



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Kovové vrstvy na polymerním povrchu

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Kateřina Keslerová**
Vedoucí práce: Ing. Jan Grégr





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials
Author: **Kateřina Keslerová**
Supervisor: Ing. Jan Grégr



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Keslerová**
Osobní číslo: **M13000154**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Kovové vrstvy na polymerním povrchu**
Zadávající katedra: **Katedra chemie**

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

1. Rešerše problematiky přípravy kovových vrstev na polymerním povrchu.
2. Experimenty přípravy kovových vrstev na polymerních fóliích a textiliích.
3. Charakterizace získaných produktů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

- Arefi-Khonsari F., Kurdi J., Tatoulian M., Amouroux J.: Surface and Coatings Technology 142-444, 437-448 (2001).
- Fávaro S. L., Rubira A. F., Muniz E. C., Radovanovic E.: Polymer Degradation and Stability 92, 1219-1226 (2007).

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jan Grégr

Katedra chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Veronika Tunáková, Ph.D.

Katedra materiálového inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

1. října 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

16. května 2016



prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan



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

V Liberci dne 1. října 2015

Prohlášení

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

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

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

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

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

Datum: 12. 5. 2016

Podpis: 

Poděkování

Ráda bych zde v první řadě poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce panu Ing. Janu Grégrovi za cenné rady a čas, který mi věnoval při konzultacích a práci v laboratoři. Dále bych ráda poděkovala konzultantce mé práce paní Ing. Veronice Tunákové, Ph.D, za rady a možnost využít textilní laboratoř pro měření elektrických vlasností, panu Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D. a RNDr. Věře Vodičkové, Ph.D. za snímky ze SEM. Také bych ráda poděkovala svému příteli za podporu, rady, odpovědi na mé otázky a hlavně za trpělivost. Poděkovat bych chtěla i své rodině za neochvějnou podporu po dobu celého studia.

Abstrakt

Tato práce je věnována chemickému vylučování kovu (stříbra, niklu) na textilní polyesterový substrát. Součástí práce je také teoretická řešeršní část zahrnující nejnovější poznatky, ve které jsou mimo jiné popsány metody aktivace povrchu polyesteru. Zahrnuje také charakteristiku zkoumaných veličin a vlastností polyesterového substrátu.

V praktické části jsou popsány metody aktivací povrchu, složení pokovovacích lázní a seznam všech provedených experimentů. Dále jsou zde zahrnuty výsledky provedených měření a experimentů, včetně hodnocení vzniklých vrstev.

Klíčová slova:

Chemické pokovování, stříbro, nikl, kovová vrstva, polyester, měrná elektrická vodivost

Abstract

This bachelor thesis is dedicated to metal plating (silver, nickel) on textile polyester substrate. Part of the work is also theoretical research part incorporating the latest findings, in which are inter alia described methods of activation of polyester surface. It also includes characteristics of surveyed quantities and qualities of the polyester substrate.

In the practical part are described the methods of surface activation, the composition of the plating baths and list of all the conducted experiments. Furthermore there are included the results of conducted measurements and experiments, including the evaluation of resulting layers.

Keywords

Electroless plating, silver, nickel, metal layer, polyester, conductivity

Obsah

1	Úvod.....	13
2	Teoretická část.....	14
2.1.	Polymerní substrát.....	14
2.1.1.	Polyesterové vlákno.....	14
2.1.2.	Textilní nit.....	16
2.1.3.	Textilní tkanina.....	17
2.1.4.	Textilní pletenina.....	18
2.2.	Textilie vedoucí elektrický proud.....	19
2.2.1.	Vodivé polymery.....	19
2.2.2.	Pokovené polymery.....	21
2.3.	Charakteristika vzorků.....	30
2.3.1.	Elektrická vodivost.....	30
2.3.2.	Měrná elektrická vodivost.....	31
2.3.3.	Rastrovací elektronový mikroskop.....	31
2.3.4.	Infračervená spektroskopie.....	32
2.3.5.	Smáčivost.....	33
3	Praktická část.....	34
3.1.	Příprava vzorků substrátu.....	34
3.1.1.	Výběr materiálu.....	34
3.1.1.	Vzorky.....	35
3.2.	Odstranění nečistot z povrchu vzorku.....	36
3.2.1.	Praní.....	36
3.2.2.	Chemické čištění a aktivace hydroxidem.....	36
3.3.	Aktivace povrchu.....	38
3.3.1.	Bez aktivace.....	38
3.3.2.	Aktivace jódem.....	38

3.3.3.	Aktivace plazmatem	38
3.4.	Nanesení vrstvy kovu pro katalýzu	41
3.5.	Pokovení.....	42
3.5.1.	Stříbřicí lázeň.....	42
3.5.2.	Niklovací lázeň	43
3.5.3.	Souhrn experimentů.....	43
3.6.	Stav vodivých vláken na trhu.....	44
4	Výsledky a diskuze	45
4.1.	Elektrický odpor.....	45
4.1.1.	Meřící přístroje	46
4.1.2.	Metoda měření	47
4.2.	Měrný odpor.....	47
4.3.	Měrná vodivost.....	49
4.4.	Vzhled a kvalita nanesené vrstvy	51
5	Závěr	54
	Reference	55

Seznam obrázků

Obrázek 1: Polyetylentereftalát	14
Obrázek 2: Výroba polyesterového vlákna.....	16
Obrázek 3: Tkanina pod optickým mikroskopem.....	18
Obrázek 4: Pletenina pod optickým mikroskopem.....	18
Obrázek 5: Vodivé polymery.....	19
Obrázek 6: Měrná elektrická vodivost vybraných látek	21
Obrázek 7: Strukturní vzorec Zylonu [23].....	23
Obrázek 8: Graf závislosti tlaku na teplotě pro oxid uhličitý [28]	24
Obrázek 9: Struktura dopaminu [29]	26
Obrázek 10: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [40].....	31
Obrázek 11: Příklad infračerveného spektra polyesteru	32
Obrázek 12: Schéma spektrometru s Michelsonovým interferometrem [41].....	32
Obrázek 13: Smáčivost [42]	33
Obrázek 14: Zařízení pro měření kontaktního úhlu [43]	33
Obrázek 15: Piezo brush PZ2 [44].....	39
Obrázek 16: Důkaz nesmáčivosti povrchu pleteniny (vlevo) a tkaniny (vpravo)	40
Obrázek 17: Kapka na tkanině po plazmování ihned po nanesení	40
Obrázek 18: Kapky na pletenině (vlevo) a tkanině (vpravo) po 15 minutách působení. 40	
Obrázek 19: Kevlar potažený stříbrem, Karl Grimm	44
Obrázek 20: Postříbřené vlákno, Noble Biomaterials	44
Obrázek 21: Agilent 34401A [47]	47
Obrázek 22: Agilent 4339B [47]	47
Obrázek 23: Schéma měřícího zařízení	47
Obrázek 24: Barevný rodíl vodivých (vlevo) a nevodivých (vpravo) substrátů.....	51
Obrázek 25: Nevodivý substrát (Zeiss)	52
Obrázek 26: Stříbro (jód + cín), tkanina (vlevo) pletenina (vpravo) (Tescan).....	52
Obrázek 27: Vrstva niklu na pletenině	53
Obrázek 28: Kvalita nanesené vrstvy niklu (tkanina).....	53

Seznam grafů

Graf 1: Infračervené spektrum pleteniny	35
Graf 2: Infračervené spektrum tkaniny	35
Graf 3: Závislost úbytku hmotnosti vzorků na době louhování.....	37
Graf 4: Výsledky RFA.....	42
Graf 5: Závislost odporu na době stříbření	46
Graf 6: Závislost měrného odporu na době stříbření	49
Graf 7: Závislost měrné vodivosti na době stříbření.....	50

Seznam tabulek

Tabulka 1: Přehled druhů polymerizací	14
Tabulka 2: Porovnání vlastností polyesteru vzhledem k bavlně.....	15
Tabulka 3: Typy nití dle konstrukce	17
Tabulka 4: Způsoby chemického pokovování	27
Tabulka 5: Vlastnosti stříbra [34]	29
Tabulka 6: Vlastnosti niklu [36]	29
Tabulka 7: Přehled provedených experimentů	43
Tabulka 8: Průměrné hodnoty odporu pro jednotlivé experimenty	45
Tabulka 9: Průměrné hodnoty měrného odporu pro jednotlivé experimenty	48
Tabulka 10: Průměrné hodnoty měrné vodivosti pro jednotlivé experimenty	50

Seznam použitých zkratek

DMT	Dimethyltereftalát
RH	Relativní vlhkost
PANI	Polyanilin
PBO	Poly(p-fenylen-benzobisoxazol)
scCO₂	Supekritický oxid uhličitý
MEMS	Mikro-elektro-mechanické systémy
Tris	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
PET	Polyethyltereftalát
PVP	Polyvinylpyrrolidon
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMAB	Dimethylaminboran
SDS	Dodecylsírán sodný

1 Úvod

V dnešní době, kdy se technologie posouvají výrazně kupředu, mají pokovené textilní materiály velký potenciál. Spojením textlie a kovu získáme unikátní materiál, který si zachovává vlastnosti obou z nich. Získáme díky tomu textlie, které jsou schopné vést elektrický proud, odstínit elektromagnetický smog, či jsou antibakteriální. Tyto textilní materiály se využívají v mnoha odvětvích od použití v elektrotechnice a elektronice, přes užití v textilním průmyslu, až po využití v medicíně.

Způsobů modifikace textilních povrchů je mnoho, odvíjejí se od použitého textilního substrátu a materiálu, jenž chceme nanést. Primárně se způsoby pokovování dělí na elektrolytické a chemické nanášení kovu, které se od sebe liší jak mechanismem, tak i potřebným vybavením.

Každý textilní materiál reaguje na daný způsob pokovení specifickým způsobem. Některé textlie se nechají snadno modifikovat, některé mají hůře upravitelný povrch. U hůře modifikovatelných textilií je nutné před nanesením kovové vrstvy povrch substrátu aktivovat, aby byl přístupnější pro částice kovu. Pro aktivaci povrchu je několik možností, například chemické narušení (NaOH a další), nebo narušení povrchu plazmatem.

Cílem této bakalářské práce je nanést tenkou kovovou vrstvou stříbra nebo niklu na polyesterový substrát. Polyester patří mezi substráty s hůře modifikovatelným povrchem, navíc je odolný na světle, vůči mikroorganismům a povětrnostním podmínkám. Materiál je sám o sobě hydrofobní a díky této vlastnosti rychle schne. Všechny tyto aspekty ovlivňují výsledný zvolený postup. Pro experimentální část byly zvoleny dva typy polyesterového substrátu (pletenina, tkanina), které se od sebe odlišují způsobem výroby, tímžto i vzhledem a vlastnostmi.

U kovových vrstev se zabýváme nejen jejich vzhledem v mikroskopickém měřítku, ale také schopností vést elektrický proud. Cílem bakalářské práce je sestavit postup pokovování, při kterém dosáhneme vytvoření kvalitní vrstvy s dobrou vodivostí a postup nebude příliš náročný na vybavení, čas a celkovou cenu.

2 Teoretická část

2.1. Polymerní substrát

Pod pojmem polymer se skrývá makromolekula, jejíž řetězec se skládá z podjednotek (monomerů), které se v řetězci opakují. Monomery se v makromolekule vyskytují v tak vysokém počtu, že pokud jednu či více podjednotek odebereme, vlastnosti makromolekuly se nezmění. Polymery typicky vznikají procesy jež nazýváme polymerizace. V následující tabulce jsou popsány typy polymerizací, včetně polymerů, které se danými typy reakcí vyrábějí.

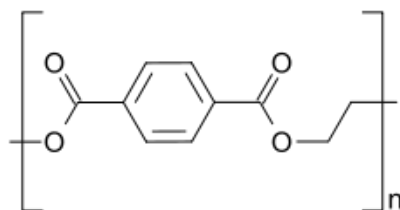
Řetězové polymerizace	radikálová	styren, butadien,...
	iontová	styren, butadien, isopren,...
	za otevření kruhu	polyamidy, polylaktony...
	koordinační	polypropylen, polyethylen,...
Stupňovité polymerizace	polykondenzace	polyamidy, polyestery,...
	polyadice	polyuretany, epoxidy,...

Tabulka 1: Přehled druhů polymerizací

Makromolekuly se od malých molekul příliš neliší chemickými vlastnostmi, zato najdeme podstatné rozdíly ve vlastnostech fyzikálních, například velké rozměry polymeru zapříčiňují větší van der Waalsovy síly než jsou v malých molekulách. [1] Výroba polymerních vláken probíhá z jednodušších látek, které se získávají z ropy. Z těchto látek se vytvoří vláknotvorná makromolekulární látka, jež je vytlačována přes trysku do prostředí, kde tuhne a odtahuje se. Tím vzniká vlákno a to se dále zpracovává.

2.1.1. Polyesterové vlákno

Polyester patří do skupiny syntetických polymerů, vytváří se reakcí vícesytných kyselin a vícesytných alkoholů, nejběžněji z kyseliny tereftalové a ethylenglykolu (známý jako tesil). Na obrázku 1 [2] se nachází vzorec polyethyltereftalátu. [3]



Obrázek 1: Polyethyltereftalát

Polyesterová vlákna vznikají poměrně složitým způsobem, který je znázorněn na obrázku 2 [4]. Transesterifikací dimethyltereftalátu vzniká polymer (z trysky zvlákňován do prostoru), nastříhá se, vysuší, prochází Hopperovým rezervoárem (dochází v něm k tání), dlouží se (vlákno se natáhne až do pětinasobku jeho původní délky), opět nastříhá a pak dále zpracovává podle požadovaného výrobku. [5] V dalších kapitolách pak budou popsány dvě varianty výrobku: pletenina, tkanina.

Druhou možností výroby polyesteru je přímá esterikace kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Tento proces vyžaduje vysokou čistotu vstupních surovin, na rozdíl od výše zmíněného postupu, kde lze DMT čistit pomocí rekrystalizace a destilace.

