnání vzlínavosti MW modifikovaných polymerů s chemicky modifikovanými polymer v závislosti na době modifikace

U chemicky modifikovaných polymerů jsou v řetězci málo zastoupené OH vazby oproti MW modifikovaným vzorkům, což by ukazovalo na malý vliv - OH skupin na adhezi. U vazby C = O jsou hodnoty pro Flamulit nízké, zatímco u Microthene byly identifikovány vazby C = O zhruba jako pro 7 minut modifikovaný polymer ve vzduchu.

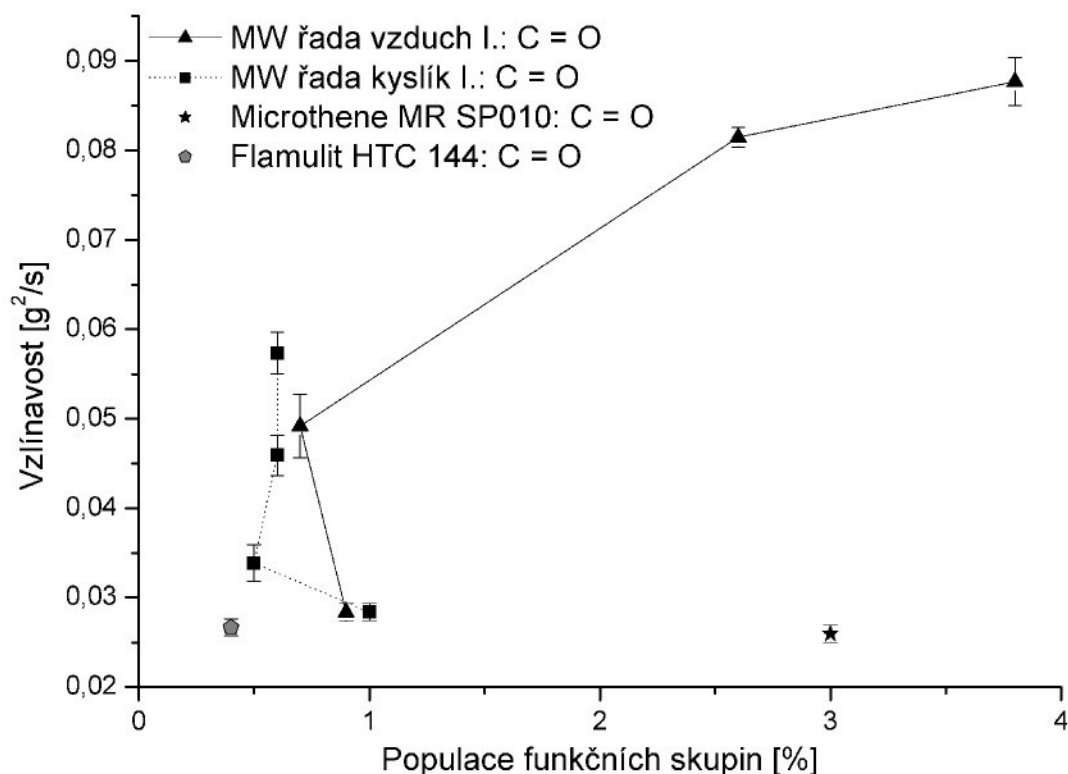
Pokud chceme určit vliv jednotlivých chemických skupin na smáčivost, ukazuje se (Obr. 48) že OH skupina navázaná jednoduchou vazbou je jedním z faktorů, které zvyšují smáčivost u plazmově modifikovaných polymerů. Stejně tak to platí i u dvojné vazby kyslíku na uhlík C = O, neboť vzduchová plazma obsahující kromě C – OH vazby i C = O vazby má vyšší hodnoty vzlínavosti (a potažmo tím i smáčivosti) než polymery modifikované v kyslíkové plazmě, které vazby C = O mají na minimální úrovni (Obr. 49).

Vliv C - OH vazeb na smáčivost potvrzují i výsledky chemicky modifikovaných polymerů, u nichž při minimálním zastoupení těchto vazeb je i nízká smáčivost těchto polymerů. U dvojné vazby C = O se ukazuje, že její vliv na smáčivost je nižší než u C – OH, neboť i přibližně 3 procentní zastoupení u Microthene MR SP010 nezpůsobuje jeho vyšší smáčivost oproti Flamulitu HTC 144, který má minimální zastoupení C = O vazeb v řetězci (Obr. 49) a dosahuje podobných hodnot smáčivosti. Tento rozdíl způsobuje i vliv

dalších faktorů takže lze momentálně jen těžko říci kvantitativní hodnocení vlivu této vazby na smáčivost.

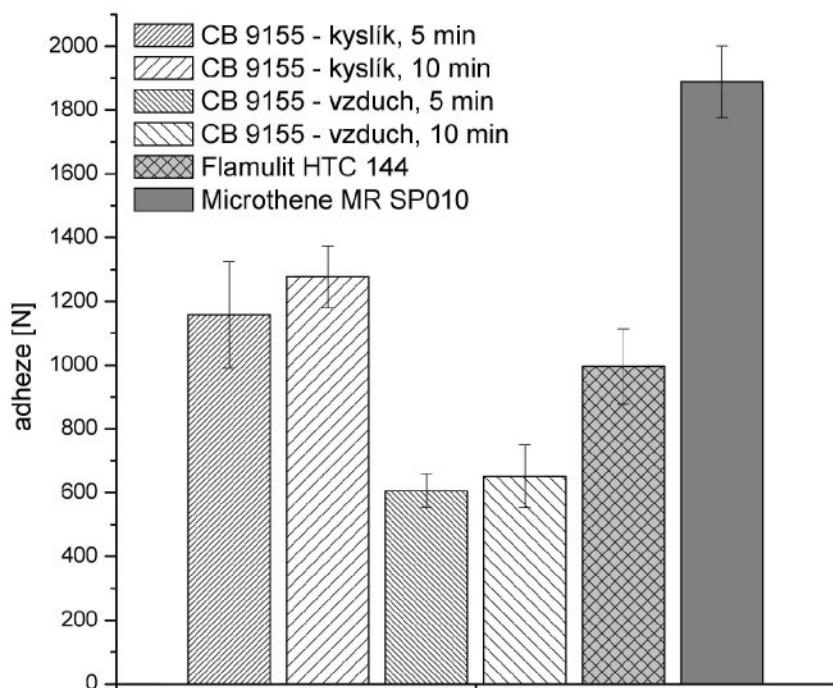


Obr. 48 Srovnání vzlínivosti MW modifikovaných polymerů s chemicky modifikovanými polymery v závislosti na populaci funkčních skupin C – OH



Obr. 49 Srovnání vzlínivosti MW modifikovaných polymerů s chemicky modifikovanými polymery v závislosti na populaci funkčních skupin C = O

V případě srovnání dle adheze (Obr. 50) se ukazuje, že MW systém plazmové modifikace je srovnatelný s běžně používanými polymery. Jak je vidět z Obr. 50, již hodnoty 5ti minutové modifikace v kyslíkové plazmě převyšují Flamulit a blíží se k Microthene.

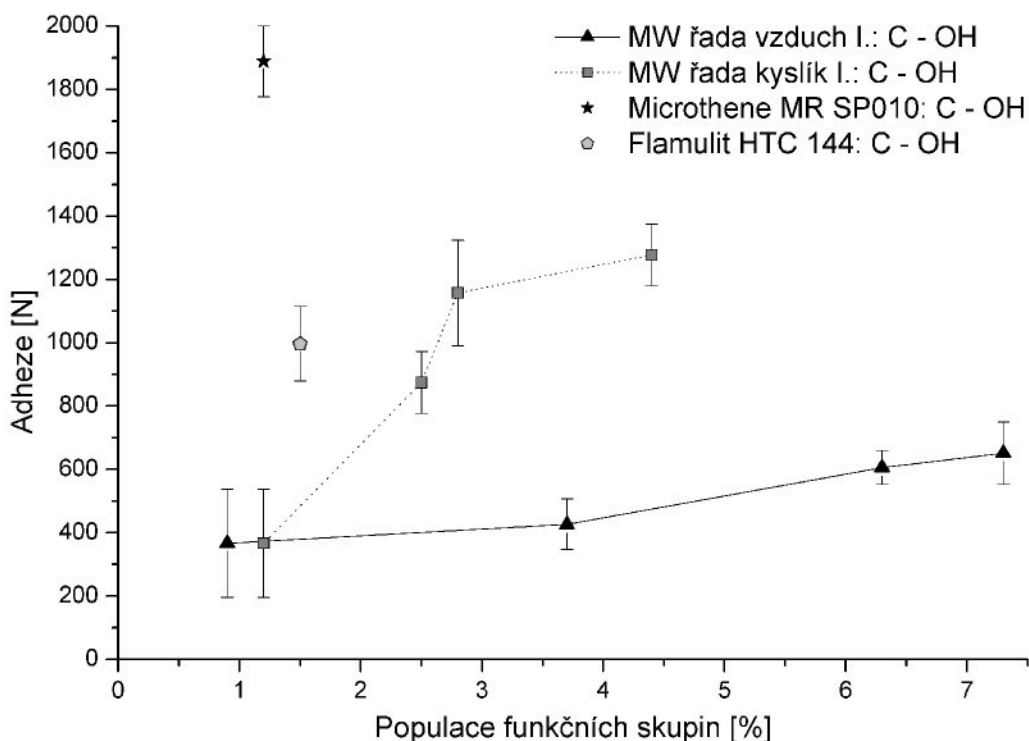


Obr. 50 Srovnání adheze MW modifikovaných polymerů s chemicky modifikovanými polymery

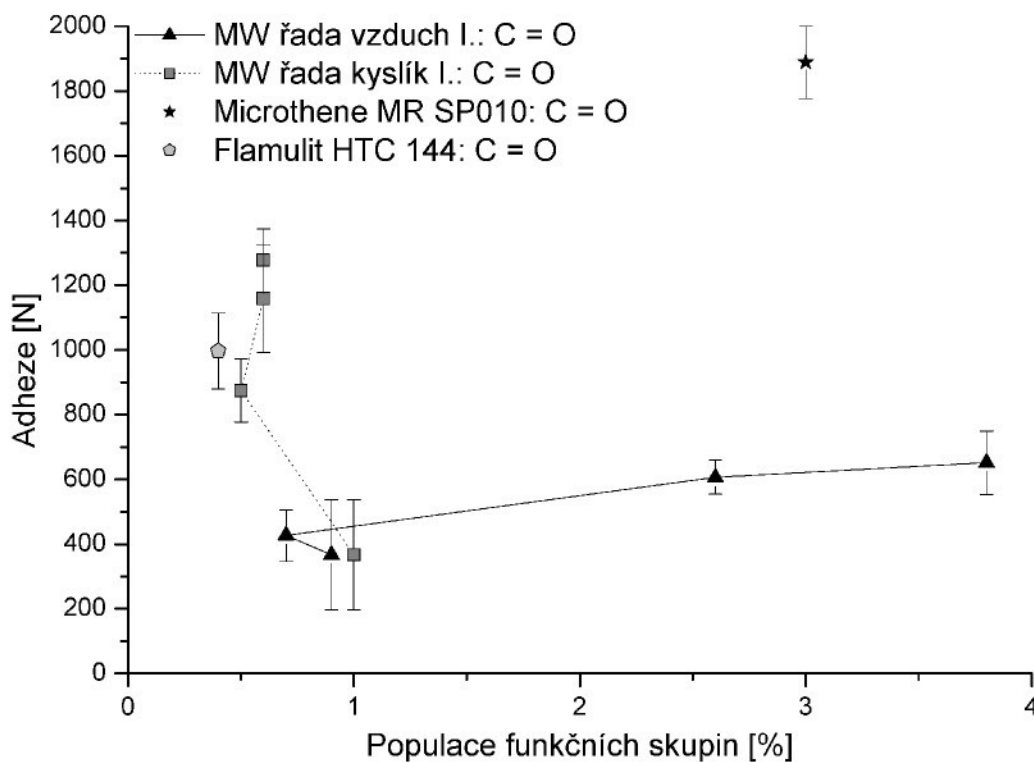
Vliv změny chemických vazeb na smáčivost diskutovaný v předchozích odstavcích samozřejmě vedl ke snaze vysvětlení zvyšování adheze vlivem navázání chemických skupin na řetězec polymeru. Tento vliv na adhezi zkoumaný v této práci lze považovat za velmi nízký, neboť navázání obou typů vazeb na řetězec během modifikace nebo i po ní nevysvětluje, proč mají chemicky modifikované polymery tak vysokou adhezi při minimálním zastoupení těchto typů vazeb v řetězci. Zvláště u $C = O$ vazby je tento vliv zanedbatelný, neboť absence tohoto typu vazby v kyslíkem modifikovaném polymeru nebrání k vyšší adhezi než u vzduchem modifikovaného polymeru, který má ve svém řetězci tuto vazbu uplatněnou v největší míře ze všech zkoumaných polymerů (Obr. 52).

Z vyhodnocení na obr. 50 lze vyslovit i hypotézu, že $C = O$ vazba snižuje adhezi, neboť její absence u kyslíkem modifikovaného polymeru značí vyšší adhezi než u vzduchem modifikovaného, kde jsou tyto vazby zastoupeny v řádově větší míře. Stejně tak u Flamulitu, který při minimálních $C = O$ vazbách má podobnou adhezi jako polymer modifikovaný v kyslíkové plazmě. Pro Microthene lze tedy vysledovat, že při snížení $C =$

O vazbě v řetězci by bylo dosaženo i vyšších hodnot adheze. Prokázání této hypotézy by mohlo ustanovit důležitý princip pro modelování adhezních principů v závislosti na vazbách v řetězci.

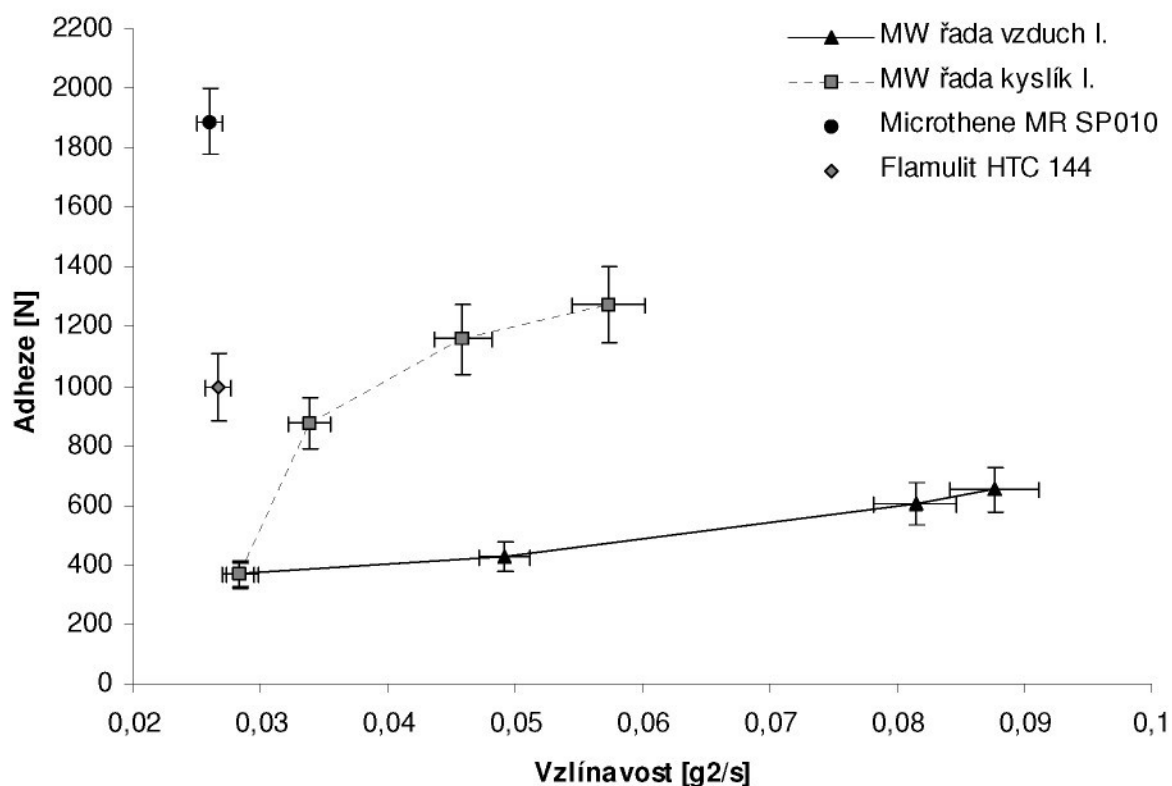


Obr. 51 Srovnání adheze MW modifikovaných polymerů s chemicky modifikovanými polymery v závislosti na populaci funkčních skupin C – OH



Obr. 52 Srovnání adheze MW modifikovaných polymerů s chemicky modifikovanými polymery v závislosti na populaci funkčních skupin C = O

Ze srovnání hodnot adheze a vztlínivosti (Obr. 53) pro MW modifikované polymery se ukazuje, že pro adhesní záležitosti je lepší kyslíková MW plazma zatímco pro zvyšování adheze je lepší vzduchová MW plazma. Z těchto měření také vyplývá, že smáčivost (zde určována jako hodnota vztlínivosti pro danou kapalinu) je jedním z faktorů, které přispívají k zvyšování adheze. Že to není jediný a hlavní faktor se ukazuje na srovnání s chemicky modifikovanými polymery, kde pro vysoké hodnoty adheze jsou nižší hodnoty vztlínivosti než u testovaného nemodifikovaného polymeru. Z tohoto vyplývá, že na adhezi k substrátům se podílí i jiné závislosti než jenom smáčivost.



Obr. 53 Srovnání adheze MW modifikovaných polymerů s chemicky modifikovanými polyethyleny v závislosti na vztlínivosti

Dobré povrchové vlastnosti v této práci sledovaných chemicky modifikovaných polymerů při nízkém navázání sledovaných vazeb v řetězci polymeru lze vysvětlit navázáním dalších prvků na řetězec během chemické modifikace a vlivem plnidel, které jsou v těchto polymerech obsaženy pro dosažení požadovaných vlastností. Dokonalé prozkoumání a pochopení tohoto jevu vyžaduje přesnou chemickou analýzu těchto polymerů, znalost postupu výroby a časovou závislost povrchových vlastností na

chemickém stavu povrchu (zda nedochází v závislosti na čase k změně chemie na povrchu polymeru).

5.2 DBD modifikace

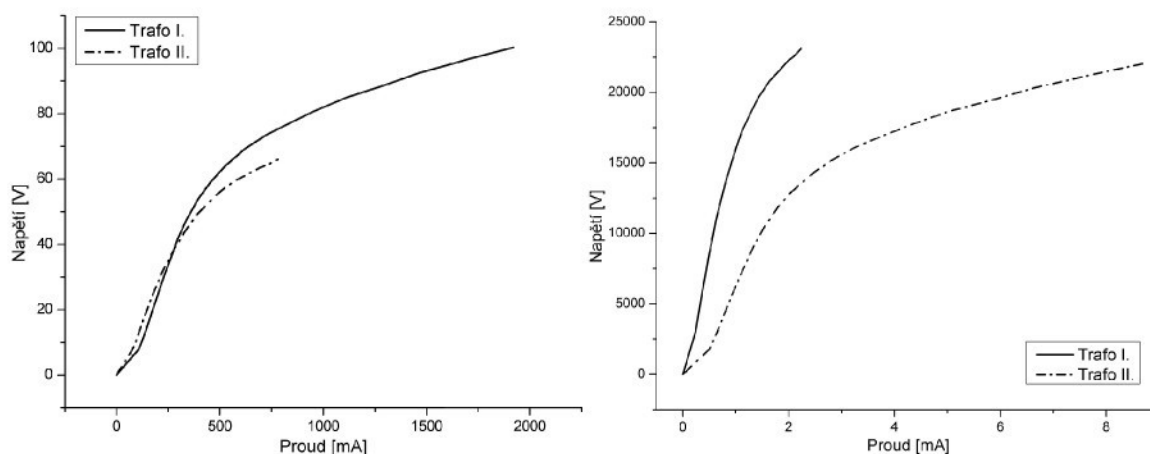
Druhý testovaný způsob modifikace práškových polymerů se od MW downstream systému využívajícího nízkoteplotní plazmu liší velmi výrazně. Jednodušší stavba (Obr. 14, 15) a absence složitého vakuového systému zvyhodňuje toto řešení v počátečních investicích do samotného zařízení. Výraznou nevýhodou je však produkce ozonu během modifikace, což nutí k složitějšímu systému ochrany zdraví na případném pracovišti. Další nevýhodou je používání vysokého napětí (až 20kV), což vyžaduje další investice v oblasti ochrany zdraví.

Již během prvních testů bylo zřejmé, že pouhé jedno prosypání polymeru systémem nemůže stačit k výraznější změně povrchových vlastností. Doba setrvání částice v kanálu je v řádech desetiny sekundy. Tato doba se ukazuje jako krátká na to, aby došlo k dostatečnému porušení vazeb a navázání jiných skupin měřitelných Washburnovou či jinou metodou. Částice musí pro takovou změnu být plazmě vystavena po delší čas, což se u MW systému docílí delší dobou modifikace a kvalitním mícháním. V DBD systému tudíž musí být částice déle v kanálu, a to znamená buď dostatečně dlouhý kanál, nebo opakované vystavení částice účinkům plazmy o stejných parametrech, tzn. opakované prosypávání. Pro počáteční testy je výhodnější využít opakovaného prosypávání z ekonomického hlediska a prostorového využití. Jak bude dále ukázáno, pro dostatečné změny povrchových vlastností by musel být kanál dlouhý v řádech metrů. Prodloužení doby pobytu částice lze také docílit sklonem aparatury vzhledem k rovnovážné poloze. Při kolmém směru k zemi částice prolétává nejvyšší rychlostí a případné zbrzdění vlivem sil vzniklých v elektrickém poli v plazmě na nabitou částici je minimalizováno. Převládá gravitační účinek a částice propadne rychleji. Při sklonění aparatury na 45° vzhledem k zemi dochází k vyššímu poměru sil vzniklých v elektrickém poli v plazmě na nabitou částici a k částečnému brždění průletu částice kanálem. Částice provádí tzv. flotaci v kanálu. Z tohoto důvodu byly všechny testy prováděny pro sklon systému 45°.

V práci byl brán na zřetel i vliv různých vysokonapěťových transformátorů. Charakteristika transformátoru, jeho tzv. tvrdost a ztráty, ovlivňují výstupní hodnoty proudu a napětí. Na Obr. 54 jsou volt-ampérové charakteristiky dvou použitých transformátorů. Měření bylo opakováno pro zjištění případných rozdílů, transformátory

byly měřené naprázdno. Jedná se o měřicí transformátor s minimálními ztrátami, který se používá pro laboratorní měření (Trafo I.). Druhý použitý transformátor (Trafo II.) je běžný komerční přístroj s nedefinovanými ztrátami. Z měření parametru transformátoru při běhu s kanálem naprázdno vyplývá, že vliv na polohu pracovního bodu, tedy hodnotu napětí a proudu (zde uvažujeme její střední hodnotu) má jak (z elektrického hlediska viděno) samotný spotřebič, tak i napájecí zdroj.

Jak bylo již zmíněno, zátěží, respektive spotřebičem zde byl deskový kondenzátor ze složeného dielektrika - skla a za výchozího stavu dutinou. V dutině se vyskytoval vzduch a za vyšších (říkejme provozních) napětí modifikovaný materiál v nehomogenním složení. Zároveň zde cíleně docházelo k bariérovému výboji a generování streamů. Toto silné elektrické pole za působení streamů (a nejen jich) lze považovat za generátor vytvářející elektromagnetické rušení (blíže nespecifikovatelné spektrum napěťových a defacto i proudových vln). To může ovlivnit zpětně jak zdroj (v našich relacích nepříliš podstatně), hlavně pak prováděná měření. Jako zdroj sloužily dva vysokonapěťové transformátory – měřicí transformátory napětí (MTN). Ty v praxi pracují zásadně jako snižovací, zde byly použity (z hlediska toku elektrické energie) opačně, tedy byly zvyšovací. Z principu transformátoru je patrné, že na jeho elektrické vlastnosti bude mít podíl i jeho magnetický obvod. Zde lze (analogicky k obvodům elektrickým) mluvit o magnetickém odporu, magnetomotorickém napětí a o toku. Vztahy mezi těmito veličinami určují magnetizační křivky daného materiálu. Ty jsou nelineární. Tvar je silně podobný závislostem proudu na napětí (Obr. 54), resp. napětí na proudu na vstupu i výstupu transformátoru. Je tedy zřejmé, že pro různá sycení magnetického obvodu, a i pro jejich různé typy (jak z hlediska materiálu tak i konstrukce), budou mít rozdílnou impedanci, čili se budou i chovat různě; z principu ale podobně. To dokazují i tvary křivek - rozdíl je ve sklonu, nikoliv v charakteru (Obr. 54) . Tyto voltamperové charakteristiky byly naměřeny na Katedře fyziky, Fakultě elektrotechnické Vysokého učení technického v Praze v rámci semestrální práce J. Slamy. [73]



Obr. 54 Volt-ampérová charakteristika transformátorů – na vstupu (vlevo); na výstupu (vpravo)

Třetím typem použitého transformátoru (Trafo III.) byl zapůjčený stejný typ jako je Trafo I. Jedná se o stejné měřicí trafo, u kterého však nebyla dostupná volt-ampérová charakteristika.

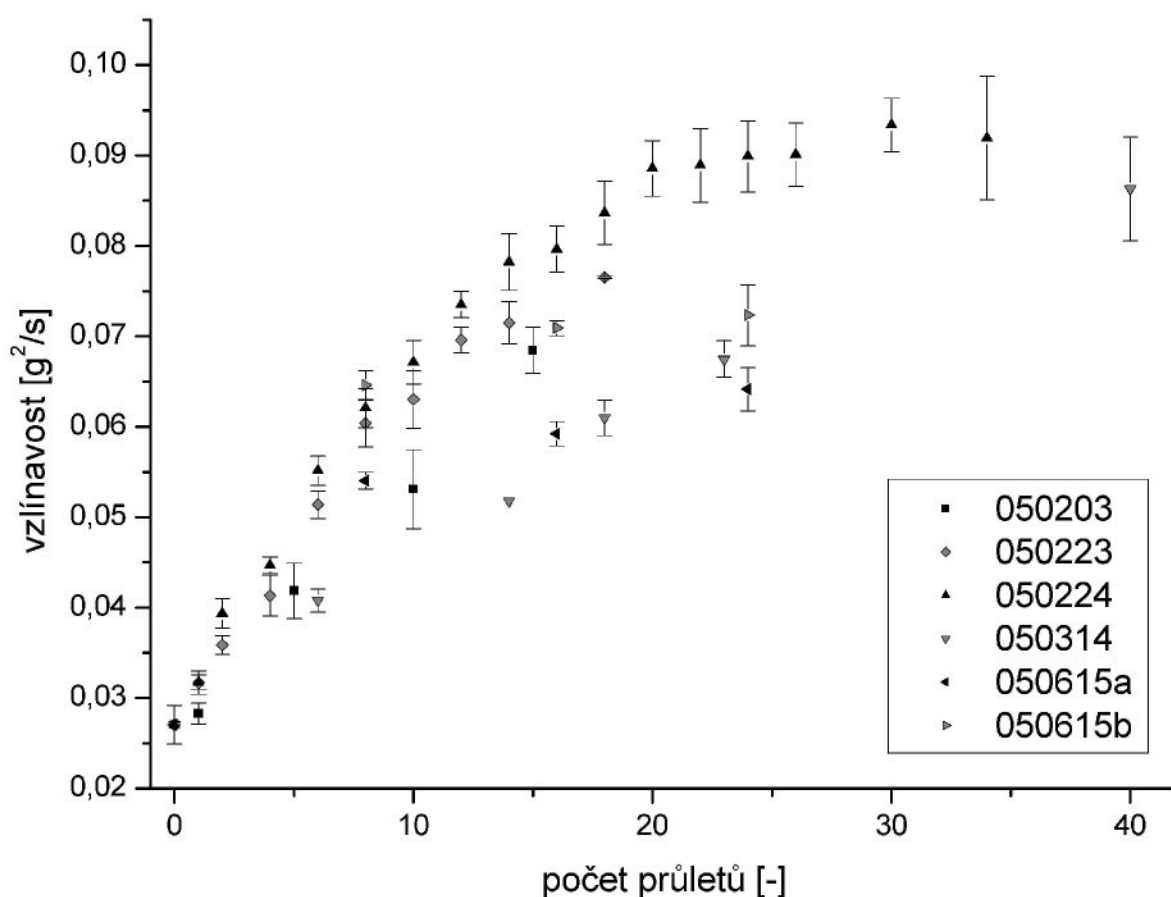
Dalším parametrem pro testování DBD systému bylo použití dvou různě dlouhých kanálů se stejným průřezem, ale rozdílnou délkou. Kratší kanál má rozměry činného průřezu 9 x 30 mm a délku 100 mm, delší kanál má stejný činný průřez ale délku 242 mm. Elektrody u obou systémů jsou z mosazi. Jednotlivé parametry a typy kanálů pro dané modifikace jsou v tab. 18.

Tab. 18 Parametry DBD modifikací

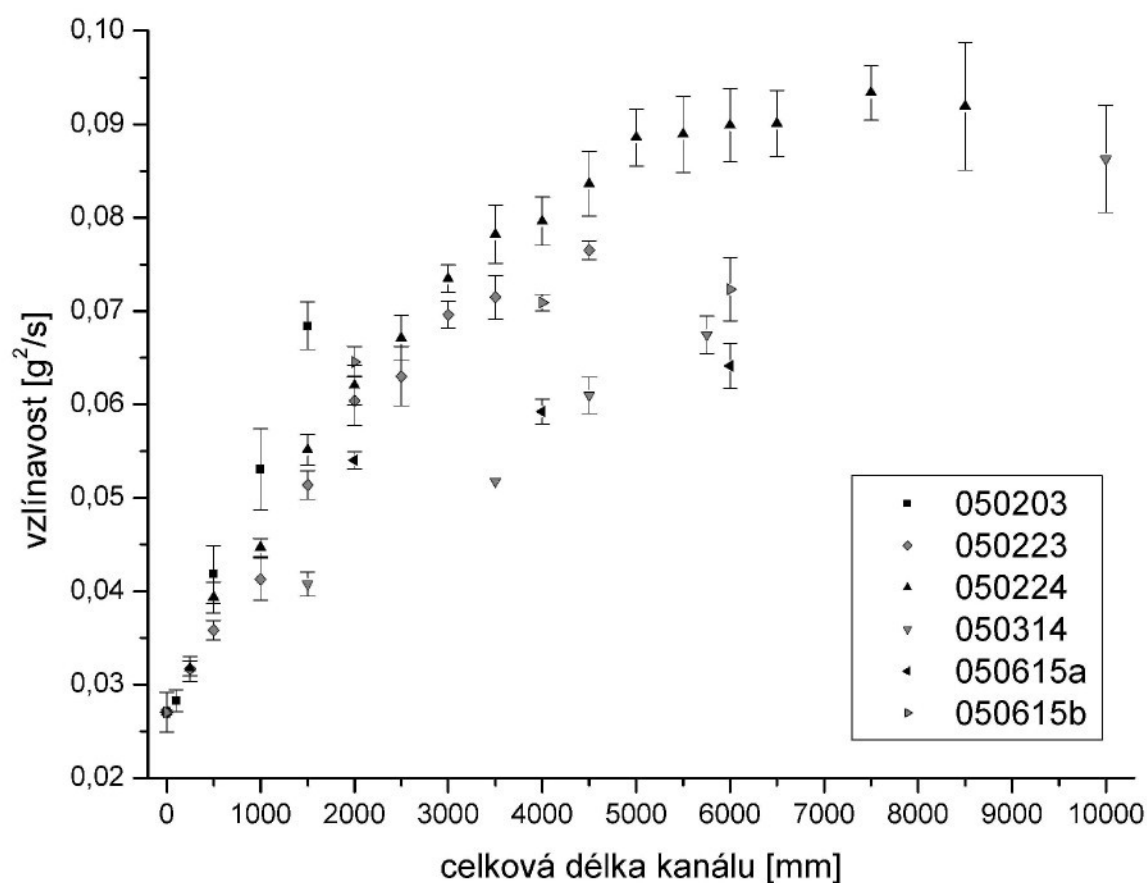
Šarže	Typ transformátoru	Délka kanálu [mm]	Napětí [kV]
050203	Trafo I.	100	16
050223	Trafo I.	242	16
050224	Trafo I.	242	21
050314	Trafo II.	242	21
050615a	Trafo III.	242	21
050615b	Trafo II.	242	21

Všechny modifikace byly graficky vyhodnoceny jako závislost počtu průletů systémem na hodnotách vztlínivosti (Obr. 55), kde se sleduje, jaký vliv má celkový počet průletů a pro jaké množství průletů dojde k saturaci hodnot vztlínivosti. Tento způsob

vyhodnocení by byl postačující v případě, že by se měření provádělo na stejně dlouhém kanále, kde by částice při opakovaném průletu absolvovaly vždy stejnou celkovou dráhu určenou jako součet počtu průletů a délky kanálu. Jelikož však byly použity dva kanály o rozdílných délkách, tak částice celkově při stejném počtu průletů absolvovaly rozdílné celkové dráhy. Proto pro potřeby vyhodnocování byla graficky vynesena i celková délka, jakou musely částice prolétnout při opakovaném prosypávání systémem (Obr. 56). Celková délka se určila jako součin počtu průletů a délky kanálu. Toto vyhodnocení sleduje vliv celkové délky kanálu potřebné k dosažení požadovaných povrchových vlastností.



Obr. 55 Závislost modifikace na počtu průletů systémem

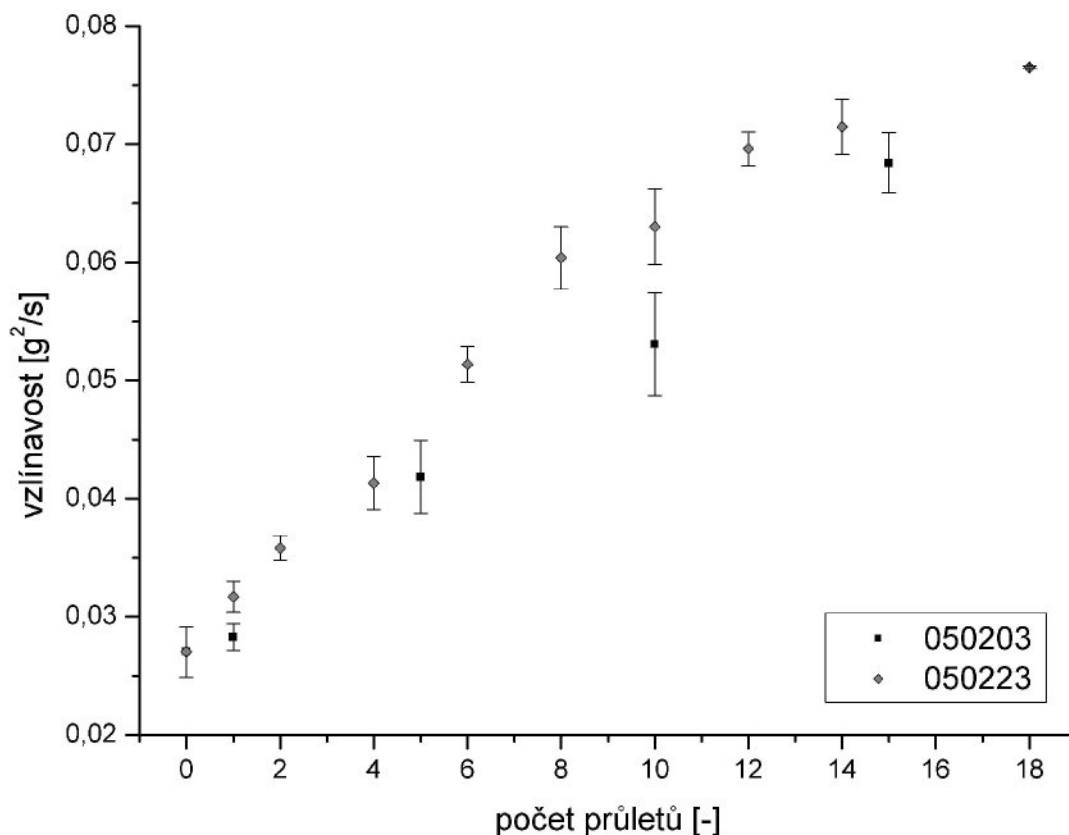


Obr. 56 Závislost modifikace na celkové délce kanálu

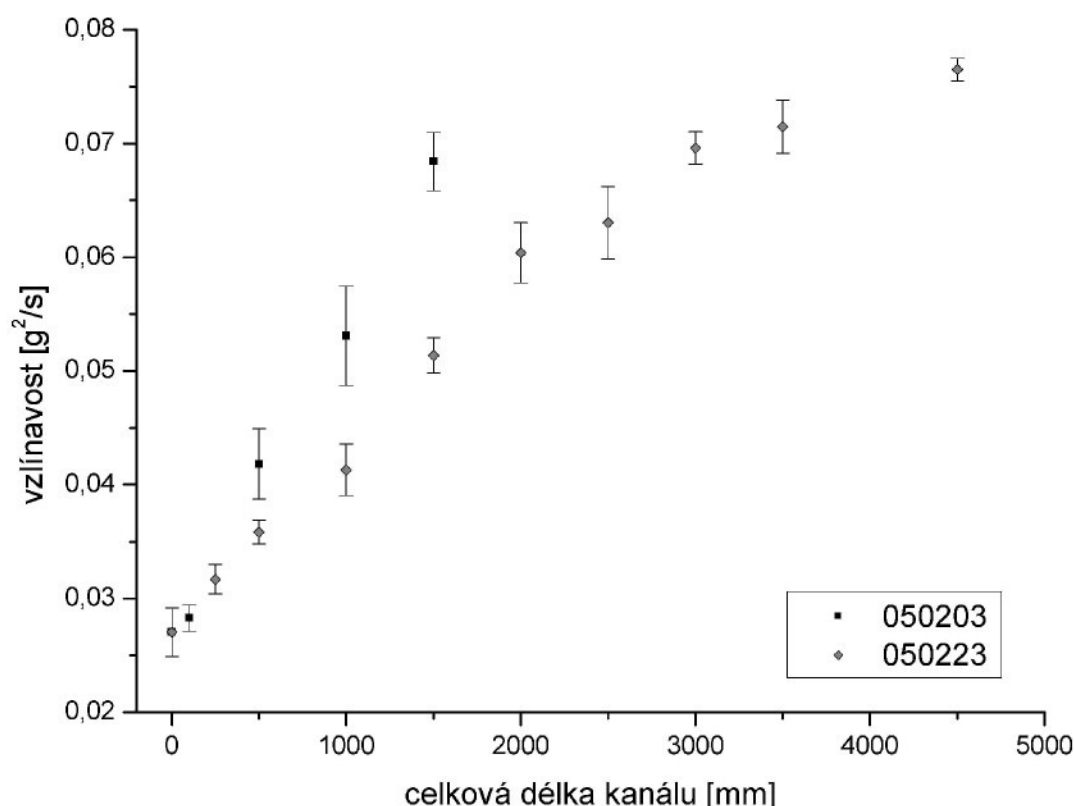
Studium vlivu délky kanálu na modifikační účinek potvrzuje, že čím delší je kontakt částic během modifikace s radikály vzniklými v plazmě (zejména ozonu), tím vyšší je modifikační účinek. Modifikace při průletu kratším kanálem je nižší při stejném počtu průletů než při použití delšího kanálu, jak je vidět na Obr. 57. Při použití stejného typu transformátoru (Trafo I) je patrné, že šarže 050203 při 16kV na kanálu 100 mm dlouhém má menší nárůst hodnot vzlínavosti než šarže 050223 při stejném napětí na 2,5krát delším kanálu (Obr. 57). Částice při stejném počtu průletů v delším kanále byly tudíž déle vystaveny působení radikálů, a i změna jejich povrchových vlastností je proto vyšší.