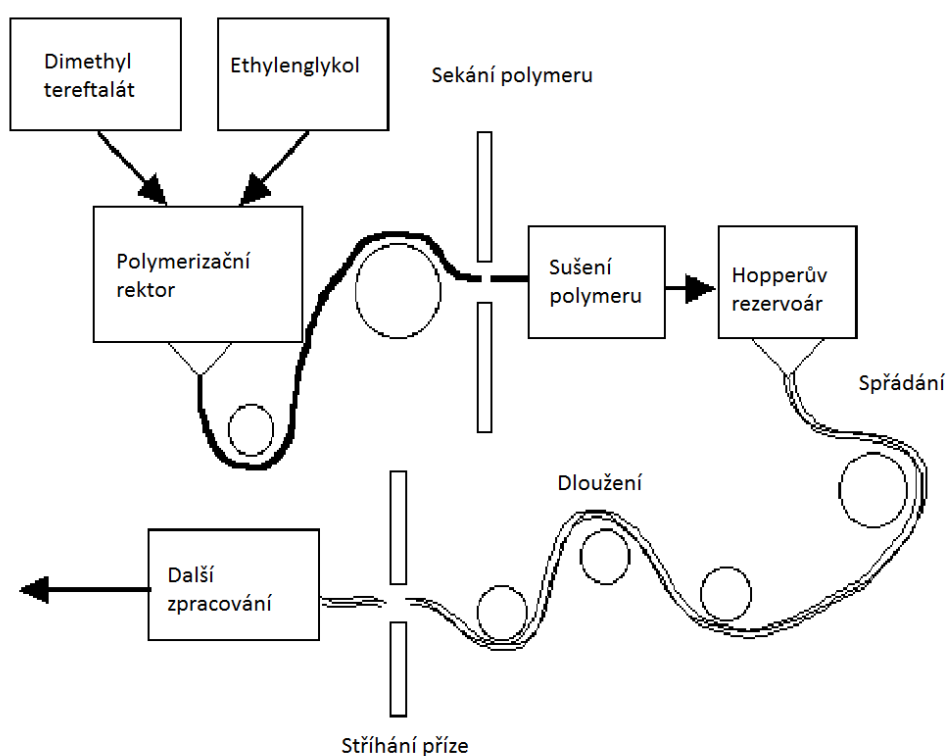
Polyesterová vlákna se vyznačují vysokou odolností na světle a vůči povětrnostním podmínkám, ohybu, přetržení, snadno se perou, díky hydrofobitě vlákna snadno schnou. Nevýhodou je jejich nízká tepelná odolnost, tvorba žmolků a vznik elektrostatického náboje na vlákně, čímž přitahuje prach a tím se samovolně zvyšuje jeho zašpinění. [6] V tabulce 2 jsou porovnány vlastnosti polyesterového vlákna vzhledem k bavlně. [7]

Vlastnost	Bavlna	Polyester
Pevnost suchá [cN/dtex]	3-4,9	3,7-4,5
Pevnost mokrá [%] (z pevnosti za sucha)	100-110	100
Pevnost ve smyčce [%] (z pevnosti za sucha)	70	80
Tažnost za sucha [%]	3-10	45-73
Tažnost za mokra [%]	11	50-70
Modul pružnosti [cN/dtex]	42-82	90-100
Koeficient tření	0,45	0,58
Vlhkost při 65% RH [%]	8,5	0,5
Tepelná vodivost [mWm ⁻¹ K ⁻¹]	71	140

Tabulka 2: Porovnání vlastností polyesteru vzhledem k bavlně

Bavlna a polyester mají podobnou pevnost za sucha i za mokra. Výrazné rozdíly však můžeme najít například u vlhkosti při 65% RH, kde se uplatňuje hydrofobita polyesteru, a tepelné vodivosti, která je u polyesteru dvonásobná. Musíme ale brát zřetel na možnost modifikace vláken při výrobě, tudíž je nutné brát výše uvedenou tabulku pouze jako orientační. [8]

Využití nachází polyesterová vlákna ve spoustě odvětví (bytový textil, oděvnictví, technické obory,...), nejčastěji se užívají ve spojení s jinými vlákny například vlnou nebo bavlnou. [9] Vyrábí se z nich dámské halenky či šaty, krajky, šály, šátky, sportovní oblečení a další části ošacení, kde je oceňována lehkost a prodyšnost. [10]



Obrázek 2: Výroba polyesterového vlákna

2.1.2. Textilní nit

Textilní nit je souhrnný název pro délkový textilní útvar. To znamená, že jeden rozměr (délka) je několikanásobně větší než zbylé dva rozměry, které jsou vzájemně srovnatelné. Z nití se vyrábí pleteniny a tkaniny. [11]

Nitě se podle způsobu výstavby dělí na nit jednoduchou, sdruženou, skanou, kablovanou a jádrovou. Čím jsou jednotlivé typy nití charakteristické je uvedeno v tabulce 3.

Jednoduchá nit	Jednonit'ový útvar se zákrutem nebo bez
Sdružená nit	Dvě nebo více nití, společně navinuté, uložené vedle sebe
Skaná nit	Dvě nebo více nití, společně zavinuté
Kablovaná nit	Společně zakroucené nitě ve více pracovních operacích
Jádrová nit	Jedna nit tvoří obal, druhá nit pak jádro

Tabulka 3: Typy nití dle konstrukce

Mezi nejdůležitější vlastnosti nití patří jejich délka, mechanické vlastnosti (pevnost,tažnost) a jemnost. [12]

Jemnost nití je dána vztahem: $T_t = \frac{m}{l}$

kde m je hmotnost nitě v gramech a l příslušná délka v kilometrech. Jednotkou jemnosti je tex čemuž odpovídá i index ve vzorci.

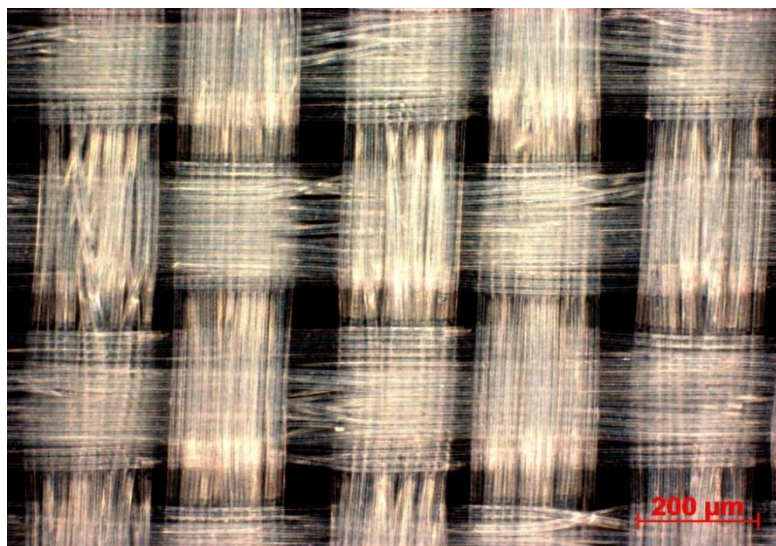
Další využívanou jednotkou jemnosti je den. Pokud chceme vypočítat jemnost v denech, řídíme se vzorcem: $T_d = \frac{m}{9l}$

kde m je opět hmotnost v gramech a l délka v kilometrech. V jednotkách den se uvádí jemnost u punčochového zboží. Jeden tex je jedna devítina den. [13]

2.1.3. Textilní tkanina

Textilní tkanina je plošný útvar vznikající z nití. Nitě jsou rozděleny do dvou soustav, které jsou k sobě kolmo propojeny (znázorněno na obrázku 3). Podélná soustava se nazývá osnova, příčná soustava útek. Jemnost textilní tkaniny je udávána jemností použitých osnovních a útkových nití.

Vazba tkaniny značí způsob provázání jednotlivých soustav nití. Vazba má vliv na výsledné vlastnosti tkaniny, ovlivňuje například vzhled, tepelnou izolaci, prodyšnost a další. [14]

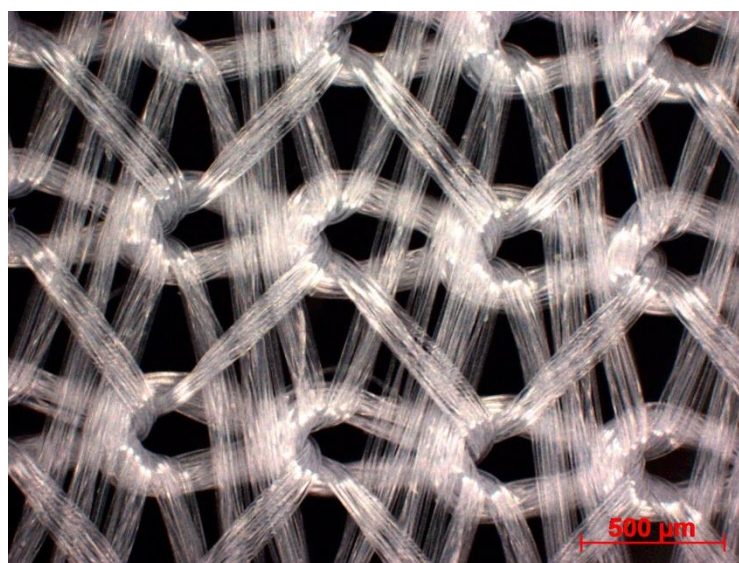


Obrázek 3: Tkanina pod optickým mikroskopem

2.1.4. Textilní pletenina

Pletenina je také plošný textilní útvar, ale na rozdíl od tkaniny vzniká propletením nitě do kliček, které se nazájem spojují. Strukturu pleteniny zobrazuje obrázek. Pro výrobu pleteniny je vhodná měkkší příze s menším počtem zákrutů. Díky vzniku oček je pletenina velice elastická a prodyšná.

Pletenina se dá vyrábět ručně či na stroji. Pro ruční pletení jsou určeny pletací jehlice a používá se několikanásobně skaná pletací příze. Strojní pletení zajišťují pletací stroje, kde je vznik pleteniny zajištěn souhrou několika různých nástrojů. [5]



Obrázek 4: Pletenina pod optickým mikroskopem

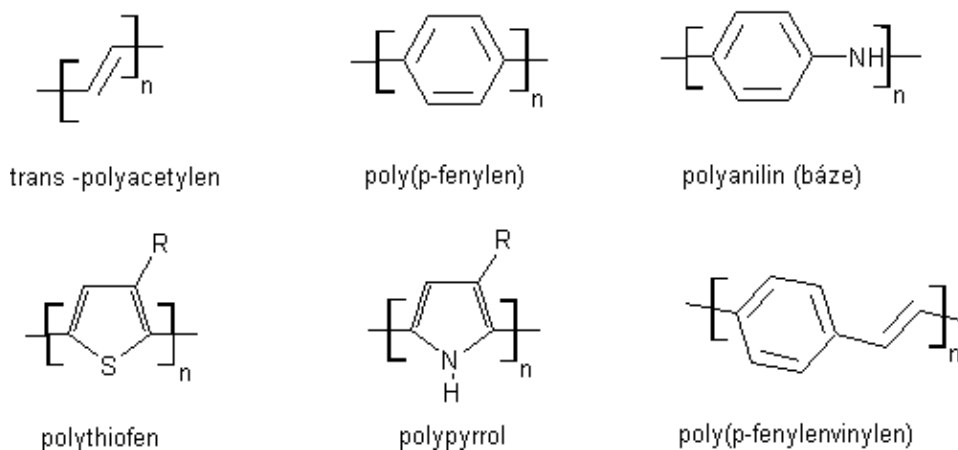
2.2. Textilie vedoucí elektrický proud

Polymerní substráty můžeme z hlediska vodivosti rozdělit na vodivé polymery, které vedou proud aniž by byla nutná povrchová úprava, a na polymery pokovené, na které je nanášena vrstva vodivého kovu, aby bylo dosaženo vedení elektrického proudu.

2.2.1. Vodivé polymery

Většina polymerů se chová jako elektrický izolant, protože mají pevně vázané valenční sp^3 hybridizované elektrony. Elektrická vodivost je u polymerů zapříčiněna střídáním jednoduchých a dvojných vazeb, kdy jsou elektrony sp^2 hybridizovaných vazeb delokalizované, podobně jako je tomu u aromatických sloučenin. Ve většině případů je ale nutné vodivost u polymerů podpořit tzv. dopováním. Dopování spočívá v přidání velmi malého množství příměsi do látky za účelem změny jeho vlastností. Dopování se hojně využívá při výrobě polovodičů a polovodičových součástek. [15]

Mezi vodivé polymery můžeme zařadit například polyacetylen, polyanilin, polypyrrol nebo polythiofen. Tato vlákna mají výborné vlastnosti, které jim zaručují další využití a zpracování. Jako vhodné vlastnosti se označuje například lehkost, pružnost, pevnost a hlavně vodivost. Na obrázku 5 se nacházejí vzorce nejznámějších vodivých polymerů. [16]



Obrázek 5: Vodivé polymery

Závislost vodivosti na teplotě se u polymerů zásadně liší od vodivosti kovů či polovodičů. Vodivost kovů se snižuje úměrně s růstem teploty, vodivost polovodičů exponenciálně roste s teplotou, kdežto pro většinu polymerů platí pro závislost vodivosti na teplotě vztah: $\ln \sigma_E \approx T^{-\frac{1}{4}}$, kde σ_E je vodivost a T teplota. [8]

2.2.1.1. Polypyrrol

Polypyrrol, jak už bylo řečeno, je vodivý patrně díky uspořádání chemických vazeb, konkrétně kvůli delokalizovaným elektronům, vznikajícím rezonančními strukturami. Vnější napětí pak způsobí pohyb těchto elektronů, čímž dojde k vedení proudu.

Polypyrrol vzniká chemickou oxidací pyrrolu. Monomerní pyrrolové jednotky jsou v polypyrrolu pospojované v alfa polohách. Vzniká v podobě jemného černého prášku, který se dále využívá. Úspěšně byl použit v elektrotechnice (baterie, senzory), dále se předpokládá jeho využití v tkáňovém inženýrství či bionice. [17]

2.2.1.2. Polyanilin

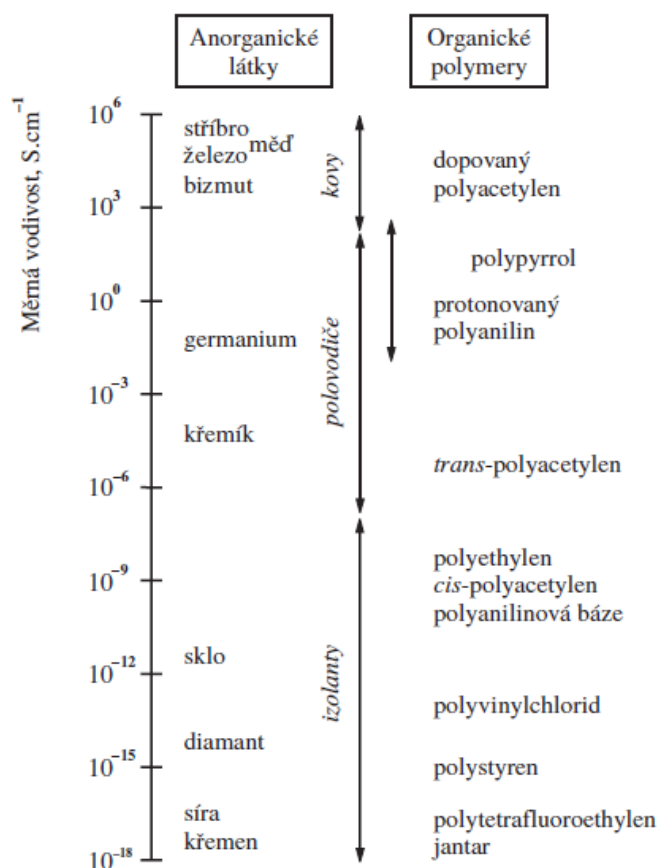
Polyanilin patří mezi nejstarší syntetické polymery. V roce 1826 byl německým chemikem Ottem Unverdorbenem (v té době mu bylo dvacet let) objeven anilín a o 14 let později byly Fritzschem popsány zelené oxidační produkty anilinu, které dnes pojmenováváme jako polyanilin, zkráceně PANI. [17] Zelené zbarvení je pro polyanilin nejběžnější (emeraldin), vyskytuje se ale i v jiných barevných variantách (odstíny modré, šedé). U polyanilinu závisí vlastnosti na stupni oxidace či protonace. [18]

Polyanilin se vyrábí chemickou nebo elektrochemickou oxidací anilinu. Polyanilin má nevýhodu v těžké zpracovatelnosti, nízké pevnosti a ohebnosti, používá se tedy v kombinaci s dalšími vlákny, které mají vysokou pevnost a ohebnost, například s aramidů či polyamidů. Jako vhodný dopant polyanilinového vlákna se jeví HCl, kdy lze dosáhnout vodivosti až $5 \cdot 10^{-2}$ S/cm. [8]

Vodivost polyanilinu se pohybuje v jednotkách $S \cdot cm^{-1}$, což je hodnota srovnatelná s běžnými polovodiči. Vodivost polyanilinu lze do značné míry ovlivnit tzv. dopováním, které již bylo zmíněno výše.

Když necháme polyanilinovou bázi zreagovat s kyselinou, změní se rozložení elektronů v polymeru, avšak jejich počet se nezmění. To vede k vzrůstu vodivosti, v případě použití organické báze v rozmezí osmi až deseti řádů. [5]

Na obrázku 6 je uvedeno porovnání vodivostí některých vybraných anorganických látek a organických polymerů. [17]



Obrázek 6: Měrná elektrická vodivost vybraných látek

2.2.2. Pokovené polymery

Pokovené textilie mají v dnešní době velký potenciál. Spojením vlastností kovu a textilního materiálu získáme produkt jedinečných vlastností, který si zachovává ohebnost textilie a vodivost kovu. Získáme díky tomu textilie, které jsou schopné vést elektrický proud, odstínit elektromagnetický smog, či jsou antibakteriální.

Měnit a dále kontrolovat funkčnost povrchu chceme hlavně z průmyslového hlediska, vzhledem k vzrůstu poptávky modifikovaných polymerů. Tyto textilní materiály se využívají v mnoha odvětvích od použití v elektrotechnice a elektronice, přes užití v textilním průmyslu, až po využití v medicíně.

2.2.2.1. Příprava substrátu pro pokovení

Každý textilní materiál reaguje na daný způsob pokovení specifickým způsobem. Některé textilie se nechají snadno modifikovat, některé mají hůře upravitelný povrch. [19] U hůře modifikovatelných textilií je nutné před nanesením kovové vrstvy povrch substrátu aktivovat, aby byl přístupnější pro částice kovu.

2.2.2.1.1. Aktivace plazmatem

Plazma je ionizovaný plyn, který je považován za čtvrté skupenství hmoty. Ionizovaný plyn musí vykazovat kolektivní chování a kvazineutralitu, aby mohl být za plazma považován. [20]

Proces chemické modifikace plazmatem je poměrně složitý vzhledem k rozmanitosti možných povrchových reakcí při umístění substrátu do plazmatického prostředí. Účinnost plazmového výboje lze zvýšit uzpůsobováním plynné atmosféry a elektrických podmínek, či přidáním chemického prekurzoru do plazmového výboje.

Plazmové procedury zavádí na povrch substrátu vhodné funkční skupiny (jaké, záleží na prostředí, ve kterém je výboj uskutečněn). Například experimenty za přítomnosti kyslíku, zavádí na substrát polární funkční skupiny, které zvyšují jeho hydrofilní charakter. Zvýšením hydrofilního charakteru se zlepší smáčivost či potiskovatelnost materiálu. [21]

Kromě chemických změn může plazmování způsobit i morfologické změny na povrchu v důsledku leptání, což vede ke zvýšení reakčního povrchu. V důsledku se zvětší kontaktní plocha materiálu a tím se zlepší přilnavost na jiné materiály.

Účinky klasického výboje však nemají dostatečnou životnost. Při experimentech na PA6.6 a PET substrátech se vlastnosti substrátu vrátily do původního stavu u PET již v rozmezí několika hodin až 4 dnů, u PA6.6 se původní vlastnosti objevily po 15 dnech. To znamená, že pro další využití plasmovaného povrchu je nutné substrát ihned použít, vhodnými skladovacími podmínkami lze čas návratu původních vlastností mírně odložit, ne však dlouhodobě. [21]

Využití nízkotlakého plazmatu vyžaduje využití nákladných reaktorů. Jeho další nevýhodou je nutnost zpracování substrátu po dávkách. Další z možných variant je mokrá chemická depozice, která užívá rozpouštědel a není tedy vhodná, poněvadž není šetrná k životnímu prostředí. [19]

2.2.2.1.2. Aktivace jódem

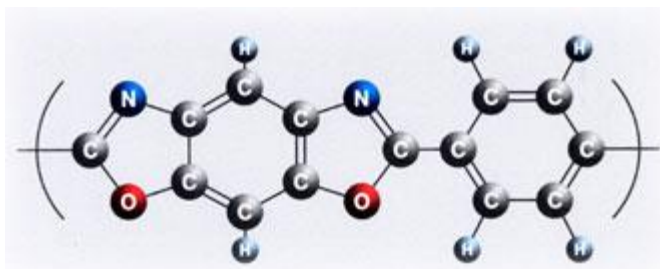
Další možností, jak předupravit vrstvu, je využít jód. Klasické leptání, kdy úprava spočívá ve zdrsnění povrchu, vede ke ztrátě mechanických vlastností substrátu, jód je mnohem šetrnější.

Tato metoda využívá zavádění jódu přímo do matice polymeru, na povrchu substrátu díky tomu vznikají kovové iodidy, které mohou být dále zredukovány na kovové nanočástice. Tyto nanočástice poté fungují jako katalyzátory při následném pokovování.

Obdobná metoda byla využita ve výzkumu, který byl publikován v Applied Surface Science, Ummula Fatemy a Yasua Gotoha. Experiment spočíval v nanesení jódu na polymerní substrát a dále byl tento modifikovaný povrch postříbřen.

Jako substrát byl zvolen Zylon, chemickým názvem poly(p-fenylbenzobisoxazol), zkráceně PBO. Zylon je textilní vlákno (strukturní vzorec se nachází na obrázku níže [22]), které má vysokou krystalinitu, hydrofobitu. Vzhledem k nízké afinitě Zylonu pro jód je poměrně složité jód na povrch PBO vložit. Zylon je navíc velmi citlivý na světelné podmínky a při působení světla degraduje, proto je dobré ho ochránit nějakým jiným, na světlo nereagujícím, materiálem. Byl zvolen komplikovaný postup, který zahrnoval nejprve dopování PBO plynným jódem, který byl poté na povrchu substrátu převeden na jodid palladia. Teprve potom byl takto upravený substrát pokoven mědí.

Ve výsledku neměl jód vliv na krystalickou strukturu kovové vrstvy, ale zefektivnil její nanášení. Kovová vrstva měla skvělé vlastnosti, byla kompaktní a hladká, její tloušťka se pohybovala okolo 500 nm. Tato vrstva pak Zylon úspěšně chránila před degradací světlem. Katalýza palladiem navíc zajistila lepší přilnavost vrstvy, což bylo ověřeno otěrovou zkouškou. [23]



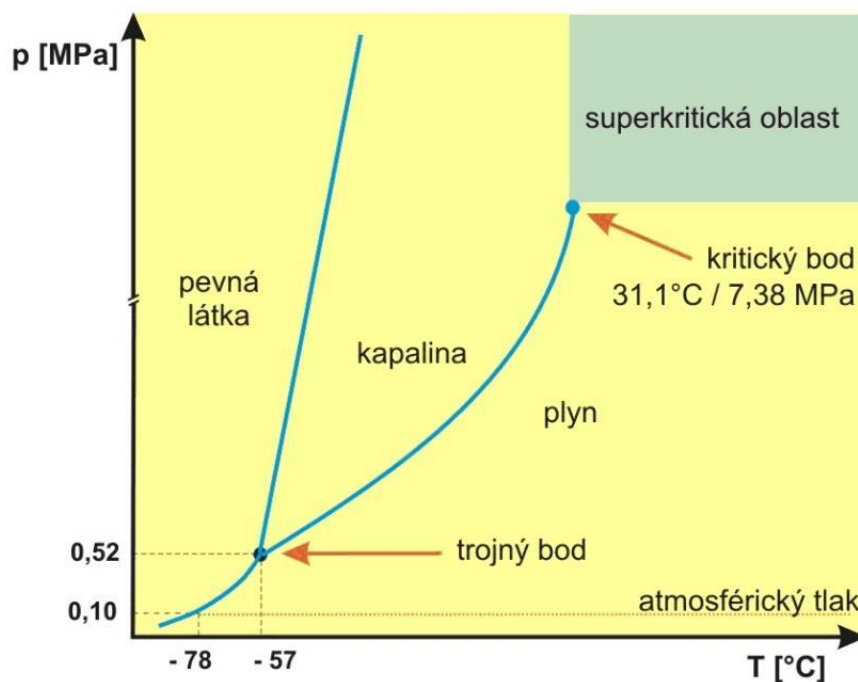
Obrázek 7: Strukturní vzorec Zylonu [22]

2.2.2.1.3. Aktivace superkritickým CO₂

Další možností je využít superkritické CO₂. Nejprve je důležité osvětlit, co znamená pojem superkritická tekutina. Pod tímto pojmem se skrývají látky, které se vyskytují ve stavu nad jejich kritickým tlakem a kritickou teplotou. V tomto kondenzovaném stavu má tekutina vlastnosti mezi plynem a kapalinou. Jinak řečeno, v superkritické stavu je jejich hustota blíží kapalinám a viskozita plynům. Kolem kritického bodu pak stačí malá změnu tlaku a dojde tím k velké změně hustoty. Hodnoty kritického tlaku a teploty se u každé látky liší. [24]

Superkritické kapaliny nemají žádné povrchové napětí, žádné rozhraní mezi kapalnou a plynou fází. Jednou z důležitých vlastností je rozpustnost látek v těchto superkritických kapalinách a vzájemná mísitelnost všech superkritických kapalin. [25]

Kritická hodnota tlaku CO₂ je od 7,38 MPa, díky čemuž je manipulace se superkritickým oxidem uhličitým náročná a je potřeba nákladné vybavení. Kritická teplota oxidu uhličitého je 31°C. [26]



Obrázek 8: Graf závislosti tlaku na teplotě pro oxid uhličitý [27]

Mezi výhody použití superkritického CO₂ patří výborná mísitelnost s dalšími plyny. Je to nejpoužívanější superkritická kapalina, je netoxická, nehořlavá, jednoduše

odstranitelná. Používá se například pro extrakci kofeinu ze zrn kávy, nebo při získávání polymerů s různou molekulovou hmotností. V $scCO_2$ se také dají provádět různé reakce od přesmyků po oxidace. [24]

Byung-Hoon Woo, Masato Sone, Akinobu Shibata, Chiemi Ishiyama a další použili supekritického oxidu uhličitého při pokovování polymerního substrátu (polyimidu) pro přípravu MEMS (mikro-elektro-mechanické systémy). Pro tuto aplikaci je nutné, aby vznikající vrstva byla opravdu kvalitní, neměla žádné trhliny. Vyplněny musí být dokonce i submikronové póry substrátu, každá chyba může mít fatální důsledky.

Problémem je vznik bublinek vodíku, který brání dokonalému přilnutí kovové vrstvy na polymerní substrát. Superkritický oxid uhličitý je schopen tyto bublinky odvádět od povrchu (rozpusťt) a tím se přilnavost vrstvy zlepšit.

Substrát byl nejprve propláchnut v acetonu a následně v deionizované vodě. Veškeré nečistoty a mastnota byly odstraněny proplachem v hydroxidu sodném a kyselině chlorovodíkové.

Dalším krokem bylo ponoření substrátu do směšného roztoku $PdCl_2/SnCl_2$ a promytí kyselinou chlorovodíkovou. Dále byl polyimid ponořen do superkritického oxidu uhličitého, kvůli katalýze. Poté byl substrát pokoven přes katalýzu palladiem. Vznikající vrstva vykazovala dobrou adhezi a téměř žádné chyby v kovové vrstvě vyloučené na povrchu substrátu. [25]

2.2.2.1.4. Aktivace organicky

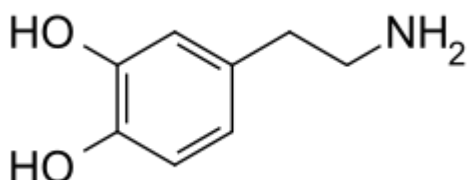
Poslední metodou aktivace, která zde bude zmíněna, je aktivace za pomoci organické sloučeniny, konkrétně dopaminu. Tato metoda využívá té vlastnosti dopaminu, že pokud do jeho roztoku bude umístěn určitý materiál, pak bude tento materiál potažen tenkou vrstvou polymerizovaného dopaminu, zvaného též polydopamin. Syntéza polydopaminu obvykle zahrnuje reakci hydrochloridu dopaminu s tris. Struktura polydopaminu není známa. [28]

Obdobné metody využil Wencai Wang a jeho kolegové při výrobě stříbrem pokoveného PET. Nejprve byla PET vlákna vyčištěna ultrazvukem v ethanolu a poté vysušena ve vakuové sušárně. Roztok dopaminu byl připraven rozpuštěním dopaminhydrochloridu v destilované vodě. K tomuto roztoku byl přidán tris, který

působil jako pufr a upravoval hodnotu pH na 8,5. Do tohoto roztoku byla poté vkládána vlákna PET, na nichž došlo za normální atmosféry k polymerizaci. PET vlákna se po nanesení polydopaminu označují jako PET-PDA.

K nanesení stříbrné vrstvy byl dále použit roztok dusičnanu stříbrného, který byl vyčeřen přidáváním amoniaku po kapkách. Jako stabilizační a dispergační činidlo bylo použito PVP. K iniciaci redukce byla do roztoku přidána glukóza, po nanesení vrstvy byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou a vysušeny.

Tento způsob je jednoduchý, rychlý, účinný, netoxický a lehce upravitelný. Takto pokovená vlákna vykazují dobrou vodivost, nízký odpor a vrstva je kvalitní, bez velkých chyb a s dobrou přilnavostí k polymernímu povrchu. [29]



Obrázek 9: Struktura dopaminu [28]

2.2.2.2. Pokovování

Po aktivaci polymerního povrchu už nic nebrání vytvoření kovové vrstvy. Vodivou vrstvu na povrchu substrátu můžeme vytvořit dvěma metodami: elektrolyticky a chemicky.

Při elektrolytickém pokovování se využívá elektrického proudu a pokovovací lázně. Kov se v lázni nachází v podobě iontů, které se pohybují v důsledku průchodu elektrického proudu tak, že se na elektrodě vytváří povlak. Ionty se z roztoku vylučují za vzniku tenké vrstvy kovu na vodivém substrátu. Vzhledem k nevodivosti polymerního substrátu před pokovením je tato metoda nevhodná a tudíž se jí nebudu dále zabývat.

Chemické pokovování je alternativní varianta k pokovování elektrolytickému. Tato metoda využívá vylučování kovu vlivem rozdílu potenciálů v roztoku, nebo redukce kovu z jeho soli vhodným rekučným činidlem. Chemickou cestou dokážeme vytvořit vrstvu téměř všech kovů, navíc k tomu není potřeba složitá aparatura, což je nespornou výhodou chemického pokovování oproti pokovování elektrolytickému. Mezi

další výhody patří schopnost pokovit i různě tvarované povrchy s dutinami či vybouleninami (například potrubí), nevýhodou je pak malá vylučovací rychlost a snižování koncentrace soli kovu v roztoku. Sůl kovu se pak musí do lázně doplňovat, jinak se chemická reakce zastaví.