Při hodnocení nárůstu vzlínavosti na celkové délce, kterou musely částice absolvovat se ukazuje, že kratší kanál má strmější nárůst hodnot vzlínavosti (Obr. 58). Toto je celkem logické, neboť částice v delším kanálu prolétnou při jednom průletu také delší dráhu, takže počet opakování je menší a vzhledem k typu pohybu částice (pohyb způsoben gravitační silou) je i celková doba pobytu částice v zóně výboje u delšího kanálu kratší.

Z technologického hlediska je však důležitější celková doba, kterou trvá celý proces skládající se z opakovaného průletu částic. Ten je při použití delšího kanálu kratší o počet průletů, který musí absolvovat částice při použití kratšího kanálu, aby se dostaly na stejnou hodnotu vzlínavosti. Doba průletu jedné částice je pod jednu vteřinu. Čas na jeden stupeň modifikace 300g práškového polyethylenu (jedno prosypání 250g prášku skrz kanál) je při výtěžnosti 2,5g/s přes 2 minuty. Tento čas je nutné navýšit o technologické časy na údržbu a čištění kanálu během jednotlivých modifikací, neboť dochází k ulpívání prášku v kanále vlivem elektrostatického pole a následně by tyto částice ovlivňovaly experiment jako přemodifikované. Celkový čas na jedno prosypání se tudíž navýší asi na půl hodinu, což při rozdílu počtu průletů na dosažení stejného stupně modifikace u kratšího kanálu může znamenat prodloužení celkové doby o jednotky hodin.



Obr. 57 Závislosti modifikace na délce kanálu – srovnávací parametr počet průletů;
050203 – Trafo I, 16kV a 100mm kanál; 050223 – trafo I, 16kV a 242mm kanál

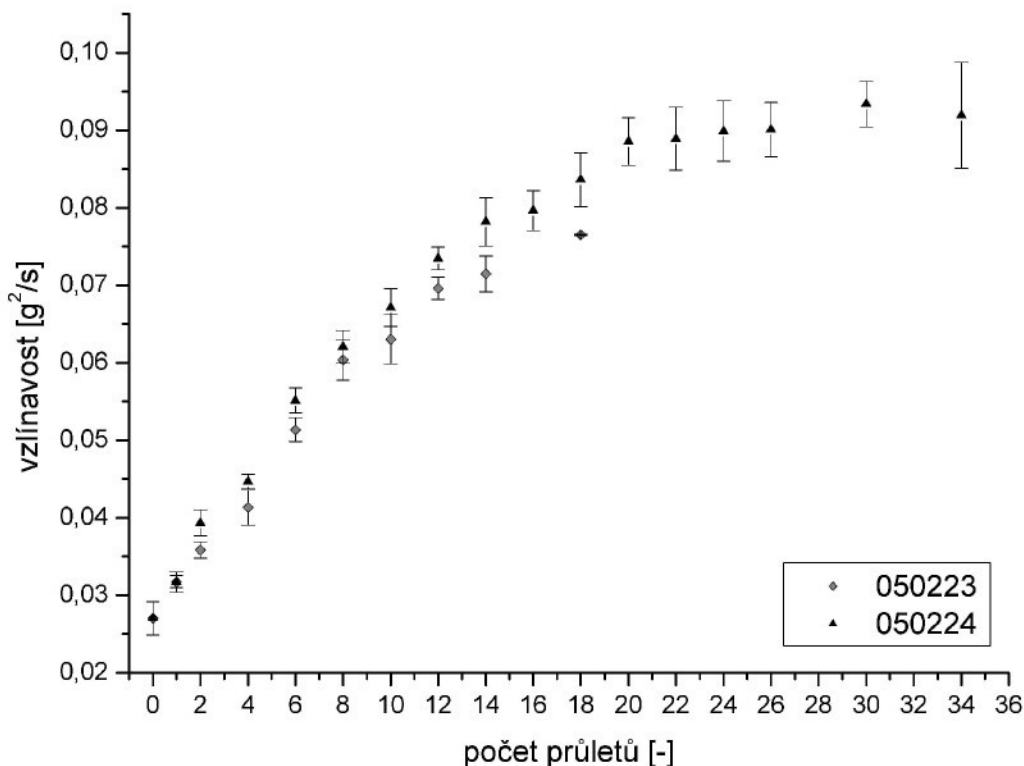


Obr. 58 Závislosti modifikace na délce kanálu – srovnávací parametr celková délka kanálu; 050203 – Trafo I., 16kV a 100mm kanál, 050223 – Trafo I., 16kV a 242mm kanál

Vliv výstupního napětí z transformátoru je důležitý aspekt pro průmyslové využití. Zvyšování hodnot napětí potřebných k modifikaci vede ke zvyšování nákladů na ochranu zdraví pracovníků, a tudíž k prodražení tohoto typu plazmového zařízení. Provedené zkoušky ukazují, že zvyšování výstupního napětí nevede k dramatickému zvýšení modifikačního účinku. Hodnoty pro zapálení plazmy v tomto DBD systému se pohybují kolem 11kV, přičemž plazma v takovém nízkém nastavení není stabilní. Proto byla zvolena hodnota vyšší (16kV – 050223) a jako mezní byla zvolena hodnota (21kV - 050224), při které u prvního testovacího kanálu došlo k proražení kanálu (22 - 23kV) a k jeho celkovému znehodnocení. Takto vzniklý otvor v kanálu snižoval proudovou pevnost a způsoboval, že k prošlehnutí jiskry mezi elektrodami docházelo pod hodnotami potřebnými k zapálení plazmy.

Je patrné, že rozdíl mezi minimální mezní hodnotou a maximální mezní hodnotou nemá výrazný vliv na růst hodnot vzlínávanosti (Obr. 59). Nárůst mezi hodnotami pro obě dvě zvolené napětí je v rámci 10%. Ukazuje se tím, že produkce radikálů při menším napětí je dostatečná ke změně povrchových vlastností, respektive že zvyšováním napětí na elektrodách nedochází ke zvyšování produkce radikálů v plazmě. Toto tvrzení lze dokázat

minimálním rozdílem v hodnotách smáčivosti jednotlivých typů modifikace na Obr. 59 a lze tedy říci, že existuje i minimální rozdíl objemu radikálů způsobujících změnu povrchových vlastností. Postačuje proto napětí, které zajistí stabilní plazmu a není nutné zbytečně zvyšovat nebezpečí zničení kanálu proražením elektrickou jiskrou.

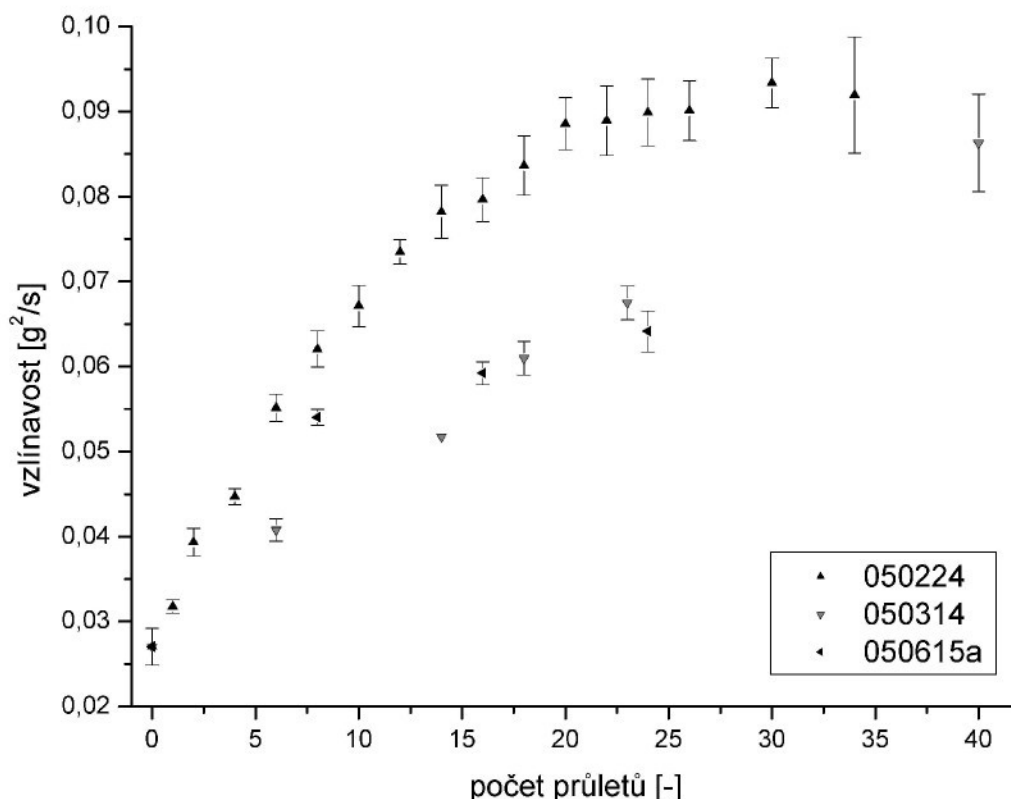


Obr. 59 Vliv výstupního napětí transformátoru na průběh modifikace – srovnávací parametr počet průletů; 050223- Trafo I. 16kV a 242mm kanál, 050224- Trafo I. 21kV a 242mm kanál

Z hodnot měření volt-ampérové charakteristiky pro Trafo I. a Trafo II. vyplývá, že „tvrdší“ charakteristika Trafo I. (prudší nárůst napětí na proudu) zajišťuje rychlejší saturaci hodnot vzlínavosti (Obr. 60). „Měkčí“ charakteristika Trafo II. koresponduje s pozvolnějším nárůstem hodnot vzlínavosti a saturace při větším počtu průletů. Lepší výsledky prokazuje transformátor s prudší voltampérovou charakteristikou.

Pro test transformátorů byl zapůjčen stejný typ transformátoru jako je Trafo I. V tabulce má označení Trafo III. a jedná se o tentýž model od jednoho výrobce. Srovnání ukazuje, že ani u transformátorů od stejného výrobce nejsou stejné výstupní podmínky (Obr. 60: 050224 – Trafo I., 050615 – Trafo III.). U měřicího transformátoru Trafo I. došlo k saturaci již během 20 – 25. průletu, u transformátoru Trafo III. došlo k saturaci při stejné hodnotě počtu průletů, ale hodnota vzlínavosti je o 40% nižší. Lze předpokládat, že u transformátoru Trafo III. jsou výrazně vyšší ztráty než u transformátoru Trafo I. nebo jeho

voltampérová charakteristika se blíží více transformátoru Trafo II. Na zapůjčeném transformátoru bohužel nebylo možné provést srovnávací měření volt-ampérové charakteristiky, neboť během měření prováděných J. Slámou v rámci jeho semestrálního projektu [73] nebyl ještě k dispozici a posléze již nebylo možné z technických důvodů toto měření dodatečně provést..

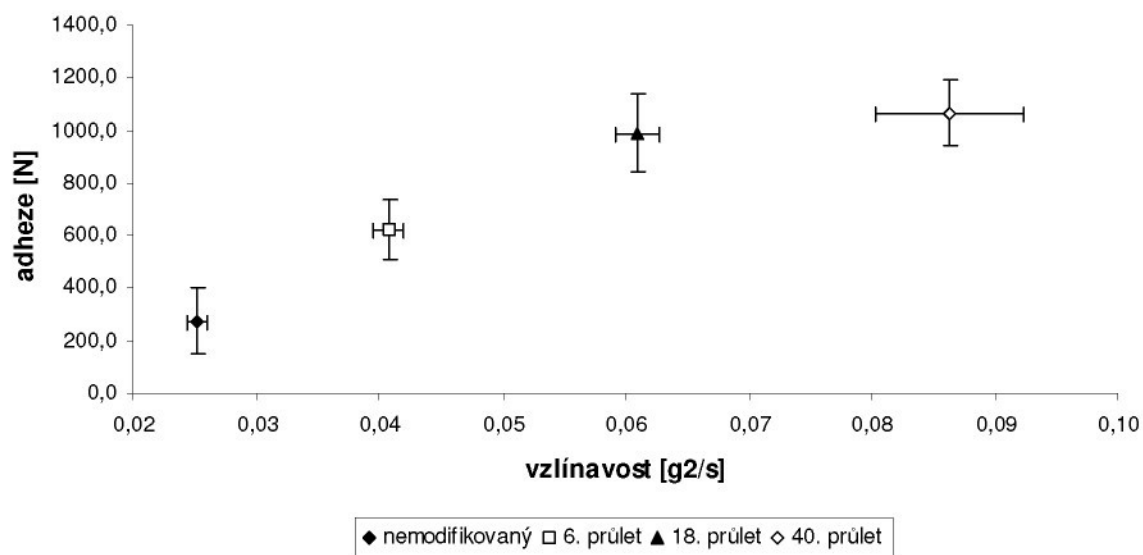


Obr. 60 Vliv výstupního napětí transformátoru na průběh modifikace – srovnávací parametr počet průletů; 050224- Trafo I., 21kV a 242mm kanál; 050314- Trafo II., 21kV a 242mm kanál; Trafo III., 21kV a 242mm kanál

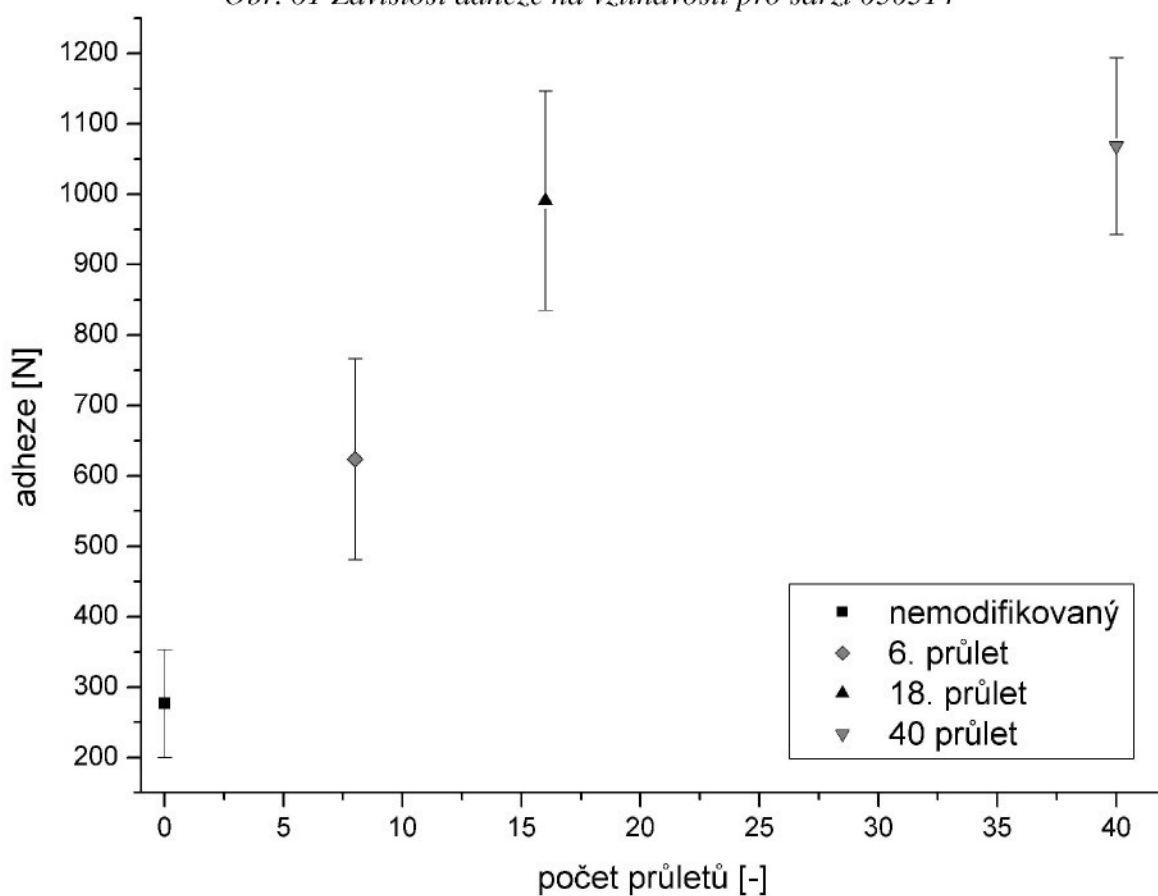
5.2.1 Závislost adheze a vzlínavosti pro DBD modifikaci

DBD modifikace se jeví jako jedna z dobrých alternativ pro chemickou modifikaci polymerů, a proto i pro ni byla zkoumána závislost adheze na vzlínavosti respektive metoda pro rychlé zjišťování adhezních vlastností modifikovaného polymeru. Pro tyto testy byla vybrána šarže 050314, neboť u ní byl proveden největší počet průletů. Byly tudíž změřeny hodnoty vzlínavosti (Obr. 56) i adheze (Obr. 63). Z takto získané závislosti (Obr. 62) vyplývá, že po počáteční, přibližně lineární závislosti, dojde k pozvolné saturaci hodnot adheze, přestože hodnoty vzlínavosti dále rostou. Pro počet průletů nad 20 lze říci, že v rámci chyby došlo k získání maximálních povrchových vlastností ovlivňujících adhezi, a tudíž pro zvyšování adheze již není nutné dále provádět další modifikaci. Pro

využití modifikace na zvyšování adhezních vlastností polymeru lze tedy snadno najít počet průletů, při kterých již další nárůst hodnot adheze v závislosti na počtu průletů je zanedbatelný. Z tohoto hlediska jsou další průlety pro zvýšení vztlácnosti irelevantní.