V následující tabulce se nachází způsoby chemického pokovení, kterých se v dnešní době využívá. [30]

Způsob	Vlastnosti
Ponorem	Substrát se noří do roztoků kovových solí, proces trvá jen několik vteřin (jinak vznikají tlusté povlaky)
Potíráním	Na substrát se roztok kovu natírá, vhodné pro velké předměty
Vyvařováním	Substrát se noří do vroucích roztoků kovových solí, vrstvy mají skvělé vlastnosti, dlouhá reakční doba
Kontaktem	Vytěsňování ušlechtlejšího kovu z roztoku a jeho následné usazování se na pokovovaném ponořeném předmětu
Redukcí	Přídavek redukčních chemikálií do roztoku soli kovu (tato metoda byla zvolena pro bakalářskou práci)

Tabulka 4: Způsoby chemického pokovování

Obvykle se před samotným pokovováním využívá nanesení vrstvy sloučenin jiného kovu, který poté působí jako katalyzátor reakce. Ve většině případů se používá palladium, které je však drahé a proto se mnoho institucí snaží palladium nahradit nějakým jiným kovem, který by fungoval jako katalyzátor.

Při pokovování vzniká vodík jak vedlejší látka, která má vliv na výslednou strukturu kovové vrstvy. Palladium má schopnost pohlcovat velké množství plynného vodíku, což zajišťuje, že kovová vrstva bude jednolitá, bez strukturních chyb.

Setkat se můžeme například s využitím roztoku $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ s HCl , ve kterém se substrát smočí po aktivaci povrchu. Nanášení kovové vrstvy je poté mnohem účinnější a vytvořená vrstva na substrát lépe přilne. Tento krok můžeme nazvat senzibilizací, kovová vrstva, která se na substrát naváže, poté působí jako katalyzátor. Je zde tedy možné využít palladia, cínu nebo například stříbra.

Jednou z možností jak zlevnit proces pokovování je využít stříbra místo palladia. Tento postup využil Hongwei Pang s kolegy při svém výzkumu. Jejich cílem bylo

nanést vrstvu niklu na povrch Kevlarového vlákna. Kevlar je aramidové vlákno, které je inertní a je tedy těžké ho jakkoliv modifikovat. Vlákná použitá pro tento výzkum pocházela od firmy DuPont a měla v průměru 13 mikrometrů.

Kevlarová vlákna byla nejprve ponořena do vodného roztoku DMSO a 1,0 mol/l AgNO_3 při 90°C po dobu 3 hodin, poté byla vyjmuta, promyta a ponořena na 15 min do roztoku NaBH_4 při pokojové teplotě. Po redukci boritanem sodným se vlákna ze žlutých změnila na šedou, což svědčilo o depozici stříbra na povrch vlákna. Tato vrstva dále sloužila jako katalyzátor pro bezproudové niklování.

Niklování se provádělo lázní, která obsahovala $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, DMAB, SDS a její pH bylo upraveno amoniakem na hodnotu 10. Vzniklá vrstva obsahovala 87,1 hm% niklu a 12,9 hm% fosforu. Předpokládal se ještě výskyt boru v důsledku využití DMAB jako redukčního činidla, na EDS ale prokazatelný nebyl.

SDS byl do lázně přidán, aby odbourával plynný vodík, který při pokovování vznikal. Vznikající vodík na povrchu substrátu může vést ke tvorbě dutin a také tvoří bariéru pro přistupující nikl. SDS zvýšil rychlost a účinnost ukládání niklu na povrch substrátu. Dále měl SDS vliv na morfologii povrchu, substrát si poté zachovává pevnost v tahu, odolnost vůči kyselinám i bázím. Bez použití SDS je povrch nehomogenní a obsahuje strukturní vady, navíc se pak vytvořená vrstva odlupuje, protože mezi vrstvou a vláknem nejsou tak velké adhezní síly. [31]

Další možností je nanesení vrstvy polyanilinu (vznik z anilinu), na kterou se pak dále nanese vrstva stříbra využitím amoniakálního roztoku dusičnanu stříbrného a glukózy jako redukčního činidla. [32]

2.2.2.1.5. Stříbření

Stříbro je ušlechtilý kov se skvělou elektrickou a tepelnou vodivostí, kujností, krystaluje v tetragonální soustavě. Stříbro tvoří velkou spoustu sloučenin, ve většině z nich vystupuje s oxidačním číslem I. V tabulce 5 na další straně jsou zaznamenány nejdůležitější vlastnosti stříbra.

Tenká vrstva stříbra se používá pro záznam na CD a DVD, při výrobě kvalitních zrcadel, pamětních mincí, šperků. Má antibakteriální účinky, čehož se využívá například v antibakteriálních náplastech, kdy je postříbřen polštářek náplasti.

teplota tání [°C]	961,93
teplota varu [°C]	2162
hustota [g.cm ⁻³]	10,5
elektronegativita	1,93
elektrická vodivost [S.m ⁻¹]	6,3.10 ⁷
tvrdost podle Mohse	2,5
měrný el. odpor [10 ⁻⁶ Ω.m]	0,0152

Tabulka 5: Vlastnosti stříbra [33]

Stříbřící lázně mají různé složení, většina z nich ale využívá roztoku dusičnanu stříbrného s hydroxidem sodným, který se vyčeří přikapáváním amoniaku, redukčního činidla (často se jedná o glukózu) a popřípadě pufru. [32] [34] [29]

Aby došlo k ukládání stříbrné vrstvy na substrát je nutné aby povrch fungoval jako katalyzátor, čehož dosáhneme cestami popsány výše. Důležité je mezi všemi kroky substrát oplachovat v destilované vodě, aby nedocházelo ke kontaminaci roztoků a vzniku zbytečných strukturních chyb.

2.2.2.1.6. Niklování

Nikl je prvek s atomovým číslem 28, patří do 4. periody, je feromagnetický, lesklý kujný, tažný a toxický. Ve sloučeninách vystupuje jako dvoumocný. Krystaluje v kubické mřížce. Využívá se jako součást slitin, ve formě nanesené vrstvy dokáže ochránit jiné kovy před korozi a ve formě prášku se využívá pro hydrogenaci tuků.

teplota tání [°C]	1453
teplota varu [°C]	2913
hustota [g.cm ⁻³]	8,908
elektronegativita	1,91
elektrická vodivost [S.m ⁻¹]	1,4.10 ⁷
tvrdost podle Mohse	4

Tabulka 6: Vlastností niklu [35]

Niklovací lázně mohou mít různá složení, je nutné ale opět počítat s nutností použití palladia nebo jiného kovu. Velmi často se na povrch nevyklučuje jen nikl, ale vrstva se skládá z kombinace niklu a fosforu. Podle obsahu fosforu se povlak dělí na povlak se středním a vysokým obsahem fosforu. Povlak se středním obsahem fosforu

vykazuje skvělé mechanické vlastnosti, kdežto povlak s vysokým obsahem fosforu je odolný vůči korozi a otěru. [36]

Také se objevil výzkum, kdy je vytvářena vrstva Ni-P-ZnO. Výsledky výzumu ukazují, že částice ZnO ve vrstvě mají pouze malý vliv na elektromagnetické stínění, vrstva je drsnější než při použití jen Ni-P a navíc není tak odolná vůči otěru. Vzorky však vykazují neobvyklé chemické, fyzikální i biologické vlastnosti, jako je superparamagnetismus nebo kvantové tunelování. [37]

Pro niklování se běžně využívají sloučeniny poskytující nikelnatý iont (například síran, chlorid a octan nikelnatý). Mezi redukční činidla používaná pro chemické pokovování niklem patří dihydrofosforan sodný, tetrahydridoboritan sodný nebo hydrazin. [36]

2.3. Charakteristika vzorků

Každý vzorek je nutné charakterizovat z několika různých hledisek, abychom mohli posoudit, která metoda pokovování je nejučinnější. Tato bakalářská práce je zaměřená hlavně na elektrickou vodivost vzorků, dále však využijeme zobrazení na SEM, charakteristiku IČ spektroskopie, charakteristiku smáčivosti a další.

2.3.1. Elektrická vodivost

Elektrická vodivost (zvaná též konduktance) udává, jak dokáže látka či materiál vést elektrický proud. Značí se G a jednotkou vodivosti je siemens. Elektrická vodivost je převrácenou hodnotou odporu, proto když vyjdeme z ohmova zákona, můžeme vodivost definovat jako:

$$G = \frac{1}{R}$$

$$G = \frac{I}{U}$$

Při využití charakteristik vodiče (konduktivity σ , obsahu průřezu vodiče S a délky vodiče l) můžeme pro výpočet elektrické vodivosti použít vzorec:

$$G = \sigma \frac{S}{l}$$

2.3.2. Měrná elektrická vodivost

Měrná elektrická vodivost, též konduktivita, je elektrická vodivost vztažená k délce. Značí se σ . Jednotkou měrné vodivosti je $S \cdot m^{-1}$. Vypočítat ji můžeme z obsahu průřezu vodiče S , délky vodiče l , odporu R či elektrické vodivosti G podle vztahu :

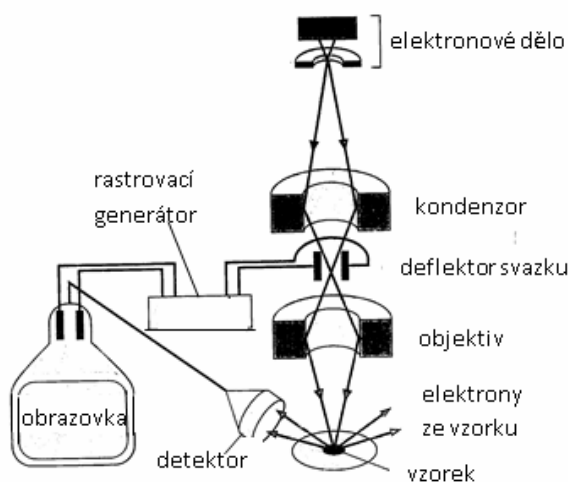
$$\sigma = \frac{Gl}{S} = \frac{l}{RS}$$

Čím vyšší je konduktivita látky, tím lepší má schopnost vést proud – je více vodivá. Vodivost látky závisí na teplotě. U polovodičů a izolantů platí, že vodivost s teplotou roste. Naproti tomu vodivost kovových materiálů s teplotou klesá. [8]

2.3.3. Rastrovací elektronový mikroskop

Rastrovací elektronový mikroskop (zkratka SEM z anglického scanning electron microscope) je mikroskop, který ke zobrazení vzorku používá svazek elektronů, který se pohybuje po vzorku. Informace jsou zprostředkovány sekundárními elektrony, které interagují se vzorkem. Podle toho, jakým způsobem reagují, můžeme určit vlastnosti vzorku (topografie, chemické složení). Metoda má velkou rozlišovací schopnost a hloubku ostrosti.

Změna interakce v jednom bodě vzorku vede ke změně intenzity signálu z detektoru, což vede ke změně intenzity jasu obrazovky a tím vzniká kontrast. Důležité je, že vzorky pro zobrazení musí být vodivé, na nevodivé vzorky se nanáší např. vrstva zlata. Pokud se pokusíme nevodivý vzorek zobrazit bez pokovení, bude docházet k nabíjení vzorku. Na obrázku níže je zobrazeno schéma SEM. [38]



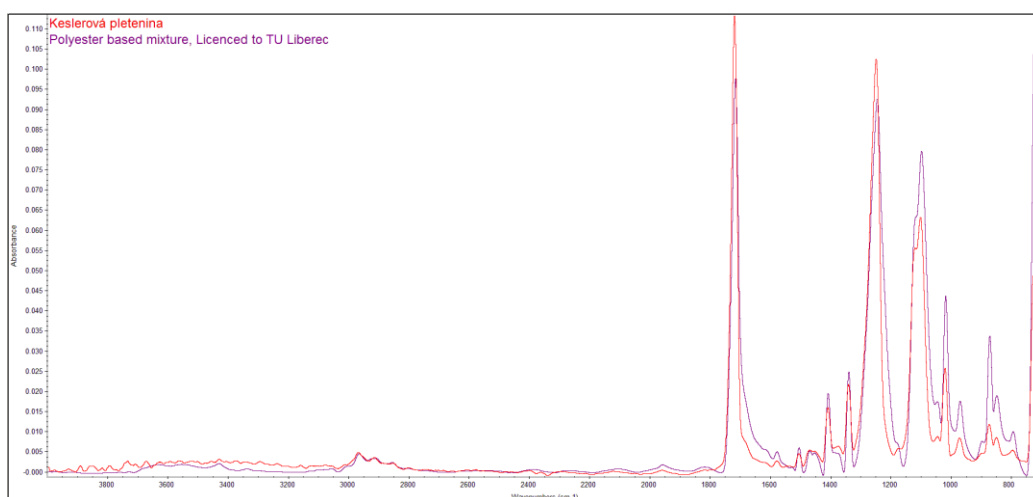
Obrázek 10: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [39]

2.3.4. Infračervená spektroskopie

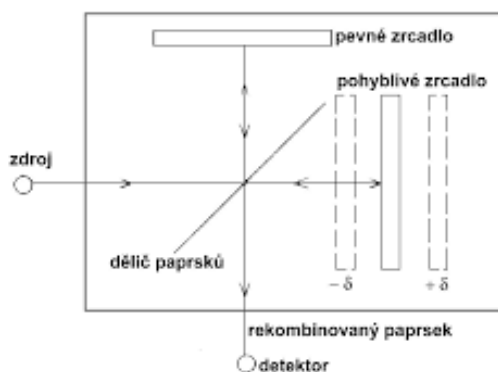
Infračervená spektroskopie je analytická metoda pro identifikaci a strukturní charakterizaci sloučenin. Princip infračervené spektroskopie je v absorpci infračerveného záření při průchodu záření vzorkem. Energie infračerveného záření není dostatečná, aby způsobila excitaci elektronů, způsobí jen změnu vibračního nebo rotačního stavu molekuly.

Infračervené spektrum je závislost energie na vlnové délce záření, které na vzorek dopadá. Energie může být vyjádřena pomocí absorbance (míry absorbované energie) nebo transmitance (míry prošlé energie).

Výška píku v infračerveném spektru (energie určena transmitancí) udává prvek, který se ve vzorku nachází, plocha pod píkem je pak obsah prvku ve vzorku. Příklad spektra a schéma infračervené spektroskopie se nachází na obrázcích níže.



Obrázek 11: Příklad infračerveného spektra polyesteru



Obrázek 12: Schéma spektrometru s Michelsonovým interferometrem [40]

2.3.5. Smáčivost

Smáčivost je schopnost kapaliny přilnout k povrchu pevné látky. Definuje se pomocí kontaktního úhlu mezi látkou, kapalinou a plynným okolím v bodě jejich styku. Charakteristický je tvar kapky na povrchu pevné látky, pokud kapka drží kulovitý tvar (úhel smáčení je větší než 90°), pak je povrch nesmáčivý. Jestliže je úhel smáčení menší než 90° pak je povrch dobře smáčivý danou kapalinou.

Jestliže kapka na povrchu pevné látky vytvoří tenkou vrstvu, pak se jedná o takzvané dokonalé smáčení. Kontaktní úhel je v takovém případě roven nule.

Smáčivost textilií je komplikovanější než smáčivost souvislých povrchů. Pokud vezmeme jednotlivé vlákno, bude zde úhel smáčení jiný, než pokud vezmeme textilií. Kontaktní úhel je totiž dán také geometrií povrchu (uspořádáním vláken).

Pro měření smáčivosti je určeno zařízení na kapkový test. Videokamera snímá obraz kapky a počítač vyhodnotí úhel smáčení. Kapku lze pozorovat i pouhým okem, měření je ale jen orientační a nepřesné. Na obrázku níže je zobrazen tvar kapky při smáčení a nesmáčení povrchu.