Obr. 61 Závislost adheze na vztlácnosti pro šarži 050314

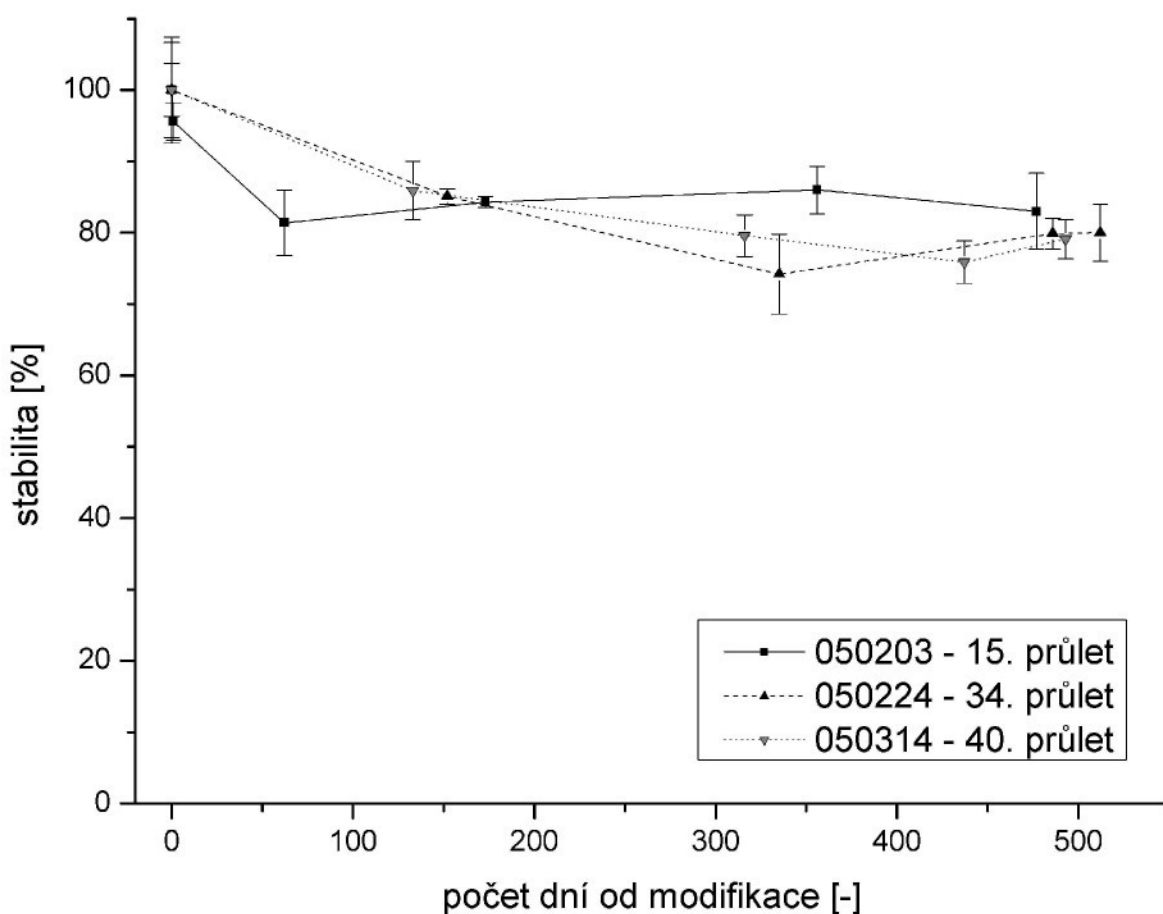


Obr. 62 Závislost adheze na počtu průletů pro šarži 050314- Trafo II., 21kV a 242mm kanál

5.2.2 Stárnutí DBD modifikace

Stejně jako u modifikace v MW plazmě i pro DBD systém bylo provedeno měření stability modifikace. Průběh stability (Obr. 63) pro DBD systém je stejný jako pro MW systém, kde došlo po počátečním rychlém poklesu k saturaci hodnot stability. I zde dochází po krátké době k prudkému poklesu na hodnoty cca 80% původní modifikace, ale dále jsou hodnoty vztlávanosti vůči původním hodnotám modifikace v saturaci. Lze tedy říci, že i DBD systém produkuje časově stabilní modifikace, přičemž lze stanovit pokles hodnoty vztlávanosti na 80% hodnoty v den modifikace.

Měření stárnutí taktéž prokázalo, že změny povrchových vlastností nejsou závislé ani na použité délce kanálu, typu transformátoru či na velikosti napětí. Zejména srovnatelná stabilita při použití nižšího napětí je důležitá, neboť při opačném stavu by se muselo i přes stejně dobré modifikační účinky v den modifikace použít vyššího napětí a tím zvyšovat i nebezpečí zničení kanálu proražením elektrickou jiskrou.

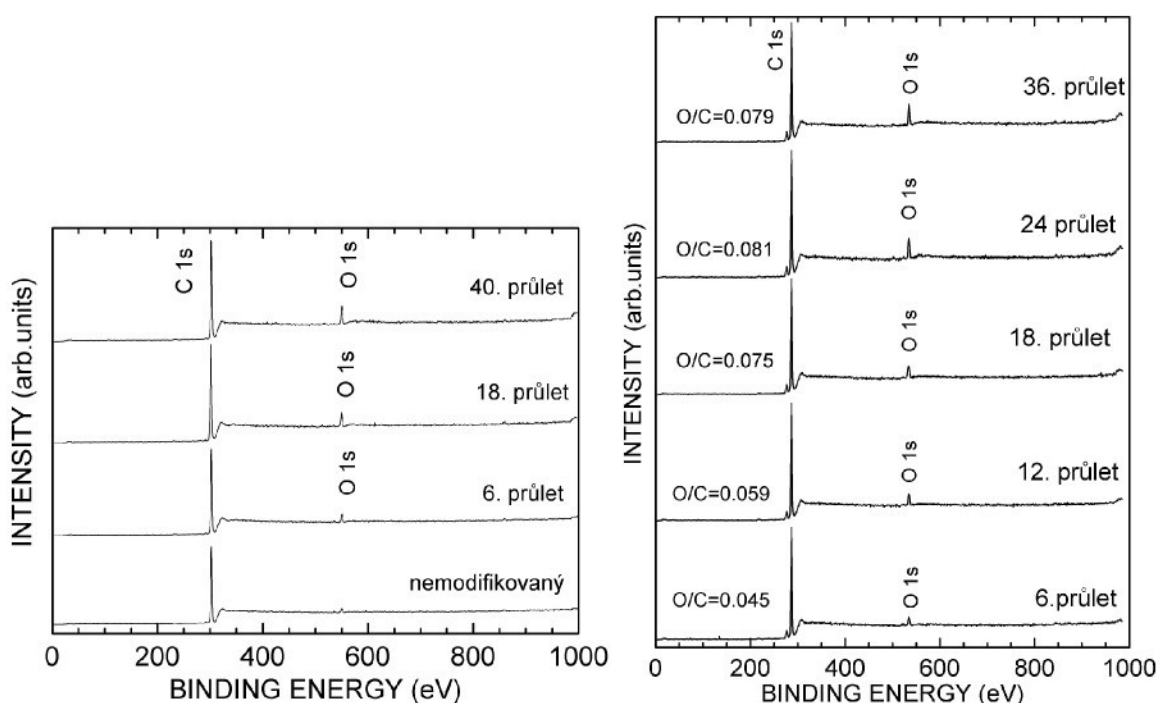


Obr. 63 Závislost stability modifikace v DBD systému na době od modifikace; 050203- Trafo I., 16kv a 100mm kanál; 050224- Trafo I., 21kv a 242mm kanál; 050314- Trafo II., 21kv a 242mm kanál

5.2.3 Měření ESCA

Se změnou povrchových vlastností vyjádřených zvyšující se adhezí ke kovovým substrátům (Obr. 62) i rostoucí hodnoty vzlínavosti (Obr 56) koresponduje změna stochiometrie povrchu (Tab. 19, Obr. 67) a změna funkčních skupin na povrchu vzorku (Obr. 69) měřených metodou ESCA. Ukazuje se, že předpokládaná změna povrchových vlastností vlivem navázáním jiných funkčních skupin je správná, jak se potvrdilo i pro MW modifikaci (Obr. 45, 46). Podíl vazeb C – OH mezi nemodifikovaným a maximálně modifikovaným vzorkem (Tab. G, Obr. 65) je více jak čtyřnásobný (nárůst na 442%).

Z měření populace funkčních skupin vyplývá, že pro Trafo I. došlo k saturaci navázání OH skupiny již kolem 20. průletu, zatímco u Trafo II. nedošlo k saturaci ani po 40. průletu. Tento výsledek koresponduje s měřením smáčivosti, kde stejně pro Trafo I. šarži 050224 došlo k saturaci vzlínavosti kolem 20. průletu, zatímco pro Trafo II. šarže 050314 nedošlo k saturaci hodnot vzlínavosti ani po 40. průletech (Obr. 55).



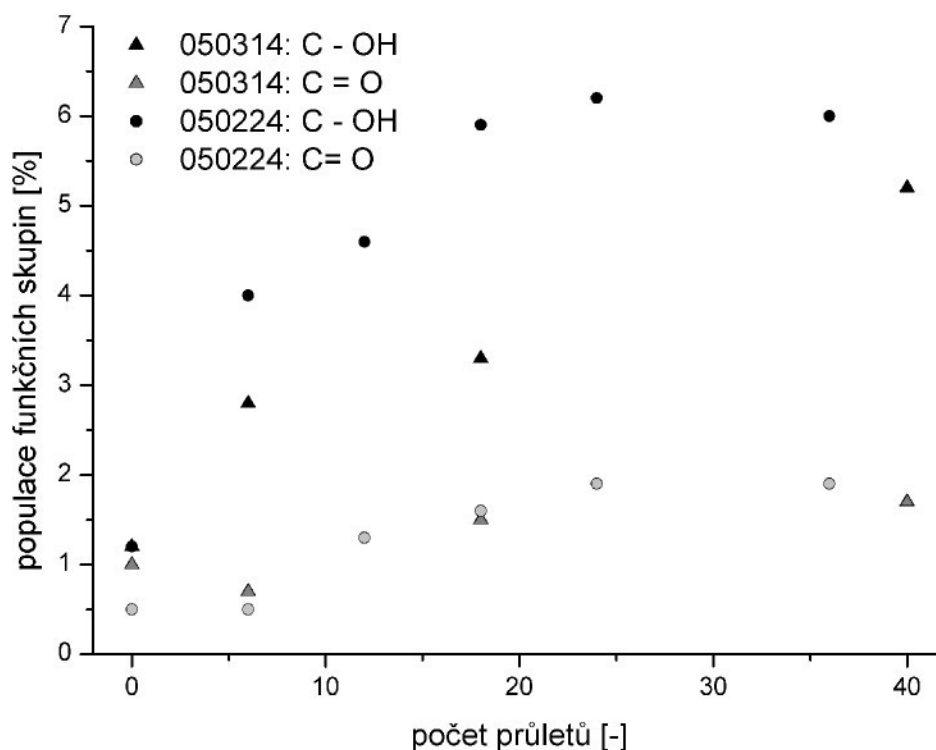
Obr. 64 Výsledky ESCA pro šarži 050314 (vlevo) a 050224 (vpravo)

Tab. 19 Povrchová stechiometrie vzorků vypočtená za předpokladu homogenního vzorku

Doba modifikace [min]	Stechiometrie
050314 – Trafo II., 21kV, 242mm kanál	
Nemodifikovaný	C _{1.00} O _{0.022}
6	C _{1.00} O _{0.035}
18	C _{1.00} O _{0.048}
40	C _{1.00} O _{0.068}
050224 – Trafo I., 21kV, 242mm kanál	
Nemodifikovaný	
6	C _{1.00} O _{0.045}
12	C _{1.00} O _{0.059}
18	C _{1.00} O _{0.075}
24	C _{1.00} O _{0.081}
36	C _{1.00} O _{0.079}

Tab. 20 Identifikace povrchových funkčních skupin na základě změřených spekter

Prvek Počet průletů [min]	C			O	
	CH _x	C-O C-OH	C=O N-C=O	C=O N-C=O	C-O C-OH
050314 – Trafo II., 21kV, 242mm kanál					
Nemodifikovaný	0.98	0.012	0.010	0.010	0.012
6	0.96	0.028	0.007	0.007	0.028
18	0.95	0.033	0.015	0.015	0.033
40	0.93	0.052	0.017	0.017	0.050
050224 – Trafo I., 21kV, 242mm kanál					
Nemodifikovaný	0.98	0.012	0.010	0.010	0.012
6	0.955	0.040	0.005	0.005	0.040
12	0.941	0.046	0.013	0.013	0.046
18	0.925	0.059	0.016	0.016	0.059
24	0.919	0.062	0.019	0.019	0.062
36	0.921	0.060	0.019	0.019	0.060

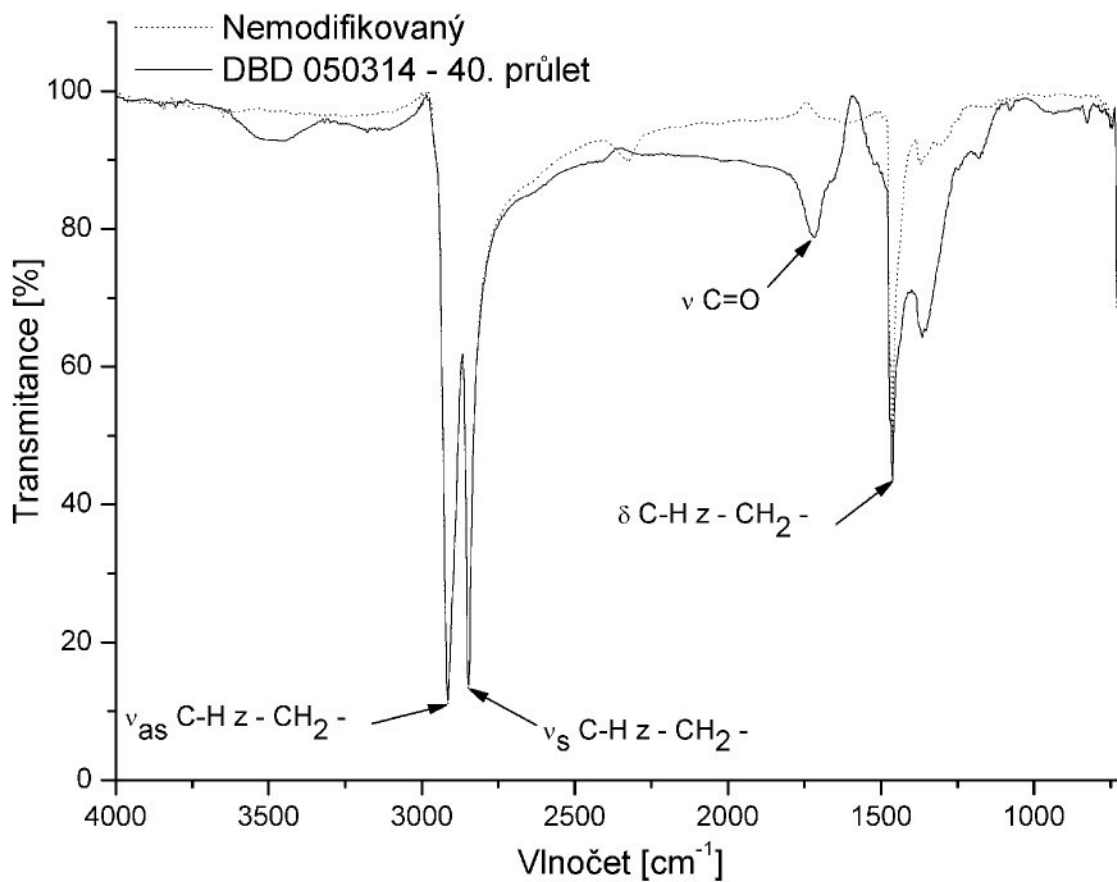


Obr. 65 Populace funkčních skupin DBD modifikací měřené metodou ESCA, vztaženo k celkové atomární koncentraci uhlíku $c_C = 100\%$

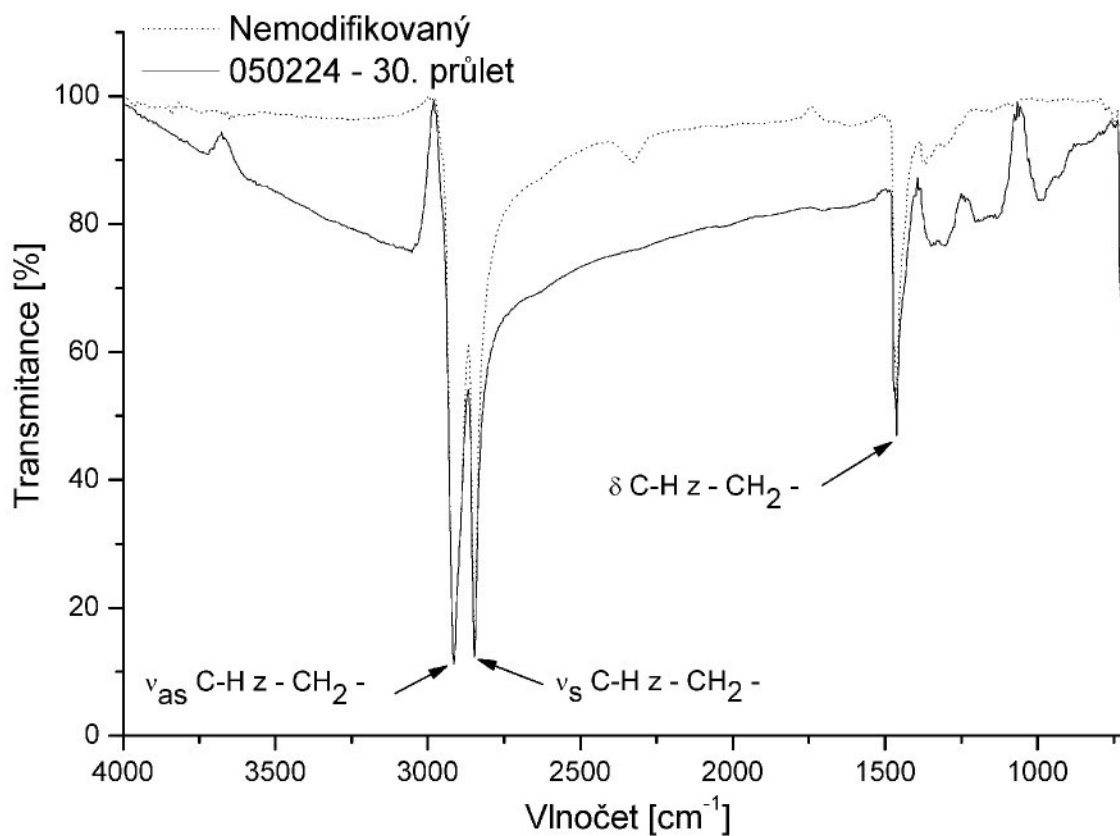
5.2.4 FTIR spektra

Pro zkoumání vzorků hodnocených v této práci byla jako další možná metoda zvolena FTIR spektroskopie v konfiguraci ATR. Na příkladu 40. průletu šarže 050314 (Obr. 66) je patrné, že jsou vidět vazby základního řetězce, a to asynchronní valenční vibrace C-H pro vazbu CH_2 uvnitř řetězce ($2914,9\text{cm}^{-1}$), symetrická valenční vibrace C – H vazby CH_2 ($2847,5\text{cm}^{-1}$) a k nim příslušná deformační vibrace C – H vazby CH_2 ($1462,5\text{cm}^{-1}$). Zároveň se u tohoto vzorku projevila vibrační deformace C = O vazby (1720cm^{-1}). Bohužel, vlivem vysokého šumu vzniklého při zesílení během zpracování spekter nelze přesně detekovat O – H vazby, jejichž valenční vibrace by měla být v oblasti kolem 3650cm^{-1} . Peak s hodnotou 1366cm^{-1} vpravo od deformační vibrace C - H vazby odpovídá skeletárním vibracím celé molekuly a je zde nepodstatný.

Negativní vliv zesíleného šumu v spektru je vidět zejména u 30. průletu šarže 050224 (Obr. 67). Zde šum zcela překrývá jakékoliv detekovatelné vibrace mimo nejvýraznějších, které pocházejí ze samotného základního řetězce polyethylenu. Jakýkoliv projev – OH či = O skupin je zde znemožněn.



Obr. 66 FTIR spektra měřená na šarži 050314 – 40. průlet



Obr. 67 FTIR spektra měřená na šarži 050224 – 30. průlet

Po analyzování měření metodou FTIR se došlo k názoru, že tato metoda IR spektrofotometrie je pro studium modifikace práškového polymeru nevhodná. Hlavním problémem je, že vzorek je ve formě granulátu, který má malou styčnou plochu s měřicím krystalem a proto standardní reflexní technika za použití HATR nástavce poskytuje velmi nekvalitní, a tudíž špatně vyhodnocené spektra. Jejich zesílením se také zvýrazňuje i šum a nevede ke zlepšení. Na zkoumaných vzorcích nebylo proto zjištěno žádné průkazné navazování karboxylových či hydroxylových skupin na řetězec polymeru. Tato metoda by byla vhodná v případě, kdy by vzorek byl připraven ve formě desky, která by byla v kontaktu s měřicím krystalem po celé své ploše. Lze to provést u spečeného materiálu, kde by se vyhodnocoval stav modifikace po roztavení a opětovném ztuhnutí modifikovaného materiálu. Jednalo by se však stále pouze o kvalitativní vyhodnocení vazeb navázaných na základním řetězci, jelikož kvantitativní vyhodnocování vazeb u této metody nelze provést.

5.2.5 Shrnutí a diskuse DBD modifikace

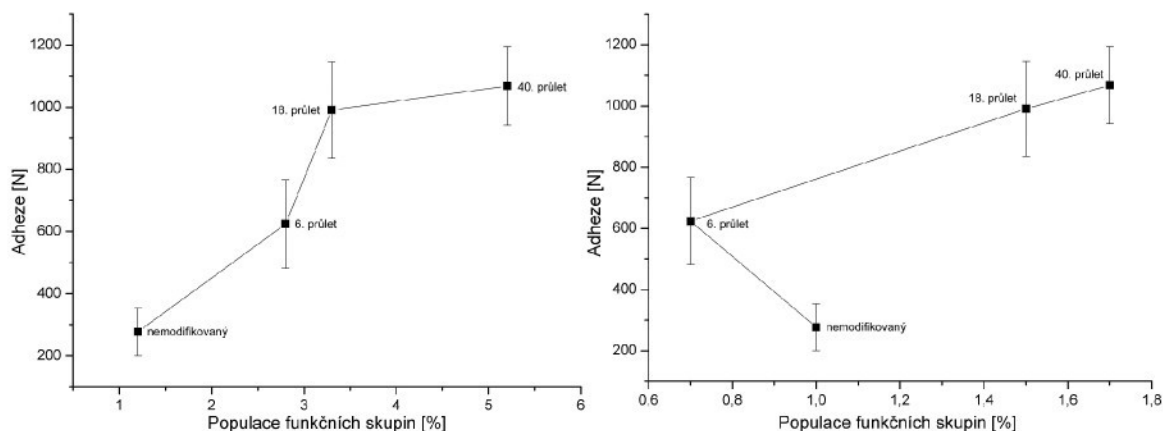
Samotný výboj nemá takový vliv na modifikační účinek pro částice jako radikály vznikající z pracovního média, tj. v tomto případě ze vzduchu. Výboj uvnitř kanálu je filamentární a pravděpodobnost, že částice bude v určitý čas v přímém kontaktu s filamentem je minimální. Energii potřebnou k porušení vazeb na povrchu je nutné získat jinde. Nositel této energie je v DBD systému pracujícím se vzduchem jako pracovním médiem kyslík. Filamentární výboj (Obr. 16) produkuje ozon a atomární kyslík jako jeden z hlavních radikálů a během rekombinace atomárního kyslíku zpět na molekulu odevzdá přebytečnou energii třetímu tělesu, v našem případě buď stěně kanálu nebo částicím. Tato energie o hodnotě 5,1 eV [41, 42], jak již bylo popsáno v kapitole 2.3.2., dostahuje například k oddělení vodíku z řetězce polyethylenu a na tuto volnou vazbu se může navázat jakýkoliv prvek či skupina prvků. Pro případ modifikace polymerů za účelem zvýšení povrchové smáčivosti je výhodné, že dalším radikálem vznikajícím ze vzduchu je rozštěpení molekuly vody, a tudíž možnost navázání OH radikálu na volnou vazbu.

Pro modifikace v systému DBD při použití běžné síťové frekvence a transformace síťového napětí na řádově kV vyplývá, že se vzrůstajícím počtem průletů dochází k výrazné změně povrchových vlastností vlivem nahrazení některých nepolárních CH_x vazeb v řetězci polyethylenu za jiné funkční polární skupiny (Tab. 20, Obr. 65). Tyto změny se navenek projeví tím, že běžný povrchově ani objemově neupravený polymer

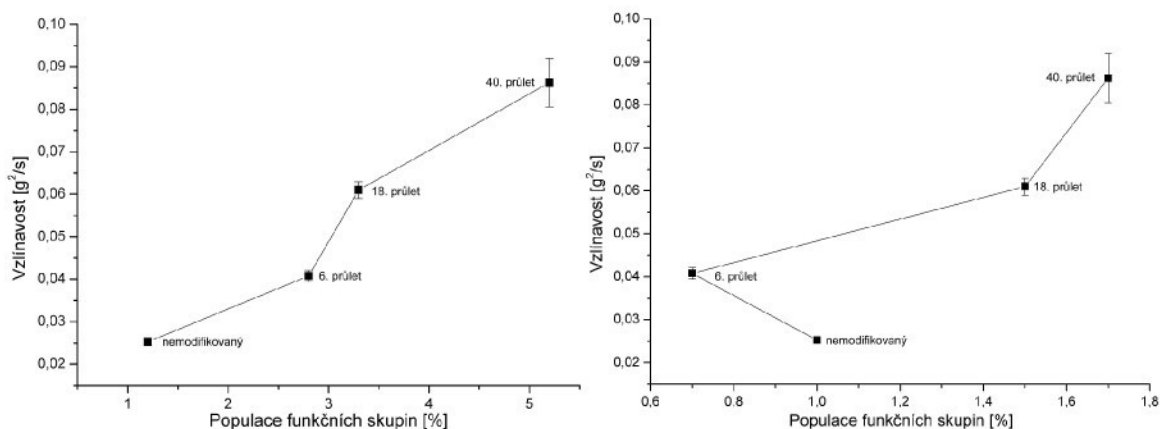
s velmi malou smáčivostí a adhezí získá po modifikaci výrazně lepší smáčivost (Obr. 55, 56) a adhezi ke kovovým substrátům (Obr. 62), které jsou pro průmyslové aplikace typu barvení, zalisování či lepení již postačující.

Z porovnání vlivu délky kanálu, velikosti napětí na elektrodách a typu transformátoru vyplynulo, že pro výslednou modifikaci je postačující napětí nad mezí stability hoření plazmy. Dále se potvrdilo, že pro zvýšení povrchových vlastností je důležitá co nejdelší dráha, kterou setrvá částice v kanálu, respektive co nejdelší doba expozice částice mezi radikály vzniklými v plazmě (atomární kyslík, ozon). Z porovnání typů transformátorů vyplynulo, že je žádoucí co nejprudší nárůst napětí v závislosti na proudu na elektrodách.

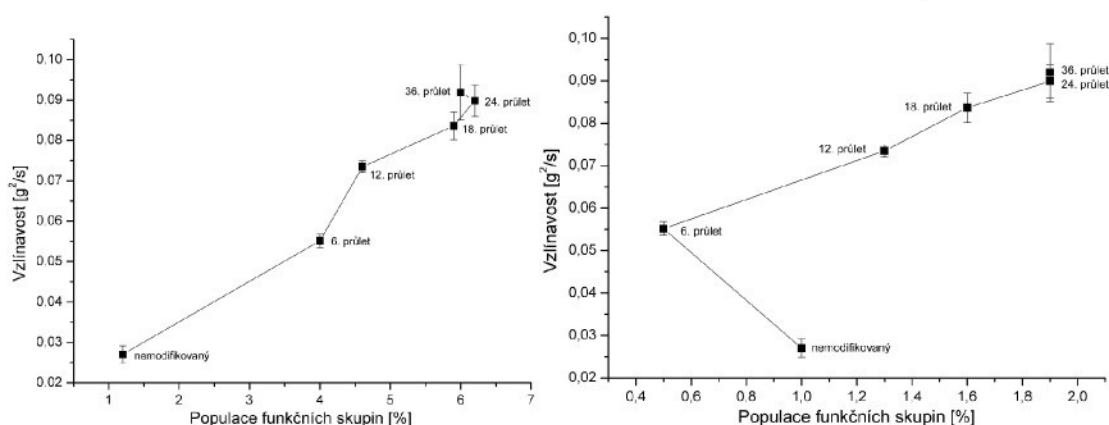
Z grafů závislosti adheze (Obr. 68) a vzlínivosti (Obr. 69 a 70) na populaci funkčních skupin je vidět, že navázání C – OH a C = O vazeb na řetězec polyethyleny je jedním z faktorů, které zvyšuje především smáčivost. V závislosti na poznatcích získaných studiem závislosti adheze a populace funkčních skupin u MW modifikace se ukazuje, že při velkém nárůstu C = O vazeb v řetězci (Obr. 68) dochází k malému nárůstu adheze, čímž by se potvrzovala hypotéza o snižování adheze vlivem navázání C = O vazeb.



Obr. 68 Srovnání adheze 050314 v závislosti na populaci funkčních skupin - Trafo II., 21kV, 242mm kanál; vazba C – OH vlevo, vazba C =O vpravo



Obr. 69 Srovnání vzlínavosti 050314 v závislosti na populaci funkčních skupin - Trafo II., 21kV, 242mm kanál; vazba C – OH vlevo, vazba C = O vpravo



Obr. 70 Srovnání vzlínavosti 050224 v závislosti na populaci funkčních skupin - Trafo I., 21kV, 242mm kanál; vazba C – OH vlevo, vazba C = O vpravo

6 Modelování řetězce PE a jeho vlastností

Pro zjištění vlastností polymeru před a po modifikaci byl Ing. Janem Grégrem z katedry chemie PF TUL v programu ACD/ChemSketch 10.0 (firma ACD/Labs) nasimulován řetězec polyethylenů sestávající se z 175 atomů uhlíku a 352 atomů vodíku. Tento počet je pouze zlomek skutečného počtu atomů v řetězci polyethyleny, ale výpočet byl limitován programem, respektive počtem atomů, se kterými umí program ChemSketch 10.0 operovat. Dále byla na tomto modelu provedena minimalizace energie modelového útvaru molekulární mechanikou MM2 v programu Chem3D od společnosti CambridgeSoft a vizualizace v programu ViewerLite 5.0 (firma Accelrys).

Provedením simulace nemodifikovaného i modifikovaného LDPE polyethyleny bylo sledováno, zda při vložení (navázání) – OH skupiny do řetězce dojde ke stejné změně povrchových vlastností u modelového i skutečného polyethyleny. Při nasimulování nemodifikovaného polyethyleny o složení 85,59 % C a 14,45 % H bylo vypočteno

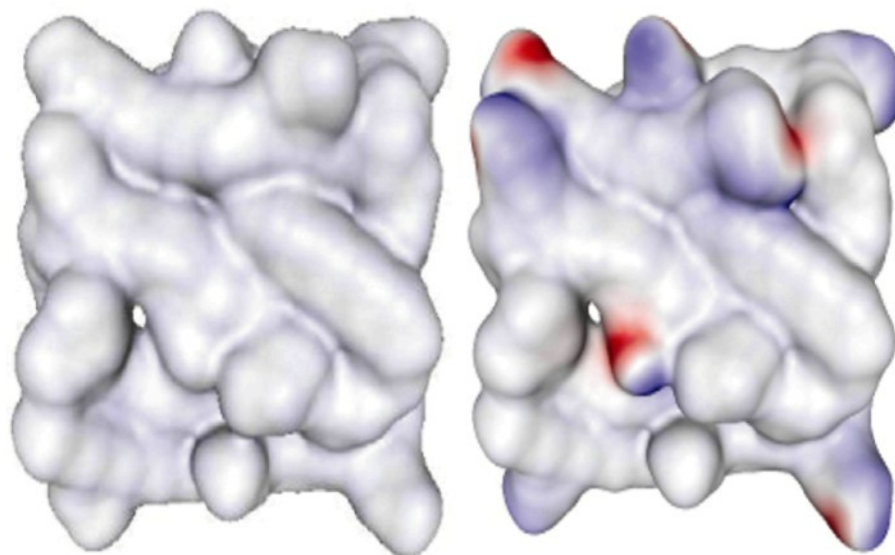
povrchové napětí $32,0 \pm 3$ mN/m, což odpovídá skutečným hodnotám pro polyethylen. Zanesením – OH skupiny do základního řetězce se změnilo povrchové napětí modelu na 36 ± 3 mN/m. Srovnání s reálným modifikovaným polyethylenem je pouze přibližné, neboť odpovídá pouze navázání – OH skupin a u všech reálných vzorků byla změřena alespoň minimální přítomnost C = O skupin. Pokud bychom chtěli provést přibližné srovnání, tak nejvíce se blíží MW modifikaci v kyslíku, kde je celkově navázáno 5 % kyslíku převážně ve formě – OH skupin (hodnota vztlakovosti je $0,0574 \text{ g}^2/\text{s}$). Jak se projeví změny jednotlivých veličin při dosazení kyslíku do nemodifikovaného polyethylenu je vidět v tab. 21. Tyto změny se projeví u všech sledovaných veličin. U hustoty (density) se ukazuje, že změnou navázání jiných atomů dojde k zvýšení vlastní hmotnosti molekuly, ale u skutečného řetězce nelze očekávat tak výraznou změnu v hustotě. V tomto modelu o celkovém počtu 527 atomů se však přidání dalších atomů těžšího prvku projeví nezanedbatelně.

Tab. 21 Změna parametrů pro jednotlivé modely polyethylenu

	Typ modelového polyethylenu	
	„nemodifikovaný“	„modifikovaný“
Molekulární vzorec	$\text{C}_{175} \text{H}_{352}$	$\text{C}_{175} \text{H}_{352} \text{O}_{10}$
Molekulární hmotnost	2456,67	2616,67
Atomární složení	C (85,56%) H (14,44%)	C (80,33%) H (13,56%) O (6,11%)
Molární refraktivita [cm^3]	$812,18 \pm 0,3$	$827,52 \pm 0,3$
Molární objem [cm^3]	$2922,8 \pm 3$	$2897,9 \pm 3$
Parachor [cm^3]	$6955,2 \pm 4$	$7122,5 \pm 4$
Index lomu	$1,467 \pm 0,02$	$1,482 \pm 0,02$
Povrchové napětí [mN/m]	32 ± 3	$36,4 \pm 3$
Hustota [g/cm^3]	$0,84 \pm 0,06$	$0,902 \pm 0,06$
Dielectrická konstanta	$2,18 \pm 0,1$	Nelze programem stanovit
Polarizovatelnost [cm^3]	$321,97 \pm 0,05 \cdot 10^{-24}$	$328,05 \pm 0,5 \cdot 10^{-24}$

V programu ViewerLite byla provedena vizualizace povrchu modelu, která znázorňuje jak se změnilo rozložení elektronů v řetězci navázáním kyslíku. Změna elektronové hustoty je zde prezentována jako změna barvy modelu (Obr. 71). Jak se ukazuje na modelu, toto ovlivnění není jen v místě navázání kyslíku (červeně znázorněné), ale tento efekt se projeví i u nejbližších atomů vodíku (modře znázorněno). V těchto

místech může docházet k reakcím s okolními molekulami, které projevují jako změna smáčivosti.



*Obr. 71 Model řetězce polyethylenu pro simulaci změny elektronegativity –
„nemodifikovaný“ vlevo, „modifikovaný“ vpravo*

Přesný model a postup jednotlivých kroků vizualizace je v Příloze 1.

7 Srovnání MW a DBD modifikace - shrnutí a diskuse

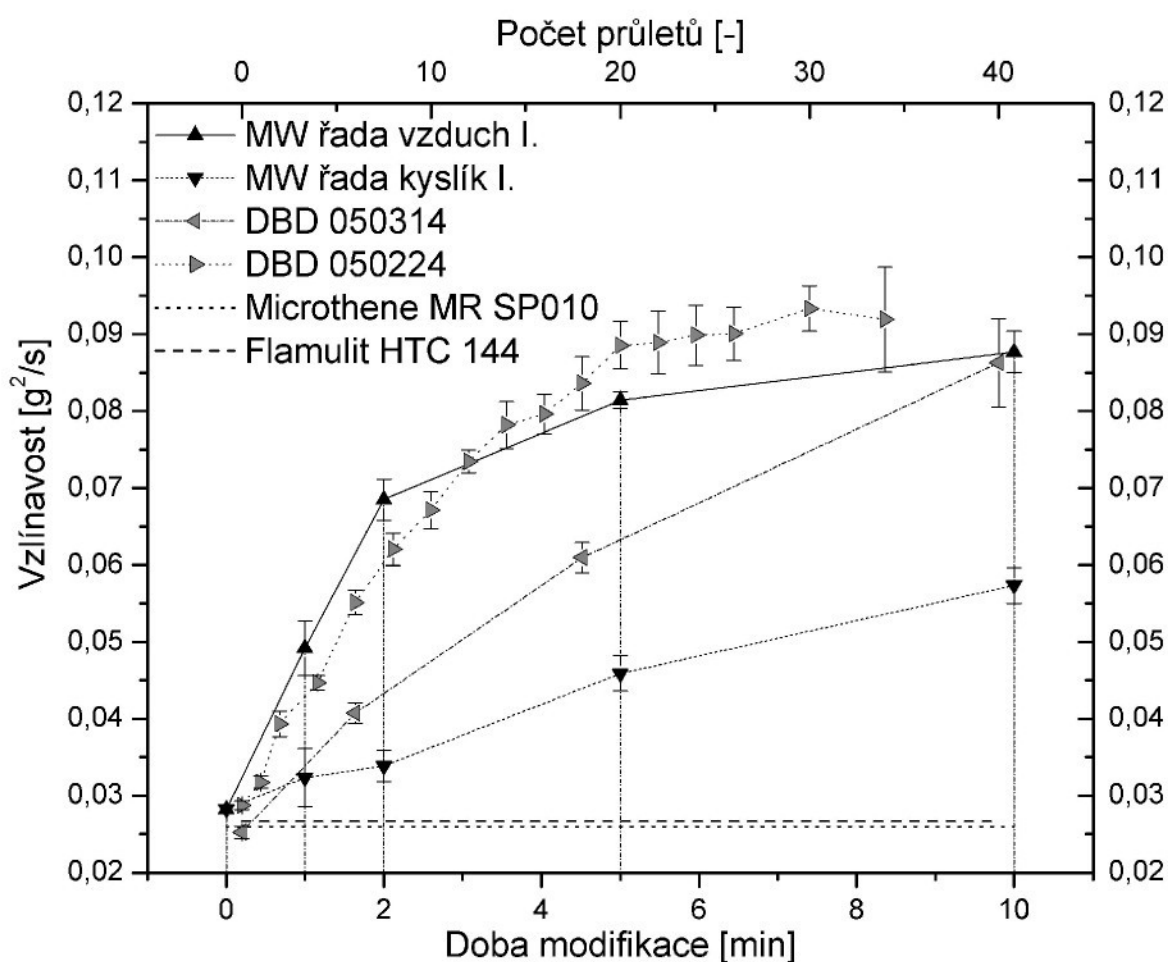
Jak bylo naznačeno, oba typy modifikace mají své výhody i nevýhody. Pokud budeme brát na zřetel pouze technologické aspekty, tak lze pro porovnání zvolit dva parametry. V prvním případě, pokud nás zajímá především zvyšování hydrofility, a s ní související lepší potiskovatelnost a zvýšenou adhezi barviva k polymeru, budeme jako srovnávací parametr brát vzlínavost. Čím bude lepší vzlínavost (smáčivost) polymeru, tím lépe se budou na něj nanášet barviva, dojde k lepší a rovnoměrnější distribuci barviva po povrchu a po zaschnutí bude barvivo lépe držet a odolá většímu mechanickému namáhání, jako je například poškrábání či namáhání obyhem nebo krutem.

Při srovnání dle parametru vzlínavosti (Obr. 72) se vidět, že pro tyto typy aplikací se hodí z MW systému modifikace ve vzduchu jako v pracovním plynu. Hodnoty vzlínavosti jsou, proti kyslíku použitého jako pracovního plynu, výrazně vyšší, a tím pádem lze předpokládat daleko lepší soudržnost barviva s podkladem. Při použití DBD systému jsou výsledky podobné jako u MW systému, jenom se v tomto případě musí vhodně zvolit typ transformátoru. Jak znázorňuje Obr. 72, při použití transformátoru typu Trafo I. dojde k rychlejší saturaci hodnot vzlínavosti, a tím je i použití tohoto typu transformátoru ekonomičtější. Pokud použijeme transformátoru typu Trafo II. nelze z naměřených hodnot přesně určit, kdy dojde k saturaci hodnot vzlínavosti. Jelikož se však pokusy prováděly na stejném typu polymeru, lze předpokládat, že při modifikaci 050314 došlo u 40. průletu k dosažení saturevaného stavu, jelikož modifikace 050224 podobné hodnoty dosáhla již v saturevaném stavu. Modifikace 050224 k dosažení takovéto hodnoty však potřebovala zhruba poloviční počet průletů.