Obrázek 13: Smáčivost [41]



Obrázek 14: Zařízení pro měření kontaktního úhlu [42]

3 Praktická část

V této části bakalářské práce budou vysvětleny konkrétní postupy, které byly při tvorbě práce použity. Budou zde přesně popsána složení lázní včetně přesné navážky, laboratorní podmínky za kterých experimenty probíhaly, laboratorní vybavení, jenž bylo použito a také metody, které byly využity k charakteristice vzorků, což zajistí přesnou reprodukovatelnost experimentů.

Cílem praktické části bylo vytvořit polymerní substrát pokovený chemickou cestou. Tuto cestu jsem se snažila uzpůsobit tak, aby byla výsledná kovová vrstva kvalitní a dobře vodivá, navíc cenově dostupná, časově nenáročná a nebylo nutné zde využívat složité aparatury.

3.1. Příprava vzorků substrátu

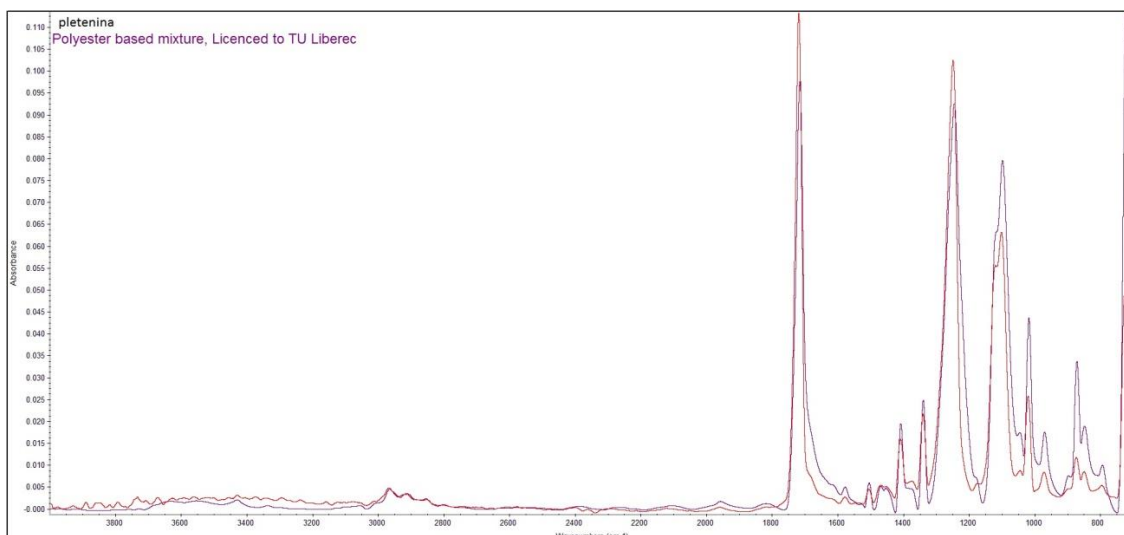
3.1.1. Výběr materiálu

Pro svou práci jsem zvolila polyesterový substrát, který jsem zakoupila v galanterii Módní látky v Moskevské ulici v Liberci. Zajímala mě možnost, že vylučování vrstvy může také záviset na typu vazby textilie, proto jsem zvolila rovnou dvě varianty: pleteninu a tkaninu. Rozdíl mezi pleteninou a tkaninou je vysvětlen v teoretické části v kapitole 2.1.

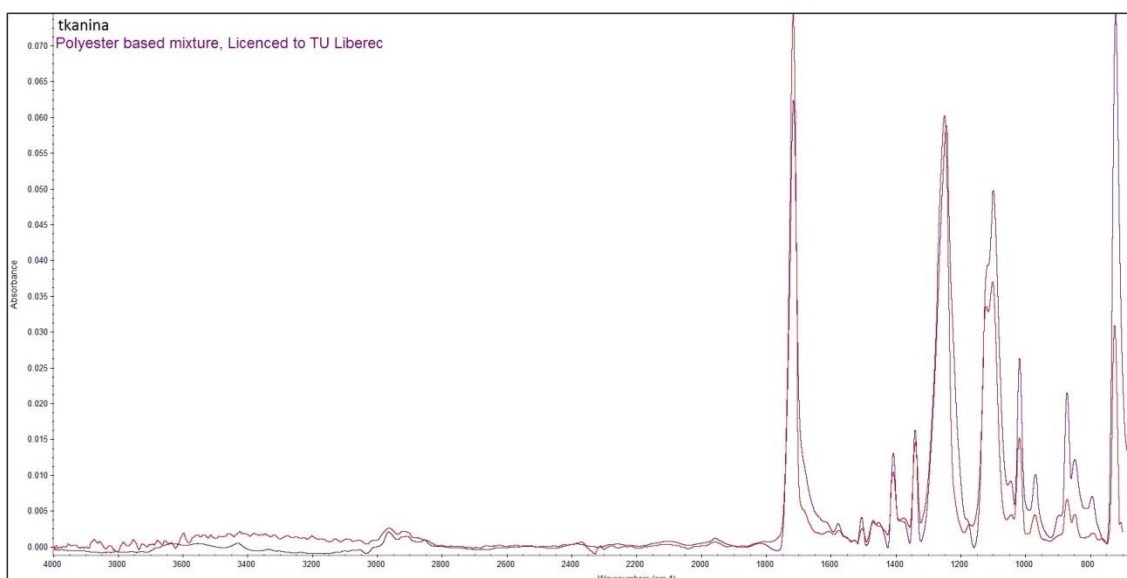
Pletenina i tkanina byly obě bílé, abych mohla charakterizovat změnu barvy. Při vylučování kovu na povrch, lze tento fyzikální jev v první řadě pozorovat právě na změně barvy a to i pouhým okem.

Vzorky jsem nejprve analyzovala pomocí infračervené spektroskopie na zařízení Nicolet iN10 MX na CxI TUL, abych ověřila, že se opravdu jedná o polyester, jak u pleteniny, tak u tkaniny. Výsledky ze spektroskopie se nacházejí v grafu 1 a 2.

Z grafů vyplývá, že se u obou vzorků jedná o stejný materiál, který byl podle knihovny označen jako polyester. Analýza pomocí infračervené spektroskopie byla tedy úspěšná a vzorky mohly být použity pro další experimenty.



Graf 1: Infračervené spektrum pleteniny



Graf 2: Infračervené spektrum tkaniny

3.1.1. Vzorky

Pleteninu i tkaninu jsem rozstříhala na čtverce o velikosti strany 10 cm. Tato velikost sloužila pouze pro první krok předúpravy pokovování a to pro praní, na samotné pokovování byly tyto čtverce ještě dále rozstříhány.

Stříhání probíhalo přesně podle vazby, aby docházelo k co nejmenším nepřesnostem na velikosti vzorků. Pletenina se jako pružnější materiál stříhala hůře, dokonce i přes to, že sledovat textilní vazbu bylo mnohem snazší než u tkaniny. U tkaniny jsem narazila na problém ve formě parání, které mohlo způsobit komplikace při následném praní vzorků.

3.2. Odstranění nečistot z povrchu vzorku

Jak už bylo zmíněno v teoretické části, je nutné nejprve zbavit povrch nečistot. Na povrchu každé textilie se při skladování a manipulaci uchyťávají nečistoty a mastnota. Po každém doteku ruky se na textilním substrátu může uchyťit maz, který přirozeně produkuje lidské tělo.

3.2.1. Praní

V první fázi očisty materiálu bylo nutné vzorky vyprat. Jak už bylo zmíněno, u tkaniny docházelo k páráni a při praní by se vzorky hodně poničily. Rozhodla jsem se tedy vzorky nejprve obroubit, čímž se vzorky ochrání a vliv páráni bude zanedbatelný.

Vzorky jsem obroubila na overlocku na Textilní fakultě TUL. Overlock je speciální druh šicího stroje. Klasický šicí stroj dokáže pouze šít, overlock naproti tomu sešívá, stříhá a začišťuje a to vše je schopen zvládnout najednou.

Po obroubení tkaniny jsem již mohla přistoupit k samotnému praní. Vzorky pleteniny i tkaniny jsem vložila do bavlněného vaku, který jsem si sama sešila z kusu bavlny na overlocku. Vak jsem vložila do pračky a zvolila praní bez pracího prášku a dalších chemikálií. Praní proběhlo při 40°C a jeho cílem bylo odstranit nečistoty, aby poté nezneškodily používané roztoky.

Po vyprání byly vzorky ponechány k sušení na desce stolu, kde zůstaly až do úplného vyschnutí. K sušení nebyla použita sušička ani jiné vysoušecí zařízení, aby se vzorky nepomačkaly nebo nepoškodily teplem.

Po vyschnutí byly vzorky pleteniny nastříhány na čtverce o straně 5 cm, vzorky tkaniny byly menší kvůli odstříhnutí obroubené části o 0,5 cm (každý čtverec substrátu byl rozstříhán na čtvrtiny) a tím byly vzorky připraveny pro čištění a aktivaci chemickou cestou.

3.2.2. Chemické čištění a aktivace hydroxidem

Pro odstranění nečistot a aktivaci chemickou cestou jsem zvolila postup, který považuji za nejjednodušší a nejdostupnější. Jedná se o smočení a následné povaření textilie v roztoku hydroxidu sodného, který je silnou zásadou a je tedy nutné s ním

pracovat se zvýšenou opatrností, protože při kontaktu s kůží působí vážné poleptání. Běžně se používá při bělení a barvení textilu a lze ho opatřit v drogeriích a specializovaných prodejnách. Roztok ze substrátu odstraní chemikálie, které byly použity při výrobních procesech. Výhodou použití roztoku hydroxidu sodného je také to, že zároveň aktivuje povrch a mění hydrofobní povrch substrátu na hydrofilní.

Pro očištění materiálu byl zvolen dvoumolární roztok hydroxidu sodného v destilované vodě. Do kádinky, která tento roztok obsahovala byly vloženy vzorky a poté byl roztok přiveden k varu a za stálého míchání byly vzorky povařeny po dobu deseti minut.

Desetiminutové povaření bylo zvoleno vzhledem k vlivu NaOH na substrát. Při delším povaření (stačily řádově minuty) docházelo k uvolňování nití ze struktury substrátu, což zapříčinilo zmenšení povrchu a tím i váhy. Změna váhy substrátu při povaření v NaOH je vizualizována v grafu 1.



Graf 3: Závislost úbytku hmotnosti vzorků na době louhování

Z grafu vyplývá, že hmotnost pleteniny se během louhování změnila jen minimálně (změna po 20 minutách nepřesáhla 0,0005 g). Hmotnost tkaniny se do deseti minut louhování měnila jen málo, po desáté minutě došlo k rozvolňování struktury vazby vzorků a úbytek hmotnosti byl znatelnější. Po dvacáté minutě byla vazba vzorků natolik narušena, že se vzorky při neopatrné manipulaci rozpadaly a v roztoku byly patrné vypárané nitě.

Díky tomuto měření jsem došla k závěru, že nejvhodnější doba louhování bude právě 10 minut, povrch se očistí a změna hmotnosti pleteniny i tkaniny bude zanedbatelná, navíc nedojde k přílišnému narušení struktury textilní vazby.

3.3. Aktivace povrchu

Jak už bylo zmíněno v teoretické části, metod aktivace povrchu je hned několik. Pro svou bakalářskou práci jsem zvolila dva způsoby předúpravy a to aktivaci jódem, kterou jsem modifikovala, abych ji mohla použít v laboratoři bez speciálního vybavení a aktivaci plazmatem.

3.3.1. Bez aktivace

Pro jednu sérii vzorků jsem postupovala bez jakékoliv aktivace povrchu, abych ověřila, zdali nebude možné vzorky pokovit, aniž bych musela přidávat další chemikálie. Vzorky jsem očistila v NaOH, opláchla destilovanou vodou a ponechala stranou pro pokovení.

3.3.2. Aktivace jódem

Další sérii vzorků jsem podrobila aktivaci jódem. Podstata tohoto druhu aktivace se skrývá v zavedení jódu do matice polymeru, kde poté mohou vznikat kovové jodidy, které fungují jako katalyzátory při pokovování.

V kapitole 2.2.2.1.2. byl popsán postup, který jsem ale nemohla plně využít, jelikož byly použity páry jódu. Postup jsem proto upravila a to tak, že jsem rozpustila 4,2 g jodidu draselného ve 100 ml dvoumolárního roztoku hydroxidu sodného.

Do tohoto roztoku jsem vložila vzorky, roztok jsem přivedla k varu a povařila deset minut, aby nedošlo k přílišnému rozvolnění vzorku, jak je popsáno výše. Vzorky byly po deseti minutách z roztoku vyjmuty a opláchnuty destilovanou vodou.

3.3.3. Aktivace plazmatem

Aktivace plazmatem probíhala v Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace na TUL.

Byl mi zapůjčen Piezo brush PZ2, ke kterému jsem nejprve dostala návod k prostudování a poté jsem si ho mohla sama na svých vzorcích vyzkoušet. Piezo brush PZ2 je kompaktní, kapesní zdroj plazmatu. Pracuje při teplotách nižších než je 50 °C,

což je výhodné pro proužití na vzorcích, které jsou citlivé na teplotu, čehož jsem tedy využila.

Plazmování povrchu spočívá v přejíždění Piezo brushem po povrchu vzorku, pro dosažení nejlepšího výsledku je důležité, aby se po vzorku přejíždělo po určité trajektorii, která zahrne všechna místa vzorku, pohybovat Piezo brushem v určité výšce nad povrchem vzorku a konstantní rychlostí. Rychlost musí být poměrně malá, aby byla interakce plazmatu se vzorkem dostačující k pozorování změn ve smáčivosti.

Ruční aktivace plazmatem je záležitost na několik desítek minut (zhruba třicet) při velikosti vzorku 100 cm², vzhledem k tomu, že je práce závislá na přesnosti a preciznosti člověka, naplazmování povrchu není tak dokonalé, jako ve velkých automatických celoplošných zařízeních. Na obrázku níže je zobrazen Piezo brush, jenž jsem využívala pro úpravu povrchu svých vzorků.

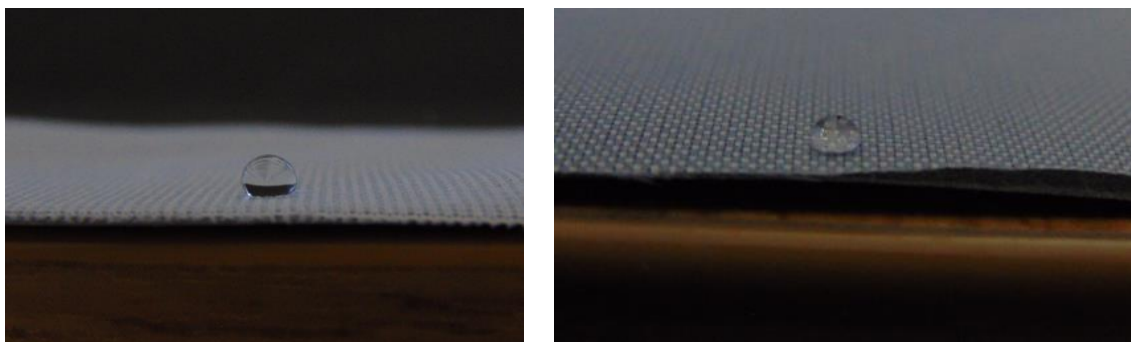


Obrázek 15: Piezo brush PZ2 [43]

3.3.3.1. Ověření aktivace kapkovým testem

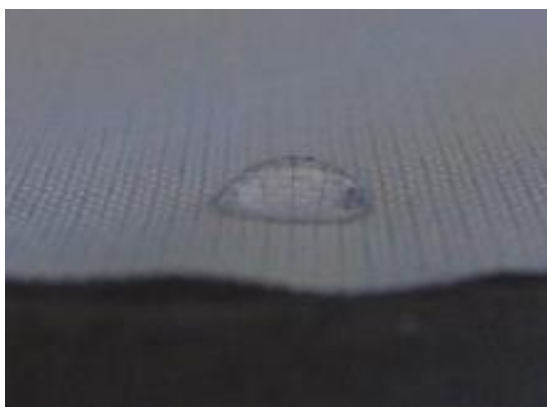
Pro ověření smáčivosti jsem provedla kapkový test, který spočívá v nanesení kapky vody na plazmatem neošetřený povrch, nanesení kapky vody na ošetřený povrch a porovnání smáčivého úhlu pro oba substráty (ošetřený i neošetřený).