Pokud budeme srovnávat oba typy systému, lze říci, že k dosažení podobné hodnoty vzlínavosti je potřeba u MW systému 10ti minutová modifikace ve vzduchové plazmě a pro DBD systém zhruba 20 průletů při použití transformátoru Trafo I, přičemž jedno prosypání trvá přibližně 20 minut. Na to, který typ modifikace je z ekonomického hlediska výhodnější, by bylo třeba provést důkladnou SWOT analýzu. V prvním přiblížení lze do nákladů zahrnout jednak pořizovací náklady a jednak provozní náklady.

Důležitým aspektem při takovém způsobu porovnání je i celková doba, po kterou trvá modifikace. U MW systému je samotná modifikace 10ti minutová, ostatní technické časy (zasypání polymeru do míchadla, zavření a otevření aparatury, vakuování a zavzdušňování recipientu) lze určit přibližně na 2 hodiny. Celkový čas na modifikaci v MW systému při použití vzduchu v řádech desítek až stovek Pascalu je tedy

přibližně 2 hodiny. Pro DBD systém je celkový čas na modifikaci snadno určením z času pro jednu modifikaci. Technický čas pro DBD systém se skládá ze sestavení a rozložení aparatury, které se provádí pouze jednou a při sériové výrobě se provede pouze na počátku, dále z čištění kanálu po každé modifikaci a samotné doby modifikace. Pro modifikaci stejného množství polymeru (jedna várka v MW systému, cca 300g) je doba odpovídající zhruba 2 minutám. Celkový čas na jednu modifikaci v DBD systému je potom zhruba 20 minut. Modifikace pro 20 průletů tudíž přibližně trvá šest a půl hodiny. Za tento čas lze na MW systému namodifikovat trojnásobné množství polymeru. Tyto časy však platí pouze pro systémy v konfiguraci na jaké byly prováděny pokusy a při použití jiné konfigurace se mohou diametrálně lišit.

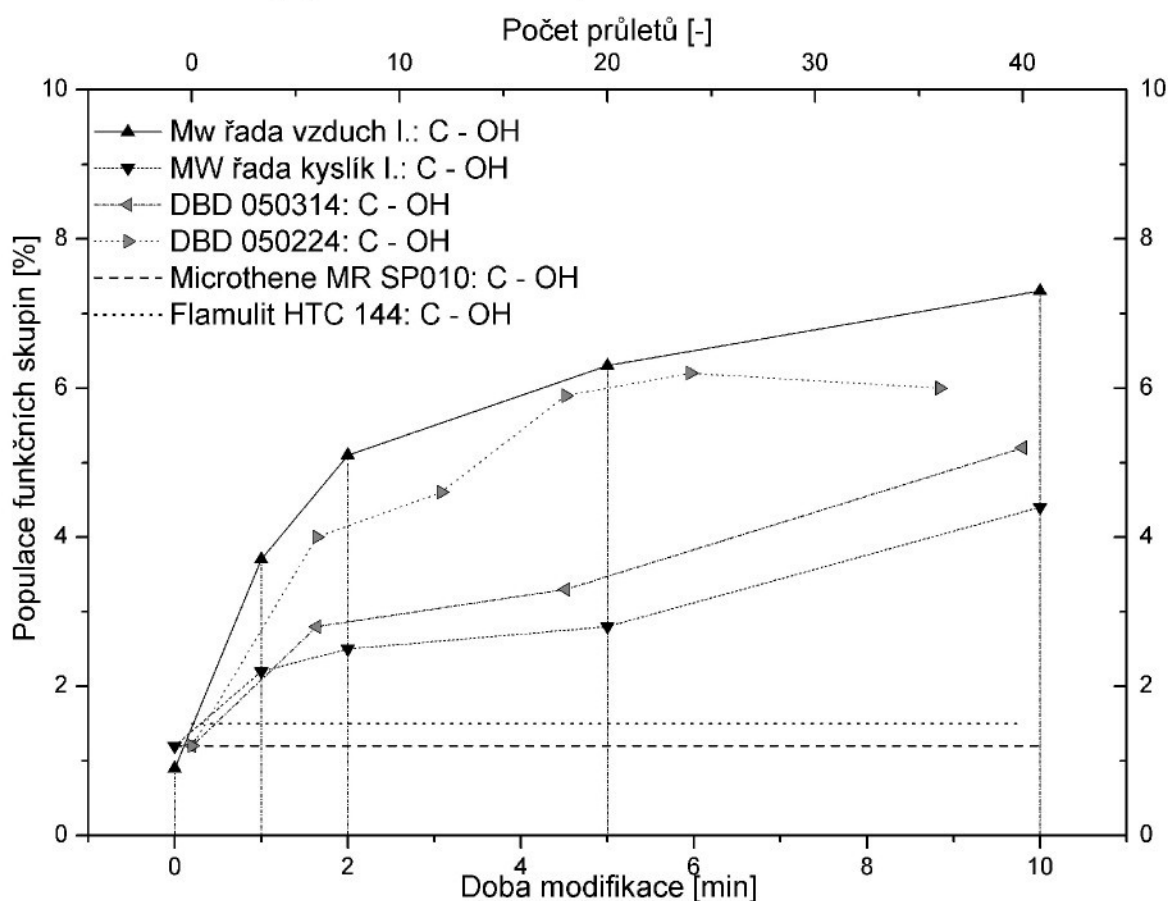


Obr. 72 Srovnání modifikací dle vzlínavosti

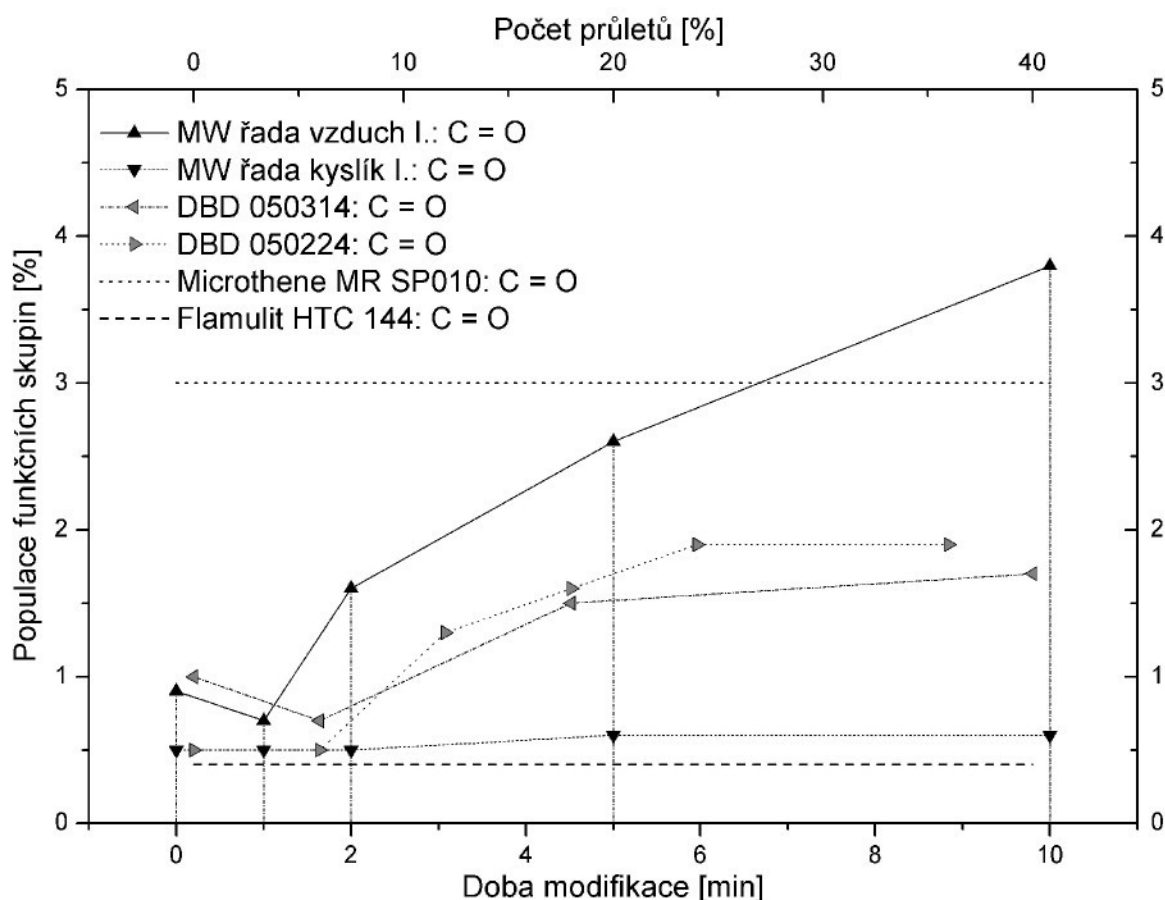
Výsledky měření populace funkčních skupin vztahených k celkové atomární koncentraci uhlíku ($c_C = 100\%$) potvrzují, že změny povrchových vlastností souvisí se změnami vazeb v řetězci polyethylenu, kde C–H vazby (Obr. 73) jsou nahrazeny jinými, jako jsou hydroxylové či karboxylové skupiny. Dle měření metodou ESCA převažují OH vazby, při použití vzduchu jako pracovního média se objevuje i navázání dusíku v podobě

vazby $N - C = O$. Je však zajímavé, že při modifikaci v DBD systému, kde pracovní plyn je vzduch při běžném tlaku 1 atm., se dusík v měřeném vzorku neobjeví, a přitom při použití vzduchu v MW systému je dusík ve vazbách zjištěn (Tab. T7). Detailní pochopení tohoto jevu vyžaduje další studium, které je nad rámec této práce.

Srovnání MW a DBD modifikace měřením vzlínivosti a ESCA dokazuje, že podobných hodnot lze dosáhnout mikrovlnou modifikací při stávajících podmínkách pro 5 minut ve vzduchové plazmě nebo zhruba 20 průletů v daném DBD systému – šarže 050224 (Obr. 72, 73, 74). Pro oba parametry (doba modifikace – počet průletů) dojde k saturaci hodnot vzlínivosti – populace funkčních skupin.



Obr. 73 Srovnání modifikací podle populace funkčních skupin C – OH měřené metodou ESCA, vztaženo k celkové atomární koncentraci uhlíku $c_C = 100 \%$



Obr. 74 Srovnání modifikací podle populace funkčních skupin C = O měřené metodou ESCA, vztaženo k celkové atomární koncentraci uhlíku $c_C = 100\%$

Druhým sledovaným parametrem pro porovnání testovaných systémů bylo srovnání podle adheze. Tento parametr je důležitý, pokud nás z technologického hlediska více zajímá pevnost spojení polymeru s jiným materiálem, jak se děje například při použití polyethylenu jako ochranného povlaku v chemickém či petrochemickém průmyslu. Je známo, že polyethylen je velmi chemicky odolný vůči široké škále chemikálií, na rozdíl od oceli. Pokud chceme podobně chemicky odolnou ocel, musíme použít některou z vysoce legovaných, a tudíž i velmi drahých ocelí. Pokud však použijeme běžnou ocel, která vyhovuje z pevnostního hlediska a povlakuje její vnitřní stranu polyethylenem, dosáhneme stejný efekt za zlomkovou cenu. Při použití běžného polyethylenu je však potíž s jeho malou adhezí ke kovům a může dojít při sebemenším namáhání k oddělení ochranné vrstvy od základního materiálu a k poškození takto chráněného dopravního systému (Obr. 75 vlevo). K takovému namáhání může dojít i při teplotních výkyvech a tím ke změně rozměrů vlivem tepelné dilatace, jelikož ocel má větší tepelnou roztažnost než polyethylen. Tím dojde k namáhání spojení a při jeho nízké pevnosti k porušení.



Obr. 75 Fotografie polyethylenem povlakovaných potrubí. Vlevo s nemodifikovaným polyethylenem, vpravo s modifikovaným polyethylenem

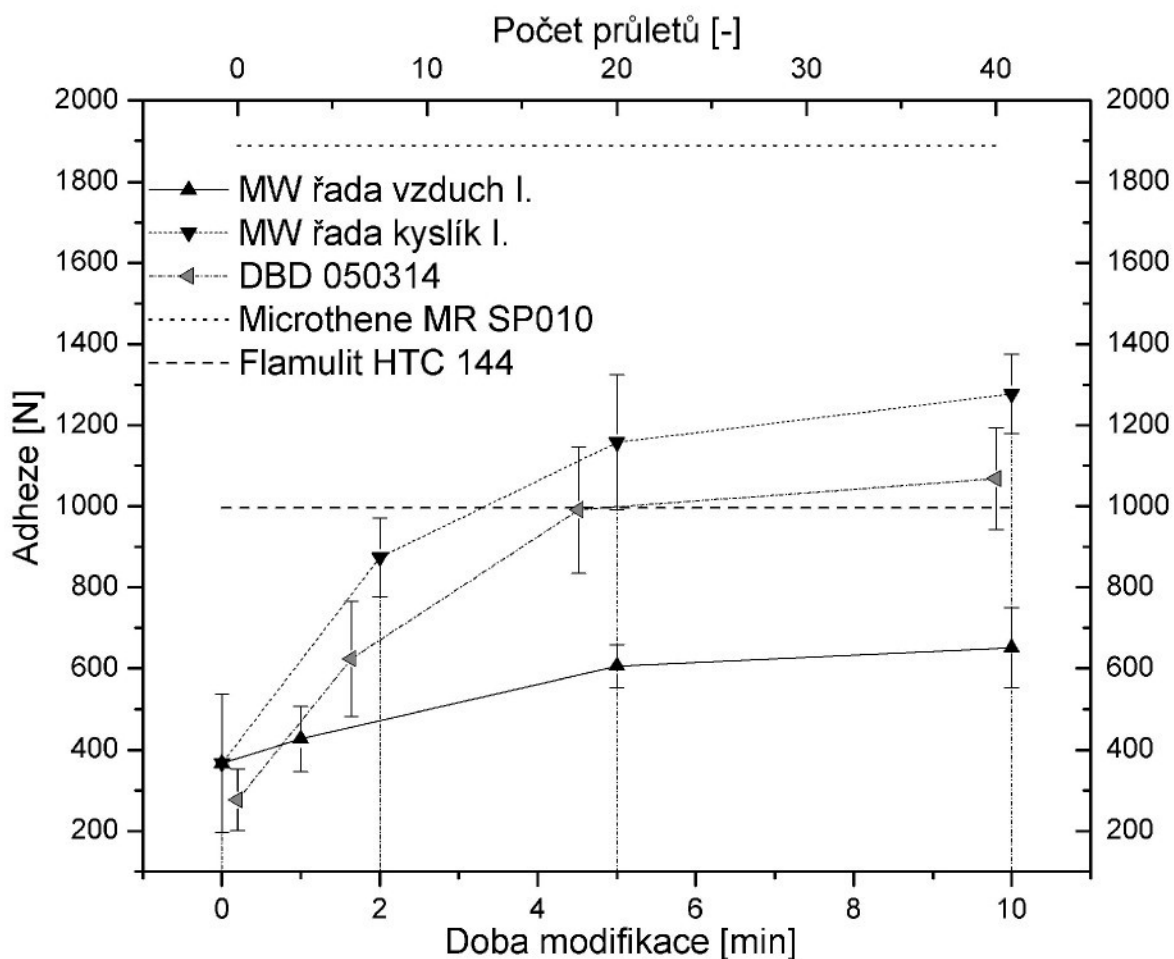
Pokud na tuto aplikaci použijeme modifikovaný polyethylen, jehož povrchové vlastnosti jsou „naladěny“ na lepší adhezní vlastnosti ke kovům (Obr. 75 vpravo), nedojde k takovému porušení a životnost takto ochráněné součástky vzroste několikanásobně (řádově se může jednat i o desetinásobky). Stejně se chovají i chemicky modifikované polymery, ale jejich cena je řádově vyšší než plazmově modifikovaný běžný polyethylen.

Ze srovnání obou systémů za použití parametru adheze (Obr. 76) vyplývá, že pro MW systém je výhodnější použití kyslíku jako pracovního plynu. Získané hodnoty jsou dvojnásobné než při použití vzduchu. Při těchto hodnotách se může stát, že v případě vnitřní poruchy v polyethylenu je adheze vyšší než soudržnost materiálu a dojde k porušení v objemu materiálu dříve než k porušení spojení. Na Obr. 33 je tento jev znázorněn při tahové zkoušce na přípravku. Adheze v tomto případě byla větší než síla potřebná k deformaci polyethylenu při průchodu přípravkem. Zjednodušeně řečeno, došlo dříve k tváření polyethylenu protažením přípravkem než k porušení spojení polyethylenu se substrátem. K porušení integrity polyethylenu nedošlo pouze proto, že přípravek má skosené stěny. Při počátečních testech [68] s přípravkem nebyl vnitřní tvar kuželový, ale válcový a v tomto případě docházelo dříve k přetržení než k porušení adheze. Tento jev trval také při srovnání s chemicky modifikovanými polymery, kde u Microthene MR SP010 docházelo k dřívějšímu porušení objemové integrity polymeru než k porušení spojení (Obr. 76).



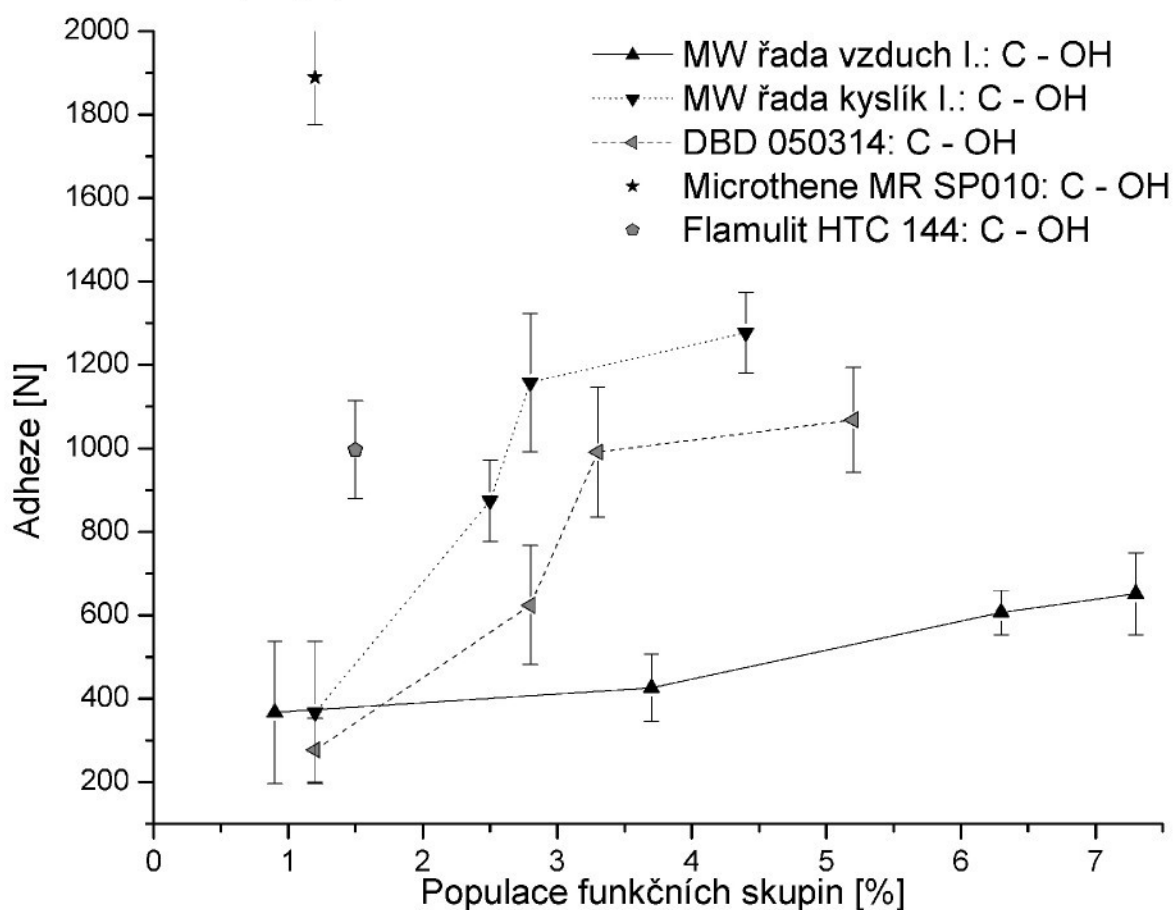
Obr. 76 Fotografie polymeru Microthene MR SP 010 po zkoušce měření adheze

Z naměřených hodnot vyplývá, že adheze polymeru modifikovaného v DBD systému se blíží k hodnotám modifikací v MW kyslíkové plazmě (Obr. 77). Hodnoty adheze pro kyslíkovou plazmu jsou při vyšším modifikačním čase lepší než pro DBD, ale u DBD samozřejmě závisí na použitém transformátoru a délce kanálu. Jinak pro celkové srovnání platí stejné podmínky jako při vztlínivosti, závisí též na provedení systému a ekonomické analýze.