Očekávaným výsledkem mělo být zmenšení kontaktního úhlu pod devadesát stupňů, díky čemuž pak můžeme prohlásit naplazmování povrchu za úspěšné, jelikož jsme změnili nesmáčivý (hydrofobní) povrch na smáčivý (hydrofilní).

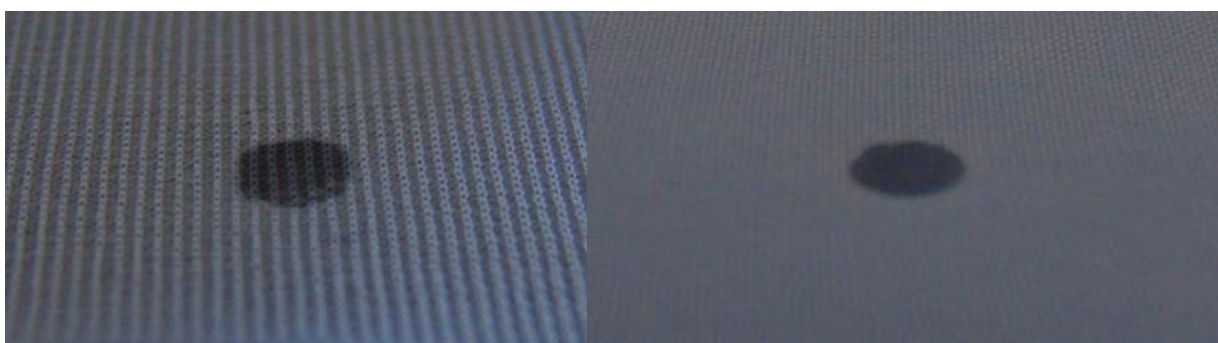


Obrázek 16: Důkaz nesmáčivosti povrchu pleteniny (vlevo) a tkaniny (vpravo)

Na obrázku 16, který zobrazuje tkaninu a pleteninu před úpravou povrchu plazmatem, je patrné, že smáčivý úhel překračuje 90° (kapka si udržuje kulovitý tvar), což znamená, že je povrch hydrofobní. Ani po 15 minutách se tvar kapky nezměnil. Na obrázku 17 jsou zobrazeny kapky na tkanině po úpravě povrchu plazmatem a to ihned po nanesení kapky na vzorek. Na obrázku 18 je potom zobrazen stav kapek na pletenině a tkanině po 15 minutách působení.



Obrázek 17: Kapka na tkanině po plazmování ihned po nanesení



Obrázek 18: Kapky na pletenině (vlevo) a tkanině (vpravo) po 15 minutách působení

Kapkový test potvrdil, že užitím plazmatu pro úpravu povrchu byly změněny fyzikální vlastnosti substrátu a to tak, že se z hydrofobního povrchu stal povrch hydrofilní.

3.4. Nanosení vrstvy kovu pro katalýzu

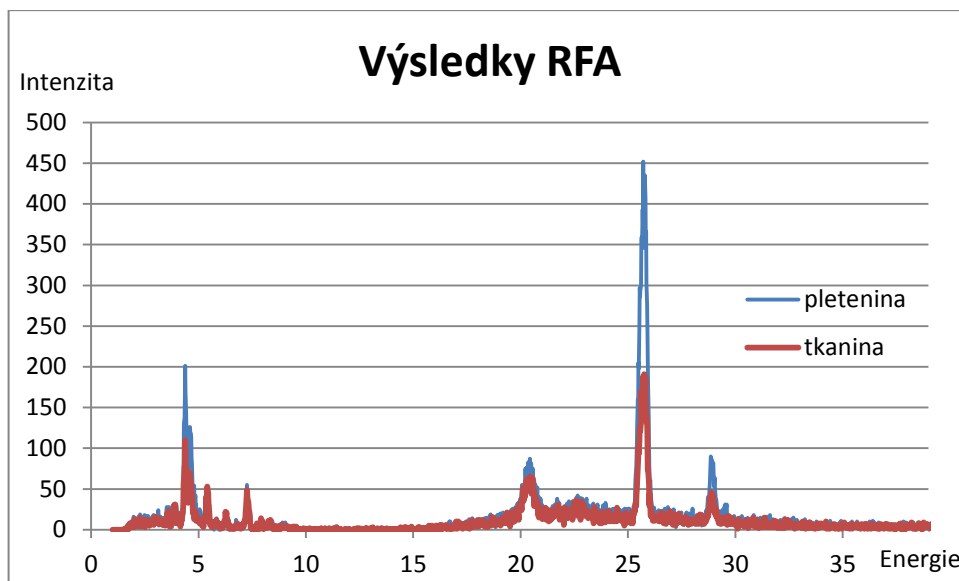
Po aktivaci polyesterového substrátu následovalo nanosení vrstvy, která při pokovování sloužila jako katalyzátor chemické pokovovací reakce. Běžně se používá palladium, jelikož dokáže perfektně odstranit bublinky vodíku, které na povrchu substrátu vznikají při pokovování. Palladium je ale velmi drahé, je proto snaha ho nahradit jiným kovem, který by fungoval podobně (funkce palladia v reakci je též popsána v teoretické části).

Pro svou bakalářskou práci jsem zvolila cín, inspirovat jsem se nechala vědeckými články (např. [44] [45]). Cena palladia se podle kovy.cz pohybuje okolo 475 000 Kč za kilogram kovu, cena cínu okolo 400 Kč za kilogram [46]. Díky tomu se cena za pokovení, při využití cínu místo palladia, velmi sníží.

Roztok obsahující cín jsem vytvořila rozmícháním 2 g dihydrátu chloridu cínatého ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve 21 ml destilované vody a dále do roztoku přidala 10 ml desetiprocentní kyseliny chlorovodíkové, ve které se cín velmi dobře rozpouští.

V tomto roztoku jsem nechala očištěné a aktivované vzorky smočit po dobu deseti minut, poté jsem je vyjmula a opláchla v destilované vodě, aby na povrchu nezůstaly zbytky roztoku. Tyto vzorky jsem taktéž zanalyzovala na rentgenfluorescenční analýze na TUL (zařízení ElvaX 2), abych dokázala, že na povrchu vzorku vznikla vrstva obsahující sloučeniny cínu. Výsledky RFA jsou znázorněny v grafu níže. Graf, který jako výstup poskytuje RFA, nebyl vhodný pro použití v malém rozlišení.

Z grafu je patrné, že nanosení vrstvy s obsahem cínu bylo úspěšné. Pletenina vykazovala pro cín nejvyšší pík s hodnotou intenzity 452, tkanina naproti tomu pouhých 191, což je cca 2,4 krát méně. To pravděpodobně znamená, že se na tkaninu vrstva obsahující cín hůře přichytává.



Graf 4: Výsledky RFA

3.5. Pokovení

Pro pokovování jsem zvolila dva kovy: stříbro a nikl, jejichž vlastnosti jsou posány v kapitole 2.2.2.2. (podkapitoly o stříbření, niklování).

3.5.1. Stříbřicí lázeň

Stříbřicí lázeň byla vytvořena pomocí dvou roztoků. První roztok byl vytvořen smícháním 20 ml dusičnanu stříbrného (AgNO_3) a 1 ml hydroxidu sodného (NaOH). Po přidání hydroxidu do dusičnanu stříbrného vznikla hnědá sraženina, kterou bylo nutné rozpustit. Sraženina byla odstaněna amoniakem, jenž byl přidáván po kapkách do roztoku, až do úplného vyčeření. Druhým pracovním roztokem byl roztok glukózy. Glukóza byla pro reakci klíčovou chemikálií, protože fungovala jako redukční činidlo, bez ní vylučování stříbra na substrát neprobíhalo.

Do prvního pracovního roztoku tvořeného amoniakálním dusičnanem byly ponořeny vzorky. Roztok se vzorky byl promíchán a poté do něj byl přilít druhý roztok, roztok glukózy. Na vzorcích se okamžitě začala vytvářet vrstva, která byla patrná pouhým okem jako změna barvy substrátu.

Vzorky byly v roztoku ponechány po dvacet minut, jelikož vrstva vykazovala v tuto dobu nejlepší vodivost (testováno ponořením několika čtverců substrátu do roztoku, jejich postupným vyjímáním, oplachem, osušením a proměřením).

3.5.2. Niklovací lázeň

Niklovací lázeň pro bezproudé pokovení byla vytvořena smícháním 30 g/l hexadrátu chloridu nikelnatého ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 35g/l heptahadrátu síranu nikelnatého ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 30 g/l hydrátu dihydrogenfosforanu sodného ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a 30 g/l citranu sodného ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$).

Niklování probíhalo ve vodní lázni kvůli udržování konstantní teploty 90 °C. Vzorky byly do niklovací lázně ponořeny, ta byla poté zahřáta na daných 90 °C (teplota je důležitá pro průběh reakce, při nízkých teplotách reakce neprobíhá). Vzorky byly v lázni míchány, aby nedocházelo k vzniku nánosů v záhybech textilií.

3.5.3. Souhrn experimentů

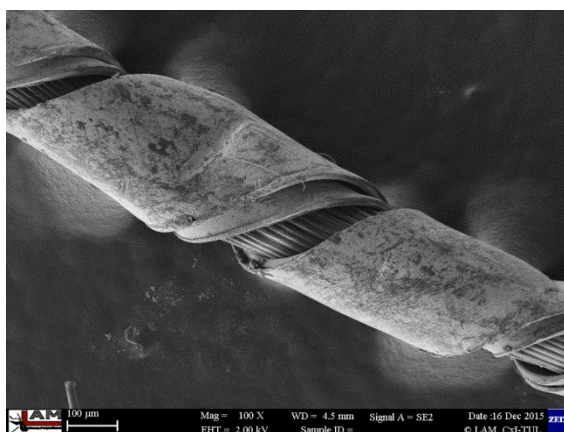
Provedla jsem několik sérií pokusů, jejichž přehled je zobrazen v tabulce 7. Každý typ experimentu byl pro kontrolu zopakován, aby dané experimenty mohly být porovnány a při případném rozdílu ve výsledcích znovu zopakovány pro určení správného výsledku. Tento postup je důležitý pro kvalitu BP.

Praní	Chemické čištění	Aktivace	Kov pro katalýzu	Výsledná kovová vrstva
ano	NaOH	bez	bez kovu	stříbro
			cín	
		jód	bez kovu	
			cín	
	plazma		bez kovu	
	plazma		cín	
ano	NaOH	bez	bez kovu	nikl
			cín	
			cín + stříbro	

Tabulka 7: Přehled provedených experimentů

3.6. Stav vodivých vláken na trhu

V současné době se na trhu vyskytuje několik firem, které se zabývají tvorbou pokovených textilií, do každé z nich byla zaslána žádost o vzorky. Vzorky byly nakonec dodány ze dvou firem. Jednalo se však pouze o vzorky vláken a ne plošných textilií, přesto je zde uvedu. První firmou ze které byly získány vzorky je německá firma Karl Grimm. Tyto vzorky jsou zajímavé tím, že se nejedná o chemické vylučování stříbra na povrchu, ale příze je omotávána velmi tenkou páskou kovu. Postup, jak se tyto vodivé příze vyrábějí, nebyl zjištěn (výrobní tajemství). Na obrázku níže se nachází snímek ze SEM, na které je právě tato tenká páska kovu vidět.



Obrázek 19: Kevlar potažený stříbrem, Karl Grimm

Druhou firmou, která poskytla vzorky byla pensylvánská firma Noble Biomaterials. I tyto vzorky byly zanalyzovány na SEM. Je zde vidět tenká vrstva vyloučeného kovu, ovšem postup též nebyl zjištěn z důvodu výrobního tajemství. Na obrázku níže je vyobrazeno postříbřené vlákno.



Obrázek 20: Postříbřené vlákno, Noble Biomaterials

4 Výsledky a diskuze

4.1. Elektrický odpor

Elektrický odpor je veličinou, která byla měřena přímárně. Z naměřeného odporu byl poté vypočten měrný odpor, který je vztažen na jednotku délky a z něj poté měrná vodivost, která je též vztažena na jednotku délky. Hodnoty odporu jsou uvedeny po odečtení chybového kontaktního odporu, který vzniká na rozhraní mezi svorkami a substrátem. Zvýrazněny jsou v tabulce maximální a minimální hodnoty odporu. Nejnižšího odporu bylo dosaženo při použití jódu i cínu při stříbření, naopak nejvyšší odpor vykazoval postup bez aktivace a využití cínu při niklování. Pletenina a tkanina bez pokovení vykazují odpor v řádu $1 \cdot 10^{11} \Omega$. Rozptyl hodnot se při měření pohyboval do 5%. Výsledky měření jsou závislé na teplotě, proto jsou důležité laboratorní podmínky. Teplota v laboratoři při měření byla $23,5 \text{ }^\circ\text{C}$, vlhkost 50 %.

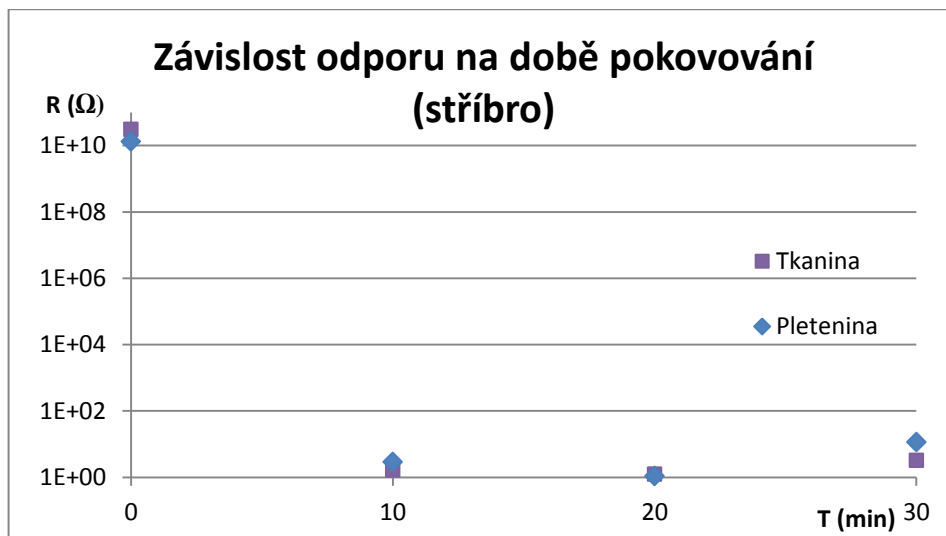
Výsledná kovová vrstva	Chemické čištění	Aktivace	Kov pro katalýzu	Průměrná hodnota odporu (Ω)	
				Tkanina	Pletenina
stříbro	NaOH	bez	bez kovu	$3,05 \cdot 10^{10}$	$1,17 \cdot 10^{10}$
			cín	0,702	0,913
		jód	bez kovu	$2,98 \cdot 10^{10}$	$1,06 \cdot 10^{10}$
			cín	0,682	0,358
	plazma	bez kovu	$2,86 \cdot 10^{10}$	$1,23 \cdot 10^{10}$	
		cín	0,953	0,497	
nikl	NaOH	bez	bez kovu	$3,69 \cdot 10^{10}$	$1,99 \cdot 10^{10}$
			cín	7,982	489,2
			cín + stříbro	3,662	294,1

Tabulka 8: Průměrné hodnoty odporu pro jednotlivé experimenty

V grafu níže je zobrazena závislost odporu na čase, po který bylo prováděno pokovování stříbrem. Zajímavou vlastností nanesených kovových vrstev na textilii je

jejich obrovský odpor při prvních sekundách pokovování, kdy je odpor téměř roven nepokovené látce (v řádech $10^{11} \Omega$), kvůli čemuž bylo zvoleno logaritmické měřítko osy. Po deseti minutách se však odpor již pohybuje v jednotkách ohmů. Příčinou je takzvaný perkolační práh, který značí dosažení určité koncentrace vodivých částic, kdy se částice spojí ve vrstvu.

Po dvacáté minutě dochází ke zvyšování hodnoty odporu. Pravděpodobně je to způsobeno narušováním a odlupováním vrstvy. Nejspíše byl po dvacáté minutě značně vyčerpán stříbrný roztok a mícháním docházelo k destrukci vytvořené vrstvy.



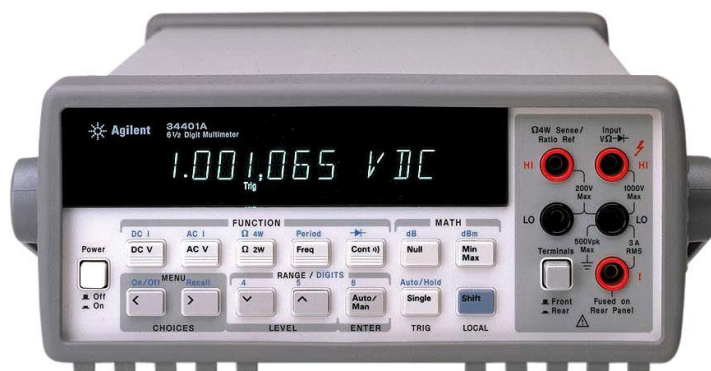
Graf 5: Závislost odporu na době stříbření

4.1.1. Měřicí přístroje

Elektrický odpor byl měřen na stolním multimetru Agilent 34401A a na megaohmmetru Agilent 4339B.

Agilent 34401A je číslicový stolní multimetr s rozlišením displeje $6 \frac{1}{2}$ digitů. Tento přístroj je určen k měření elektrického napětí, proudu, odporu, periody a frekvence.

Agilent 4339B je stolní megaohmmetr, který je určený pro měření elektrického napětí, proudu, náboje, odporu. Oba přístroje jsou vyobrazeny na obrázku 19, 20.



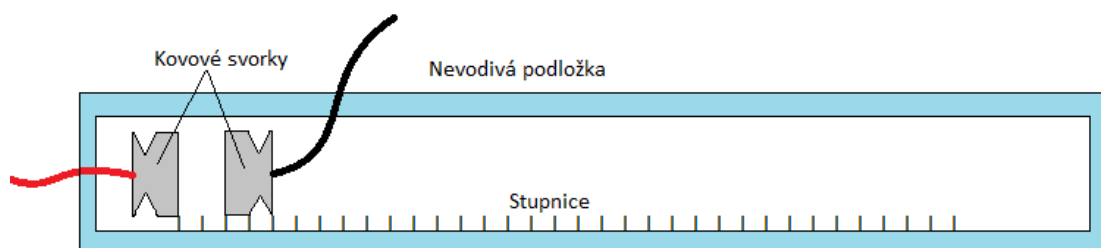
Obrázek 21: Agilent 34401A [47]



Obrázek 22: Agilent 4339B [47]

4.1.2. Metoda měření

Měření probíhalo na zařízení sestaveném z dvou kovových upínacích svorek a nevodivé podložky. Svorky byly od sebe vzdáleny 2 cm.



Obrázek 23: Schéma měřícího zařízení

4.2. Měrný odpor

Měrný odpor ρ byl vypočten z naměřeného odporu vodiče R , kolmého průřezu vodiče S a délky vodiče l podle vztahu:

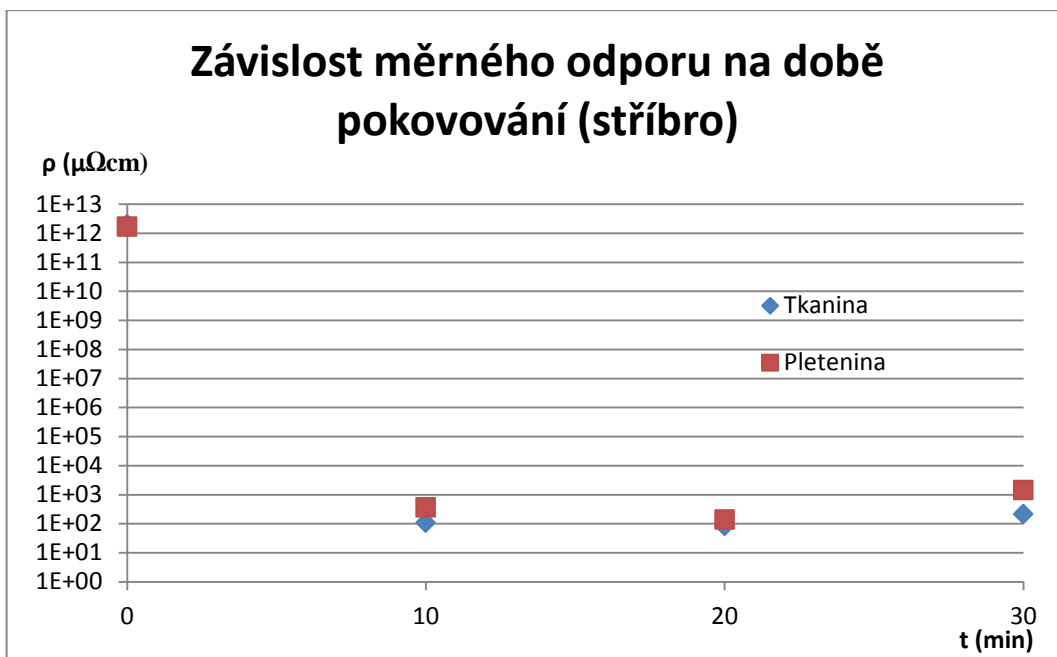
$$\rho = \frac{RS}{l}$$

Látky rozdělujeme dle měrného odporu na vodivé ($\rho = 10^{-8} - 10^{-2} \Omega\text{m}$), polovodivé ($\rho = 10^{-2} - 10^0 \Omega\text{m}$) a nevodivé ($\rho = 10^0 - 10^{16} \Omega\text{m}$). [8] V tabulce níže jsou uvedeny průměrné výsledky jednotlivých pokusů (postupy jsou popsány v kapitolách 3.3., 3.4., a 3.5.).

V tabulce jsou zvýrazněny opět nejvyšší a nejnižší hodnoty. Nejvyšší měrný odpor vykazoval experiment, kdy se nanášel nikl na substrát bez využití cínu jako katalyzátoru, nejnižší naopak experiment, kdy se nanášelo stříbro s využitím jódu i cínu.

Výsledná kovová vrstva	Chemické čištění	Aktivace	Kov pro katalýzu	Průměrná hodnota měrného odporu ($\Omega\text{.cm}$)	
				Tkanina	Pletenina
stříbro	NaOH	bez	bez kovu	$1,99 \cdot 10^6$	$1,47 \cdot 10^6$
			cín	$4,55 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
		jód	bez kovu	$1,94 \cdot 10^6$	$1,33 \cdot 10^6$
			cín	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$4,48 \cdot 10^{-5}$
	plazma	bez kovu	$1,87 \cdot 10^6$	$1,54 \cdot 10^6$	
		cín	$6,22 \cdot 10^{-5}$	$6,22 \cdot 10^{-5}$	
nikl	NaOH	bez	bez kovu	$2,41 \cdot 10^6$	$2,49 \cdot 10^6$
			cín	$5,21 \cdot 10^{-4}$	$6,13 \cdot 10^{-2}$
			cín + stříbro	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$3,68 \cdot 10^{-2}$

Tabulka 9: Průměrné hodnoty měrného odporu pro jednotlivé experimenty



Graf 6: Závislost měrného odporu na době stříbření

4.3. Měrná vodivost

Výpočet měrné vodivosti spočíval v převrácení hodnoty měrného odporu v souladu se vzorcem (měrný odpor ρ , měrná vodivost σ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

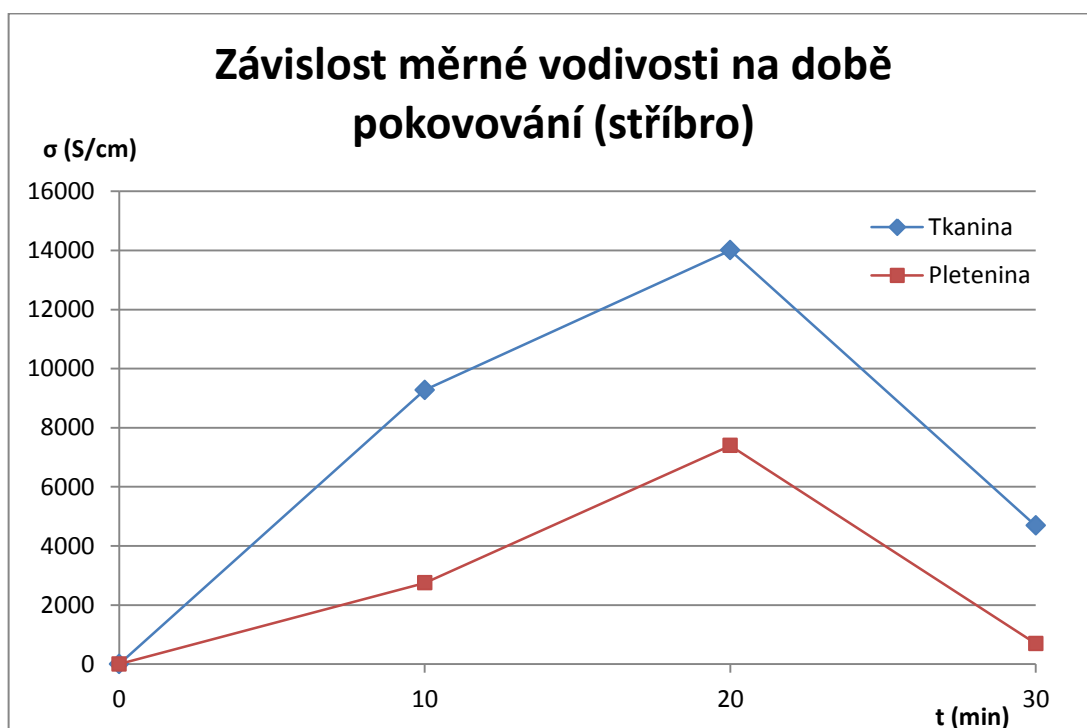
Nejlepší měrnou vodivost vykazuje experiment s využitím jódu a poté cínu jako kovu pro katalýzu. Je nutné podotknout, že se přítomnost jódu na substrátu nepotvrdila na RFX, ale účinek jódu se projevil mírným nárůstem měrné vodivosti.

Výsledky ukazují důležitost využití cínu jako katalyzátoru chemické reakce. Pokud byl cín v postupu vynechán, dosahují měrné vodivosti velmi malých hodnot řádově $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. Naopak při katalýze cínem se vodivost významně zlepšila, vodivost se pak pohybuje řádově v 10^4 . Tento jev dokazuje, že je cín vhodným katalyzátorem.

Zajímavý je také výsledek při využití plazmatu při předúpravě. Vodivost po plazmování dosahuje obdobných hodnot, jako při využití NaOH pro narušení substrátu. Pravděpodobně je to způsobeno typem plazmatu jež byl využit a tím, že bylo plazmování prováděno ručně.

Výsledná kovová vrstva	Chemické čištění	Aktivace	Kov pro katalýzu	Průměrná hodnota měrné vodivosti (S/cm)	
				Tkanina	Pletenina
stříbro	NaOH	bez	bez kovu	$5,03 \cdot 10^{-7}$	$6,81 \cdot 10^{-7}$
			cín	$2,20 \cdot 10^4$	$8,74 \cdot 10^3$
		jód	bez kovu	$5,14 \cdot 10^{-7}$	$7,49 \cdot 10^{-7}$
			cín	$2,25 \cdot 10^4$	$2,23 \cdot 10^4$
	plazma	bez kovu	$5,36 \cdot 10^{-7}$	$6,49 \cdot 10^{-7}$	
		cín	$1,61 \cdot 10^4$	$1,61 \cdot 10^4$	
nikl	NaOH	bez	bez kovu	$4,15 \cdot 10^{-7}$	$4,02 \cdot 10^{-7}$
			cín	$1,92 \cdot 10^3$	16,32
			cín + stříbro	$4,19 \cdot 10^3$	27,14

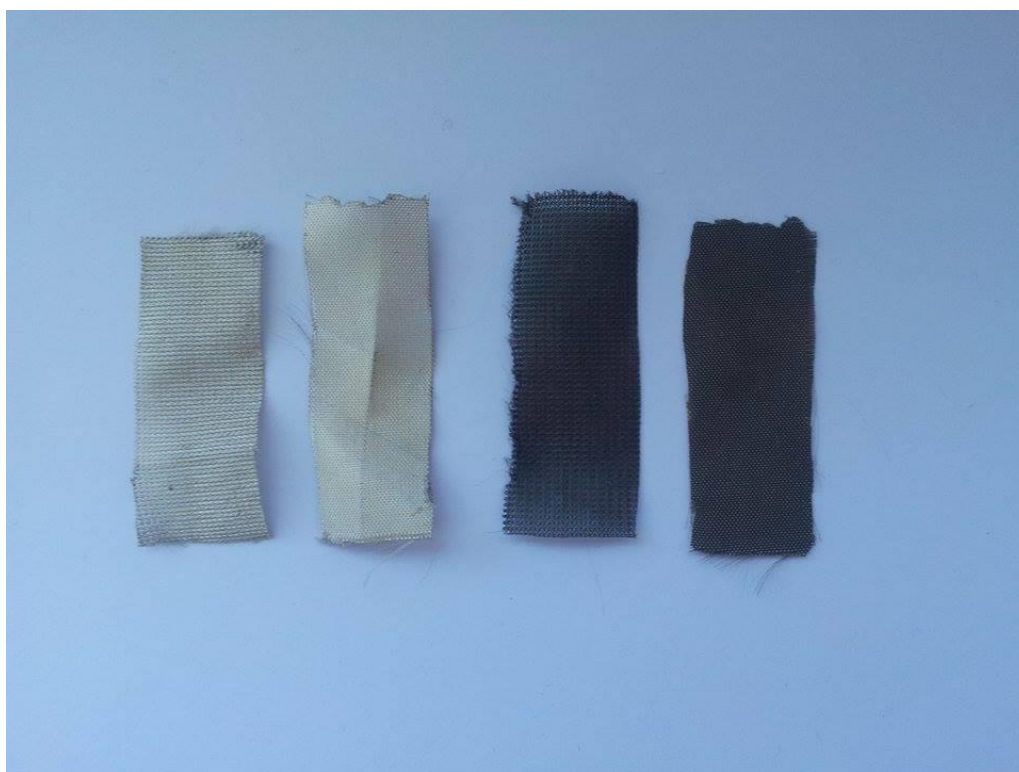
Tabulka 10: Průměrné hodnoty měrné vodivosti pro jednotlivé experimenty



Graf 7: Závislost měrné vodivosti na době stříbření

Za vodivé můžeme považovat vzorky s měrnou vodivostí $1 - 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$. [8] Jak vyplývá z tabulky, při použití cínu jako katalyzátoru je výsledná vodivá vrstva v řádech $10^3 - 10^4$, což znamená, že postup pokovování byl úspěšný. Při vynechání cínu jako katalyzátoru jsou vzorky nevodivé.