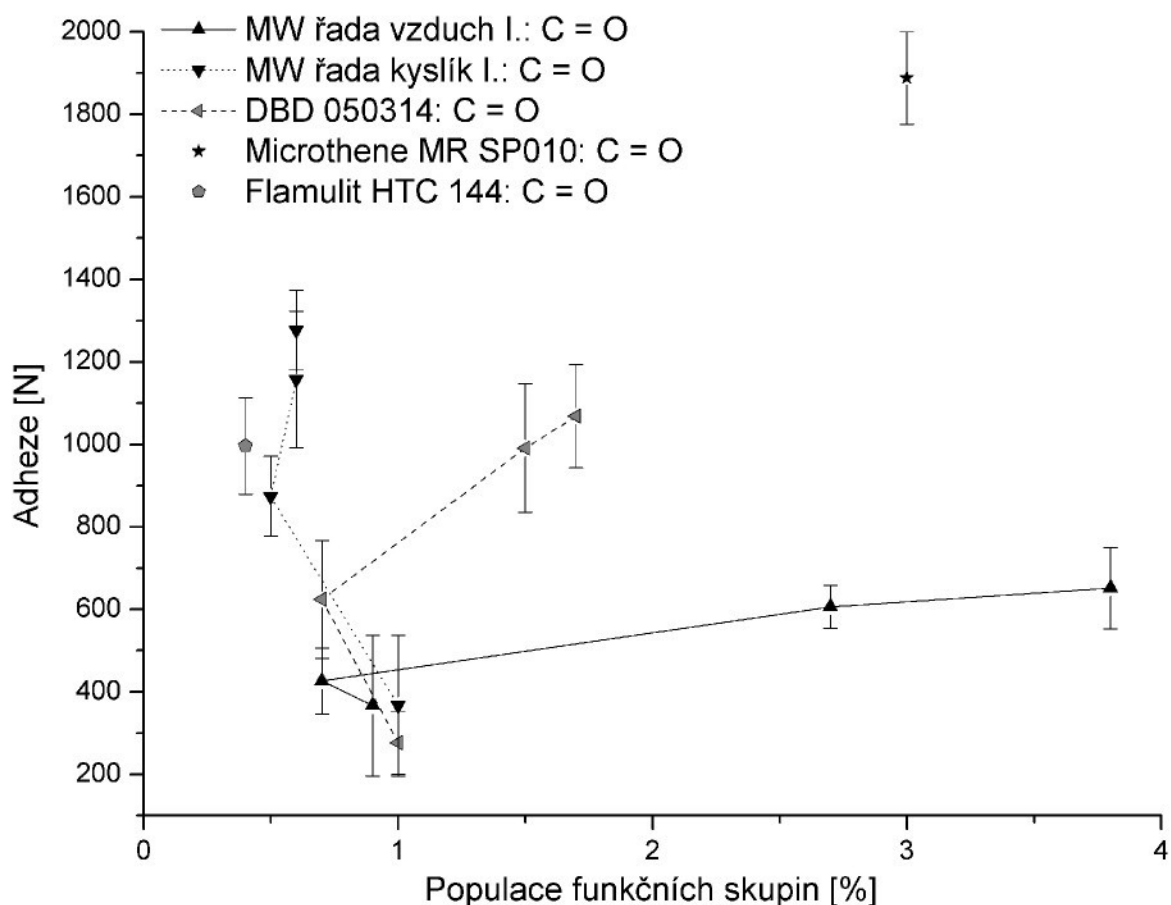


Obr. 77 Srovnání modifikací podle adheze

Srovnání měření adheze v závislosti na populaci funkčních skupin ukazuje, že vliv na adhezi lze považovat za velmi nízký, neboť navázání obou typů vazeb na řetězec během modifikace nebo i po ní nevysvětluje, proč mají chemicky modifikované polymery tak vysokou adhezi při minimálním zastoupení těchto typů vazeb v řetězci. Toto platí u obou typů modifikací, přičemž výsledky MW modifikace v kyslíku a DBD modifikace jsou si velmi podobné. U $C = O$ vazby je tento vliv zanedbatelný, neboť absence tohoto typu vazby v kyslíkem modifikovaném polymeru nebrání k vyšší adhezi než u vzduchem modifikovaného polymeru, který má ve svém řetězci tuto vazbu uplatněnou v největší míře ze všech zkoumaných polymerů (Obr. 79).



Obr. 78 Srovnání modifikací podle adheze v závislosti na populaci funkčních skupin C - OH měřené metodou ESCA, vztaženo k celkové atomární koncentraci uhlíku $c_C = 100 \%$



Obr. 79 Srovnání modifikací podle adheze v závislosti na populaci funkčních skupin C = O měřené metodou ESCA, vztaženo k celkové atomární koncentraci uhlíku $c_C = 100\%$

Jak již bylo řečeno, smáčivost souvisí s přítomností OH skupin. Prokázali jsme, v souladu s literaturou [73, 75], že čím je vyšší populace OH skupin, tím vyšší je i smáčivost. Modelování ukazovalo větší přítomnost polárních skupin při navázání OH skupin. Lze předpokládat, že při dokonalém mikroskopickém kontaktu mezi polymerem a substrátem dojde k vyšší adhezi. Toto je splněno, pokud polymer dokonale zaplní všechny nerovnosti povrchu, tudíž má nízkou viskozitu a vysoký objemový index toku taveniny MVR. Koreponduje to tak i s hodnotami u Flamulitu HTC 144 (Tab. 22, 23) a odpovídají tomu i výsledky reologických vlastností u testovaného polyethylenu CB 9155 [Tab.10, 11] a velice vysoké hodnoty vzlínivosti a nízké hodnoty indexu MVR (Tab. 22, 23) u v prvopočátku testovaného polyethylenu Boracene RM 8343, který dosahoval hodnot adheze před i po modifikaci pouze v desítkách N.

Tab. 22 Objemový index toku taveniny MVR [$\text{cm}^3/10\text{min}$]

Polymer	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]			
	140	170	200	230
Flamulit HTC 144	2.075 ± 0.117	5.176 ± 0.004	11.215 ± 0.017	21.536 ± 0.063
Microthene MR SP020	0.812 ± 0.017	1.554 ± 0.009	2.774 ± 0.012	4.607 ± 0.004
Boracene RM 8343	0.823 ± 0.003	1.489 ± 0.039	2.435 ± 0.006	3.537 ± 0.468

Tab. 23 viskozita η [Pa s]

Polymer	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]			
	140	170	200	230
Flamulit HTC 144	1183.6	474.9	219.2	114.1
Microthene MR SP020	3031	1581.6	886.3	533.4
Boracene RM 8343	2950.1	1625.6	1009.5	694.8

Naproti tomu Microthene MR SP020 má výrazně vysokou vztlánavost a nízký index MVR (Tab. 22, 23). Zároveň má i malé procento populace funkčních skupin. Musí se tudíž jednat o jiný typ docílení vysoké adheze než jen polárními skupinami a jiný typ dosažení dokonalého kontaktu s povrchem substrátu než je daný viskozitou a indexem MVR. Zkoumání přesného tohoto modelu však přesahuje rámec této práce a je to náplň pro následující práce.

Obě výše popsané metody zvyšování povrchových respektive užitných vlastností polymerů mají proti konvenčním chemickým metodám používaných v současnosti jednu podstatnou výhodu. Tou jsou ekologické aspekty při modifikaci. MW systémem pracujícím s kyslíkem nebo vzduchem jako pracovním plynem v hodnotách nízkotlakého vakua. Tento systém neprodukuje žádné škodlivé látky a všechny radikály vzniklé v plazmě se rekombinují před příchodem do vakuových pump v kryogenickém filtru a vlnovcích. U DBD systému je z ekologického hlediska nepřijatelný ozon produkovaný systémem, ale to lze odstranit odsáváním, které zaručí rekombinaci ozonu zpět na O_2 . Z těchto hledisek je výhodnější produkce v MW systému, dále pak DBD systému a nakonec chemicky modifikované polymery.

Další důležitou výhodou, v porovnání s chemicky modifikovanými komerčně využívanými polymery, je výrazná změna v chování povrchu polymeru v kontaktu s kapalinami. Je tím myšlena výrazná změna z hydrofobního na hydrofilní chování

polyolefinů, která je u standardních polyolefinů velmi limitující v aplikacích (barvení, lepení či potiskovatelnost). Jelikož je spotřeba těchto polymerů, zejména v obalové technice, velice rozšířena vede takové omezení k dalším následujícím technologickým úpravám povrchu výrobku, aby se tento jev odstranil. Máme-li technologii, která umožňuje úpravu polymeru ještě ve stádiu polotovaru a která způsobí, že si tuto úpravu polymer udrží i během zpracování, odpadne tak následná technologická modifikace hotového výrobku. Při využití výše popsaných metod modifikace polymerů získáme zároveň s velmi dobrým zvýšením smáčivosti i zvýšení adhezních vlastností, což je například u zkoumaných chemicky modifikovaných polymerů nedosažitelné. Tyto polymery mají při velmi vysoké adhezi velmi nízkou smáčivost, respektive při výrazné změně adhezních vlastností (Obr. 77) nedošlo k žádné změně v smáčivosti (Obr. 72). Hodnoty vzlínivosti jsou pro oba typy chemicky modifikovaného polymeru na hodnotách běžného nemodifikovaného polymeru. Polymer zpracovaný buď mikrovlnným nízkotlakým plazmatem nebo atmosférickým DBD systémem umožňuje změnu obou těchto vlastností naráz, a tudíž jsou tyto systémy velmi výhodné pro aplikace směřující k využití zvýšených povrchových vlastností polymeru.

8 Závěr

8.1 MW modifikace

- Modifikace mikrovlnným systémem v nízkotlaké plazmě zaručuje dosažení požadovaných povrchových vlastností u polymerů.
- Mikrovlnná modifikace ve vzduchu je lepší pro zvyšování povrchových vlastností směrem ke smáčivosti.
- Mikrovlnná modifikace v kyslíku je lepší pro zvyšování povrchových vlastností směrem k adhezním záležitostem. Zároveň se dosahují adheze srovnatelné s polymery speciálně určenými pro adhezní aplikace již při 3 minutové modifikaci.
- Na základě získaných poznatků byli vyvinuty systémy umožňující průmyslovou modifikaci práškových materiálů v MW konfiguraci.

8.2 DBD modifikace

- Tento typ atmosférického plazmového procesu je zejména výhodný pro zvyšování povrchových vlastností směrem ke smáčivosti. K dosažení nejlepších výsledků v porovnání s MW postačuje již 10 průletů částic systémem.
- DBD modifikace je na srovnatelných adhezních vlastnostech již pod 20 průletů částic systémem.

8.3 Srovnání MW a DBD způsobu modifikace

- Oba typy modifikací zvyšují povrchové vlastnosti polymerů.
- U polyethylenu dochází při použití obou systémů k výrazné změně z hydrofobního na hydrofilní chování.
- Změna na hydrofilní chování je zejména výhodná se zároveň se zvyšující adhezí ke kovovým substrátům na rozdíl od chemicky modifikovaných speciálních polymerů, jejichž velmi dobrou adhezi provází zároveň velmi nízká smáčivost povrchu.
- DBD systém je výhodnější pro aplikace směřující k využití velmi dobré smáčivosti povrchu polymeru – barvení, potiskovatelnost.
- U obou typů modifikace je velmi dobrá stabilita modifikace v dlouhém časovém horizontu řádově stovky dnů.

- Určení výhodnosti obou systémů vyžaduje důkladnou ekonomickou analýzu, která ukáže ekonomicky výhodnější systém.

9 Literatura

- [1] S. M. Rosnagel, et al, Handbook of Plasma Processing Technology, Noyes Publications, NY (1990) ISBN 0-8155-1220-1
- [2] M. J. Yanjarappa, S. Sivaram, Recent Developments in the Synthesis of Functional poly(olefin)s, Prog. Polym. Sci 27 (2002) 1347 - 1398
- [3] D. T. Clark, A. Dilks, D. Shuttleworth, The Application of Plasmas to the Synthesis and Surface Modification of Polymers - Polymer Surfaces (D. T. Clark, W. J. Feast, editors) John Wiley & Sons (1978) ISBN 0-471-99614-9
- [4] Ch. Oehr, Plasma surface Modification of polymers for Biomedical Use, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208 (2003) 40 –47
- [5] D. Hegemann, et al, Plasma treatment of Polymers For surface and Adhesion Improvement, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208 (2003) 281 – 286
- [6] A.B. Gilman, Treatment of Polypropylene Films in an Air Low-frequency Glow Discharge, High Energy Chemistry 37 (2003) 17-23
- [7] B. Tomcik, et al, Modification of Wettability of Polymer Surfaces by Microwave Plasmas, Journal of Polymer Research Taiwan 8 (4) (2001) 259 - 266
- [8] S. Meiners, et al, Surface Modification of Polymer Materials by Transient Gas Discharges at atmospheric Pressure, Surface and Coatings Technology, 98 (1998) 1121-1127
- [9] F. Arefi-Khonsari, et al, Plasma Processing of Polymers for Enhanced Adhesion to Metals and Other Materials, High Temperature Material Processes 4 (2000) 537-551
- [10] R. Suchentrunk, G. Staudigl, D. Jonke, H. J. Fuesser, Industrial Application for Plasma Process – Examples and Trends, Surface and Coatings Technology 97 (1997) 1-9
- [11] K. Pochner, W.Neff, R.Lebert, Atmospheric Pressure Gas Discharges for Surface Treatment, Surface and Coating Technology, 74-75 (1995) 394-398
- [12] A.P. Naparovich, Critical Review of Atmospheric Pressure Discharges Producing Non-Thermal Plasma, Trotsky Institute for Innovation and Fusion Research, 25.5.2000
- [13] H. Biederman, Y. Osada, Plasma Polymerization Processes, chapter 2. Fundamentals of Plasma Physic, Elsevier (1992) ISBN 0-444-88724-5
- [14] E. M. Ferreira, D. Laureiro, Journal of Applied Physic 17 (1984) 1175

- [15] M. R. Wertheimer, M. Moisan, Comparison of Microwave and Lower Frequency Discharges for Plasma Polymerization, American Chemical Society 193: 40-PMSE (1987)
- [16] R. Claude, M. Moisan, M. R. Wertheimer, Z. Zakrzewski, Comparison of Microwave and Lower Frequency Discharges for Plasma Polymerization, Applied Physic Letters 50 (1987) 1797-1799
- [17] M. R. Wertheimer, et al, Effect of Frequency from Low- Frequency to Microwave on the Plasma Deposition of Thin-Films, Pure & Applied Chem. 60 (1988) 815 - 820
- [18] L. Aubrecht, Corona Discharges on Plants and Trees, Department of Physics, Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University, Praha
- [19] F. Massines, et al, Atmospheric Pressure Dielectric Controlled Glow Discharges: Diagnostic and Modelling, American Institute of Physic, 306, (1996)
- [20] U. Kogelschatz, Fundamentals and Applications of Dielectric Barrier Discharges, ABB Corporate Research Ltd, 2000
- [21] J. Salge, Plasma-Assisted Deposition at Atmospheric Pressure, Surface and Coatings Technology, 80 (1996) 1-7
- [22] S. Meiners, et. al, Surface Modification of Polymer Materials by Transient Gas Discharges at Atmospheric Pressure, Surface and Coating Technology 98 (1998) 1121-1127
- [23] C. M. Chan, T.-M. ko, H. Hiraoka, Polymer Surface Modification by Plasma and Photon, Surface Science Report, 24 (1996) 1-54
- [24] H. Boenig. Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology, Technomic Publishing, Lancaster, Basel, (1990) ISBN 0-877-62538-7
- [25] B. D. Ratner, Surface analysis methods for characterizing polymeric biomaterials, J. Biomater. Sci. Polymer Edn., Vol. 13, No. 6 (2002) 593–621
- [26] M. R. Wertheimer, et al, Plasma Treatment of Polymers to Improve Adhesion - Adhesion Promotion Techniques (K.L. Mittal, A. Pizzi, editors), Marcel Dekker, Inc., (1997) 139-173
- [27] Deepak Prasad Subedi: Surface modification of polymers by low tempersture plasmas, disertační práce, Masarykova univerzita Brno, 2002
- [28] N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster (1996) ISBN 1-566-76337-1

- [29] S. F. Miralai, et al, Electrical and Optical Diagnostics of DBD in He and N₂ for Polymer Treatment, *Plasmas and Polymers*, 5 (2000) 63-77
- [30] M. J. Shenton, G. C. Stevens, Surface Modification of Polymer Surfaces: Atmospheric Plasma Versus Vacuum Plasma Treatments, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 2761-2768
- [31] St. Kropke, et al, Atmospheric Pressure DC Glow Discharge for Polymer Surface Treatment, *Surface and Coatings Technology*, 142-126 (2001) 512-516
- [32] P. Favia, R. d'Agostino, Plasma Treatments and Plasma Deposition of Polymers for Biomedical Application, *Surface and Coatings Technology*, 98 (1998) 1102-1106
- [33] K. W. Gerstenberg, A Reactor for Plasma Polymerization on Polymer Films, *Materials Science and Engineering*, A139 (1991) 110-119
- [34] H. Biederman, P. Zakouril, J. Glosik, D. Slavinska, Plasma Treatment of Solid Surfaces for Enhanced Wettability, XIIth ESCAMPIG Internationale Conference, Noordwijkerhout, The Netherlands, 1994
- [35] L. Zajickova, et al, Plasma Modification of Polycarbonates, *Surface and Coatings Technology*, 142-144 (2001) 449-454
- [36] S. Chen, S. Ono, S. Teii, T. Yoshino, Improvement of the Adhesion of the Resin to the Metal Surface by Using Plasma Jet, *Surface and Coatings Technology*, 97 (1997) 378-384
- [37] D. Hegemann, H. Brunner, Ch. Oehr, Plasma Treatment of Polymers for Surface and Adhesion Improvement, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, (2003)
- [38] F. Normand, et al, Surface Treatment of Polypropylene by Oxygen Microwave Discharge, *Materials Science and Engineering*, A139 (1991) 103-109
- [39] A. Granier, et al, Characterisation of a Low-Pressure Oxygen Discharge Created by Surface Waves, *Journal Phys. D*, 22 (1989) 1487-1496
- [40] C. Boisse-Laporte, et al, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, 25 (1989) 167-189
- [41] R. J. Cvetanovic, Molecular Rearrangements in the Reactions of oxygen atoms with olefins, *Can. Journal Chem.*, 36 (1958) 623-634
- [42] R. J. Cvetanovic, Relative Rates of Reactions of Oxygen Atoms with Olefins, *Journal Chem. Phys.*, 30 (1959) 19-27
- [43] H. V. Boenig, *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*, chapter XII, Surface Treatment of Materials by Plasma Exposure, Technomic Publishing Co., Inc.

- [44] L. Cvrček, Plazmová polymerizace difúzně bariérových vrstev a její aplikace, disertační práce, Západočeská univerzita v Plzni, 2002
- [45] D. Briggs, et al, Electrical discharge treatment of polypropylene film, Polymer 24 (1983), 47-52
- [46] H.A. Argit, Enhanced wettability of hope films , patent US4338420 (1980)
- [47] R. Foerch, et al, Modification of polymer surfaces by two-step reactions patent US5147678 (1989)
- [48] F.L. Paulauskas, et al., Microwave and plasma-assisted modification of composite fiber surface topography, patent US6514449 (2000)
- [49] <http://www.materia.fr>, propagační materiály
- [50] K. Li, et al, Surface modification using an atmospheric pressure glow discharge plasma source , patent US6497826 (2000), patent US6502588 (2000), US6221268 (1998), US6214249 (1998)
- [51] Z. Hubicka, et. al, Plasma Sources Sci. Technol. 11 (2002) 195-202
- [52] M. Cada, et. al, Surface and coating Technology 177-178 (2004) 699-704
- [53] S. Meiners, et al, Surface Modification of Polymer Materials by Transient Gas Discharges at Atmospheric Pressure, Surface and Coatings Technology, 98 (1998) 1121-1127
- [54] L. K. Dieter, et al, patent DE 41 41 805 A 1, (1993)
- [55] S. W. Gutowski, et al, Surface Treatment of Polymers, Int. Patent WO 95/20006, (1995)
- [56] M. Nakayama, et al, Inorganic Powders With Improved Dispersibility, US Patent 4810524 (1986)
- [57] C. Arpagause, et. al, Chem. Eng. Technol. No 1., 28 (2005) 87 - 94
- [58] M. Hirose, et al, Apparatus for Treating Powdery Materials Utilizing Microwave Plasma, Eur. Patent 0 039 517, (1983)
- [59] R. J. Babacz, Continous Plasma Activated Species Treatment Process for Particulate, US Patent 5,234,723, (1990)
- [60] C. Arpagaus, et al, Short-time Plasma surface Modification of HDPE powder in a Plasma Downer Reactor – Process, Wettability Improvement and Ageing Effects, Applied Surface Science 252 (2005) 1581-1595
- [61] S. Ikeda, et al, Powder Treating Method and Apparatus, Eur. Patent 0 254 424 A2, (1988)

- [62] I. O. Salyer, J. E. Davison, Thermal Energy Storage in Crosslinked Pellets of High-Density Polyethylene for Home Heating and Cooling via Off-Peak Electric Power Utilization, *J. Appl. Pol. Sci.*, 28, (1983) 2903
- [63] I.-H. Loh, et al, Thermal Energy Storage Powdered Material, US Patent 4,626,473, (1985)
- [64] K. Yanagihara, et al, Coated Ultrafine Particle or Its Film and Method and Device for Forming Said Particle or Film, patent JP58100601, (1983)
- [65] F. Kaufman, *Journal Chem. Phys.*, 28 (1958) 352
- [66] H. Bickmann, et al. Apparatus for plasma treatment of fine grained materials, patent US5670065 (1995)
- [67] Mleziva J., Šňupárek J. *Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles, Praha 2000
- [68] J. Hladík, *Návrh metodiky řešení adheze polymerního povlaku ke kovovým substrátům*, diplomová práce, Liberec 2003
- [69] E.W. Washburn, *Physical Review*, Vol. XVII, No. 3 (1921) 273 – 283
- [70] J. Pluhař, et al. *Nauka o materiálu*, SNTL Praha, 1993
- [71] M. Trchová, *Metodická příručka pro uživatele FTIR spektrometru*, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha 2000
- [72] H. Yasuda, *Plasma polymerization*, Academic press Inc. (1985) ISBN 0-12-768760-2
- [73] J. Sláma, *semestrální práce*, Fakulta elektrotechnická, České vysoké učení technické, Praha 2005
- [74] A.H. Landrock, *Adhesives technology Handbook*, Noyes publications, USA, (1985) ISBN 0-8155-1040-3
- [75] J. Peterka, *Lepení konstrukčních materiálů ve strojírenství*, SNTL Praha 1980

10 Publikační činnost autora

Patenty

P. Špatenka, J. Hladík, J. Píchal, Zařízení pro atmosférickou plazmovou úpravu povrchu práškového nebo granulovaného materiálu, užitný vzor číslo zápisu 16639, číslo přihlášky 2006-17564, Int. Cl B01J 19/08 (2006)

Příspěvky v mezinárodních časopisech

[1] J. Hladík, P. Špatenka, L. Aubrecht, J. Píchal, New Method of Microwave Plasma Treatment of HDPE Powders, CZECHOSLOVAK JOURNAL of PHYSICS, Supplement B, Vol 56. (2006), p. 1120-1125 ISSN 0011-4626

[2] J. Píchal, J. Hladík, L. Aubrecht, P. Špatenka, DBD Modification of Polyethylene Powder Hydrophobicity, CZECHOSLOVAK JOURNAL of PHYSICS, Supplement B, Vol 56. (2006), p. 1290-1296 ISSN 0011-4626,

Příspěvky ve sbornících

[1] A. Kolouch, J. Hladík, P. Špatenka, Influence of Different Type of Plasma Sources on a Surface Treatment of Polymers, Proceedings of the XIVth Symposium on Application of Plasma Processes, Liptovský Mikuláš, 2003, p. 213, ISBN 80-8040-195-0

[2] A. Kolouch, J. Hladík, P. Špatenka, P. Knoth, A. Pfitzmann, Influence of Different Type of Plasma Sources on a Surface Treatment of Polymers, Summer School: Technology of Carbon Surfaces, Abstract Book, Szklarska Poreba, Poland, 2003, p. 16

[3] J. Hladík, P. Špatenka, A. Kolouch, P. Hedbavny, Design of the Apparatus for Microwave Plasma Modification, 21st Symposium on Plasma Physics and Technology, Praha, 2004, p. 114, ISBN 80-01-03015-6

[4] J. Hladík, P. Špatenka, P. Knoth, Plasma Treatment of Polyethylene Powder for Better Adhesion to Metal Substrate, Ninth International Conference on Plasma Surface Engineering - Abstract, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2004, p. 219

- [5] J. Hladík, A. Kolouch, P. Špatenka, Studium plazmové modifikace PE granulátu, Sborník přednášek a prezentací 1. Mezinárodního semináře progresivních a netradičních technologií povrchových úprav, Čejkovice, 2004, p. 35-36, ISBN 80-239-3764-2
- [6] J. Hladík, A. Kolouch, M. Jodas, P. Špatenka, Plasma Treatment of a Polyethylene Powder-Effect of Plasma Penetration Under the Upper layer of the Powder, Book of Contributed Papers of the 15th Symposium on Applications of Plasma Processes and 3rd EU-Japan Joint symposium on Plasma Processing, Podbánské, Slovakia, 2005, p. 169-170, ISBN 80-223-2018-8
- [7] J. Hladík, M. Jodas, A. Kolouch, P. Špatenka, Penetration of the Active Particles to the Powder, Abstract Book of 4th Nanodiamond and Related Materials and 6th Diamond and Related Films, Zakopane, Slovakia, 2005, p. 111, ISBN 83-917309-5-6
- [8] J. Píchal, J. Hladík, L. Aubrecht, P. Špatenka, Surface Modification of Polyethylene Powder by Atmospheric Air Plasma, 2nd International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications CAPPSSA 2005 Processing, 2005, Bruges, Belgium, p. 281-284, ISBN 908086692X
- [9] P. Špatenka, J. Hladík, A. Kolouch, A. Pfitzmann, P. Knoth, Plasma Treatment of Polyethylene Powder - Process and Application, 48th Annual Technical Conference Proceedings (2005), ISSN 0737-5921, accepted paper
- [10] J. Hladík, P. Špatenka, Vliv stárnutí na modifikace PE MW downstream plazmatem, 2. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Brno, 2005, p. 88 – 90. ISBN 80-239-6135-7
- [11] P. Špatenka, J. Hladík, L. Píchal, L. Aubrecht, New Method of Microwave Plasma Treatment of HDPE Powders, Programme & Abstract Book of 22nd SPPT (2006), p. 73, ISBN 80-01-03506-9
- [12] J. Píchal, J. Hladík, L. Aubrecht, P. Špatenka, DBD Modification of Polyethylene Powder Hydrophobicity, Programme & Abstract Book of 22nd SPPT (2006), p. 89, ISBN 80-01-03506-9

[13] J. Píchal, J. Hladík, P. Špatenka, L. Aubrecht, Application of Atmospheric Dielectric Barrier Discharge Plasma for Polyethylene Powder modification, Problems of Atomic Science and Technology - Series: Plasma Physics, ISSN 1562-6016 – Submitted

[14] J. Hladík, J. Píchal, P. Špatenka, Modification of polyethylene powder hydrophobicity by means of atmospheric dielectric barrier discharge plasma, Vacuum and Plasma Surface Engeneering - Book of abstract (2006), p. 23, ISBN 80-7372-129-5

[15] Píchal, J. - Aubrecht, L. - Scholtz, V. - Hladík, J. - Špatenka, P.: Application of Atmospheric Air Plasma for Polyethylene Powder Modification. In IEEE Conference Records. New Jersey: IEEE, 2006, p. 237

Prezentace práce na konferencích

[1] XIVth Symposium on Application of Plasma Processes, 13 - 18. 1. 2003, Liptovský Mikuláš, Slovakia – poster

[2] Międzynarodowe Sympozjum Studenckie Szkół Wszysch w Euroregionie Nysa, 16 – 18. 5. 2003, Jelenia Gora, Poland – přednáška

[3] Summer School: Technology of Carbon Surfaces, 21. – 25. 10. 2003, Szklarska Poreba, Poland - poster

[4] 21st Symposium on Plasma Physics and Technology, 14 - 17. 6. 2004, Praha, CZ - poster

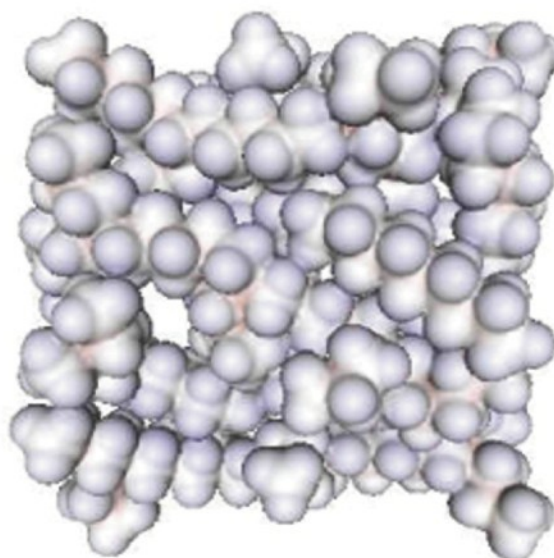
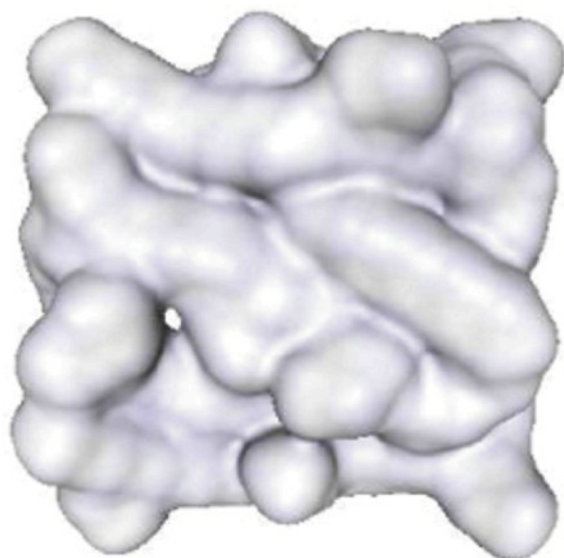
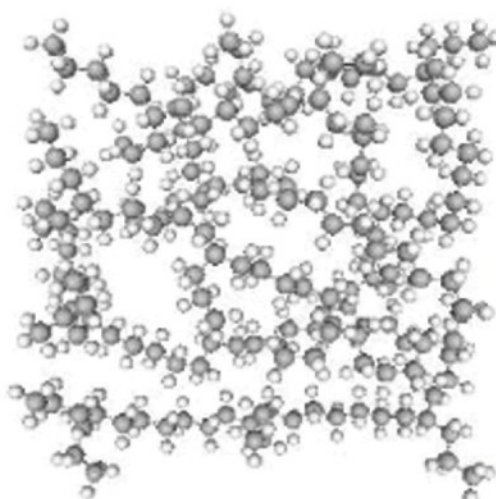
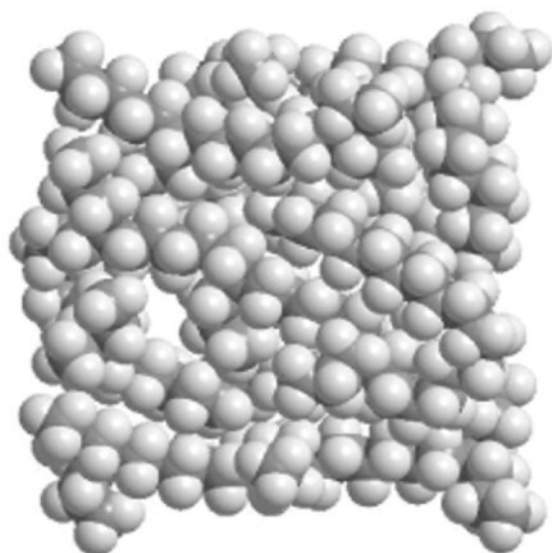
[5] Ninth International Conference on Plasma Surface Engineering, 13. - 17. 9. 2004, Garmisch-Partenkirchen, Germany - poster

[6] 15th Symposium on Applications on Plasma Processes and 3rd EU-Japan Joint symposium on Plasma Processing, 15. - 20. 1. 2005, Podbánské, Slovakia - poster

[7] 4-th Nanodiamond and Related Materials jointly with 6-th Diamond and Related Films, 28.6. – 1.7. 2005, Zakopane, Poland - poster

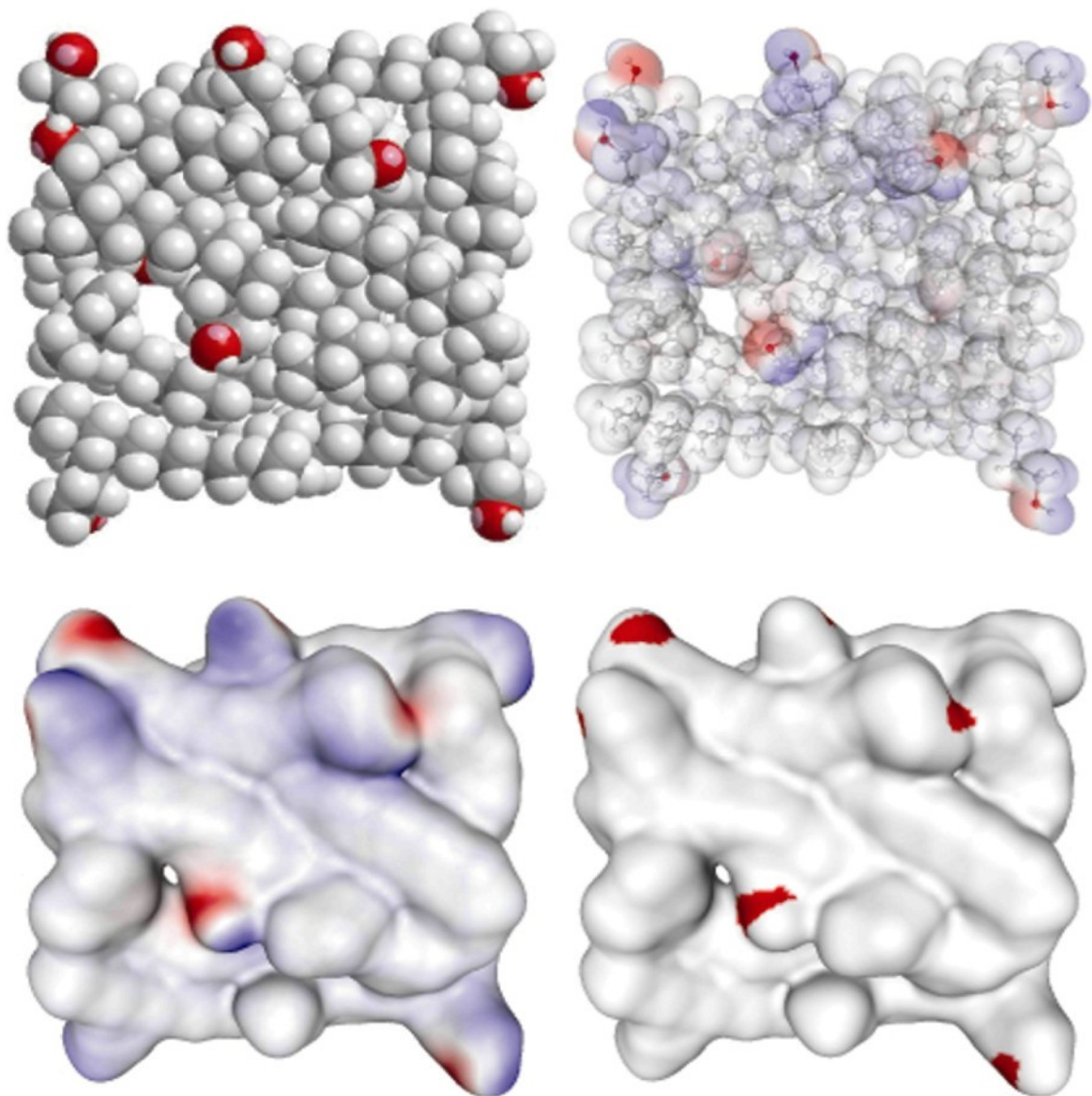
- [8] 2nd International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications CAPPSSA 2005, 30.8. - 2.9. 2005, Bruges, Belgium - poster
- [9] European Congress on Advanced Materials and Processes - EUROMAT 2005 FEMS, 5. - 8. 9. 2005, Praha, CZ – poster
- [10] 22nd Symposium on Plasma Physics and Technology, 26. – 29. 6. 2006, Praha, CZ – 2x poster
- [11] 11th International Conference – School on Plasma Physics and Controlled Fusion, 11. – 16. 9. 2006, Alushta, Ukraine – 2x poster
- [12] Vacuum and Plasma Surface Engineering, 26. – 27.10. 2006, Hejnice, CZ – poster

Molecular formula	= $C_{175}H_{352}$
Formula weight	= 2456.66738
Composition	= C(85.56%) H(14.44%)
Molar refractivity	= $812.18 \pm 0.3 \text{ cm}^3$
Molar volume	= $2922.8 \pm 3.0 \text{ cm}^3$
Parachor	= $6955.2 \pm 4.0 \text{ cm}^3$
Index of refraction	= 1.467 ± 0.02
Surface tension	= $32.0 \pm 3.0 \text{ mN/m}$
Density	= $0.840 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$
Dielectric constant	= 2.18 ± 0.1
Polarizability	= $321.97 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$



*Model nemodifikovaného polyethylenu, vytvorené v programu ChemSketch 10.0, Chem3D
CambridgeSoft a ViewerLite5.0*

Molecular Formula	= $C_{175}H_{352}O_{10}$
Formula Weight	= 2616.66138
Composition	= C(80.33%) H(13.56%) O(6.11%)
Molar Refractivity	= $827.52 \pm 0.3 \text{ cm}^3$
Molar Volume	= $2897.9 \pm 3.0 \text{ cm}^3$
Parachor	= $7122.5 \pm 4.0 \text{ cm}^3$
Index of Refraction	= 1.482 ± 0.02
Surface Tension	= $36.4 \pm 3.0 \text{ dyne/cm}$
Density	= $0.902 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$
Dielectric Constant	= Not available
Polarizability	= $328.05 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$



*Model modifikovaného polyethylenu, vytvorené v programe ChemSketch 10.0, Chem3D
CambridgeSoft a ViewerLite5.0*

Příloha