Nevodivé vzorky lze od těch vodivých odlišit na první pohled a to díky barvě. Nejprve docházelo v roztoku ke ztmavnutí substrátu, tyto tmavé vzorky ale měly malou vodivost. Vzorky postupně měnily barvu na zlatavě šedou. Prokázalo se, že čím světlejší barvu vzorky měly, tím vodivější byly, pravděpodobně v důsledku tloušťky nanesené vrstvy.

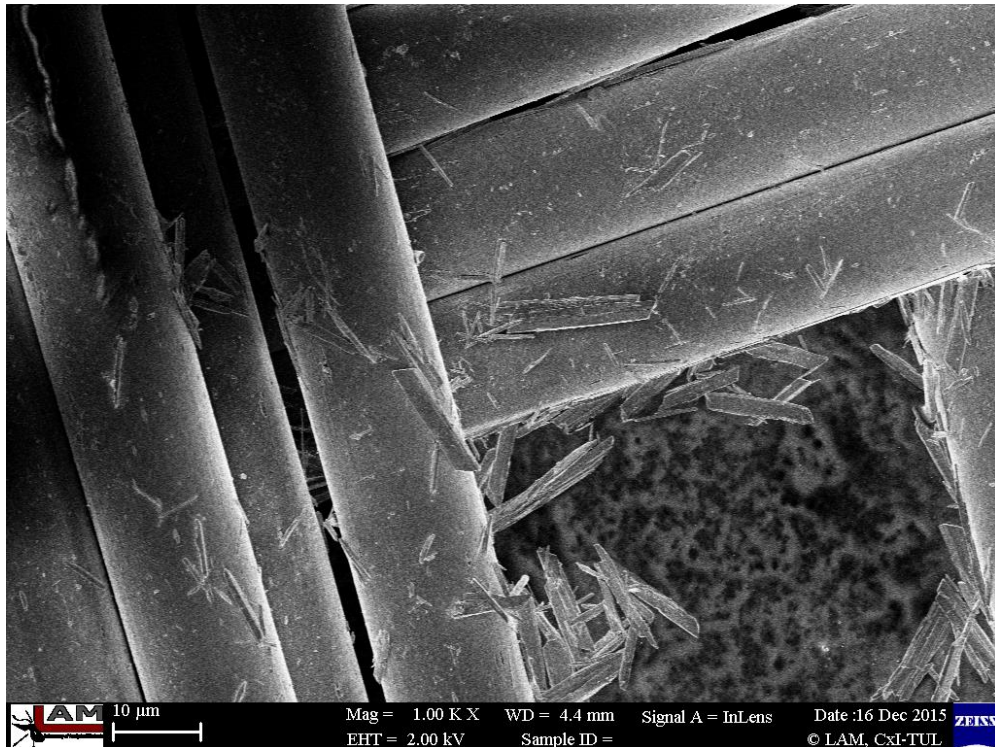


Obrázek 24: Barevný rodil vodivých (vlevo) a nevodivých (vpravo) substrátů

4.4. Vzhled a kvalita nanesené vrstvy

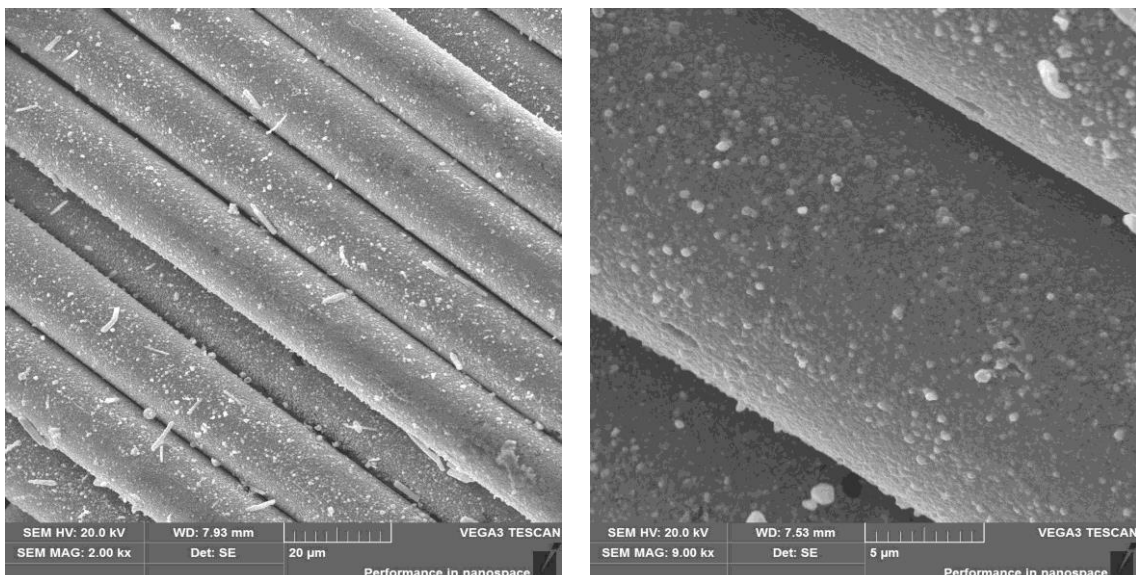
Výsledná vrstva byla charakterizována pomocí snímků ze SEM, které byly vytvořeny částečně v laboratoři TUL (budova F, suterén) na mikroskopu UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus a částečně o dvě patra výše na mikroskopu Tescan Vega.

I nevodivé vzorky vykazovaly přítomnost stříbra, které bylo potvrzeno na snímcích SEM. Stříbro se na substrátu usazovalo ve formě krystalků, které ale netvořily jednolitou vrstvu. Příklad takového substrátu je zobrazen na obrázku níže.



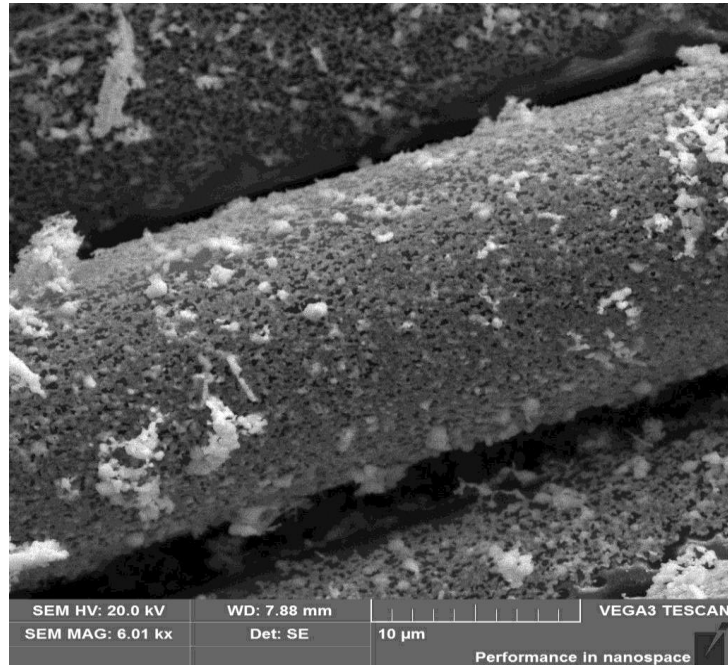
Obrázek 25: Nevodivý substrát (Zeiss)

Největší kvality vrstvy dosahoval vzorek s největší vodivostí a tím je substrát z experimentu při použití jódu a cínu jako katalyzátoru. Vrstva nejeví velké množství vad a trhlin ve struktuře, neodlupuje se při manipulaci. Tloušťka nanosených vrstev se pohybuje ve stovkách nanometrů.

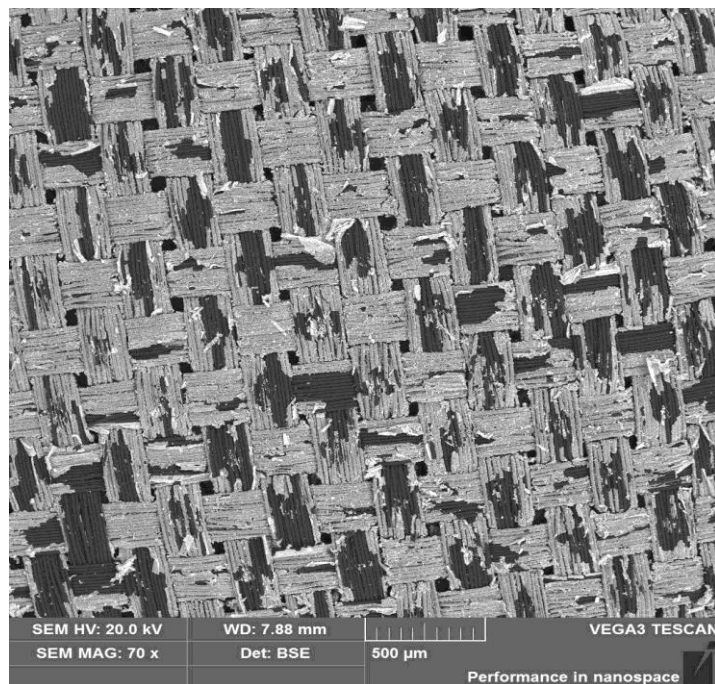


Obrázek 26: Stříbro (jód + cín), tkanina (vlevo) pletenina (vpravo) (Tescan)

Nanesená vrstva niklu je pórovitá a tvoří na substrátech kupolovité útvary. Vrstva však není kvalitní, odlupuje se pouhým pobytím v sáčku na vzorky a díky tomuto odírání se snižuje její vodivost. Nanášení niklu tedy hodnotím jako úspěšné jen zčásti, vrstva byla úspěšně nanášena, avšak její kvalita je nedostatečná.



Obrázek 27: Vrstva niklu na pletenině



Obrázek 28: Kvalita nanesené vrstvy niklu (tkanina)

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo nanést chemickou cestou kov na textilní substrát. Zaměřila jsem se na nanášení stříbra a niklu a pokusila jsem se vyvinout takový postup, aby byl cenově dostupný (nahradit katalýzu palladiem katalýzou jiným kovem), rychlý, aby byla výsledná vrstva kvalitní a dobře vedla elektrický proud.

Pokovovala jsem plošné textilní útvary (pleteninu, tkaninu) tvořené polyesterovými vlákny. Textilie jsem před nanášením kovu vyprala a poté jsem se, vzhledem k hydrofobitě a netečnosti povrchu, pokusila povrch aktivovat.

Využila jsem několik postupů k aktivaci substrátu (bez aktivace, jód, plazma). Jako nejúspěšnější hodnotím postup, který zahrnoval louhování v NaOH a jodidu draselném. Na substrát byly též naneseny sloučeniny cínu pro katalýzu a následovalo samotné stříbření. Nahrazení palladia cínem se jeví jako dostatečné, postup je rychlý, výsledná vrstva kvalitní a vykazuje dobrou vodivost.

Louhování v NaOH má jeden velký nedostatek a tím je narušování textilní vazby substrátu, takže během stříbření dochází k páráni textilie. Byla tedy stanovena ideální doba louhování, ve které se příliš nenarušila struktura.

Nanášení vrstvy niklu bylo jen zpočátku úspěšné. Nanesená vrstva je sice vodivá, ale není kvalitní. Při manipulaci dochází k okamžitému odlupu vrstvy, samotná vrstva je velmi členitá a pórovitá.

Měření bylo primárně odpor. Z něj byl poté vypočítán měrný odpor, ze kterého byla po převrácení jeho hodnoty získána měrná vodivost. Měrná vodivost se pohybovala v řádu 10^{-7} pro substráty s neúspěšným nanášením kovu (nevodivé), v řádu 10^4 pro substráty s úspěšným pokovením (vodivé).

Reference

- [1] John McMurry. *Organická chemie*. nedatováno. ISBN 978-80-7080-637-1.
- [2] *Polyethylene terephthalate* [online]. 2016 [vid. 2016-březen-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Polyethylene_terephthalate&oldid=711254250
- [3] *Polyestery* [online]. [vid. 2016-březen-28]. Dostupné z: <http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/POLYESTERY.pdf>
- [4] *Manufacturing Polyester* [online]. [vid. 2016-březen-28]. Dostupné z: <http://schwartz.eng.auburn.edu/polyester/manufacturing.html>
- [5] MRAČKOVÁ IRENA. *Oděvní materiály pro odborná učiliště*. Praha: Septima, 2007. ISBN 80-7216-140-7.
- [6] DORNER HELMUT. *Zbožiznalství: oděvy a textilie*. Praha: Wahlberg, 1995. ISBN 901871-5-3.
- [7] HLADÍK VLADIMÍR. *Textilní vlákna*. B.m.: SNTL, 1971.
- [8] MILITKÝ, Jiří. *Textilní vlákna klasická a speciální*. Liberec: TUL, 2012. ISBN 978-80-7372-844-1.
- [9] PACÁK JOSEF. *Jak porozumět organické chemii*. B.m.: Karolinum, 2010. ISBN 978-80-246-1837-1.
- [10] FARSKÝ ROMAN, Polák Alois. *Slovník tkanin*. B.m.: Průmyslové nakladatelství, 1951.
- [11] *Skani* [online]. 2015 [vid. 2016-březen-28]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Skani%C3%AD&oldid=13044323>
- [12] *Délkové textilie* [online]. [vid. 2016-březen-28]. Dostupné z: <http://skolertextilu.cz/elearning/436/textilni-terminologie-zboziznalstvi/tkaniny/Delkove-textilie.html>
- [13] *Tex (jednotka)* [online]. 2016 [vid. 2016-březen-28]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Tex_\(jednotka\)&oldid=13202102](https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Tex_(jednotka)&oldid=13202102)
- [14] *Vazby tkanin* [online]. [vid. 2016-březen-28]. Dostupné z: <http://www.skolertextilu.cz/elearning/438/textilni-terminologie-zboziznalstvi/tkaniny/Vazby-tkanin.html>
- [15] KRUKIEWICZ, Katarzyna a Andrzej KATUNIN. The effect of reaction medium on the conductivity and morphology of polyaniline doped with camphorsulfonic acid. *Synthetic Metals* [online]. 2016, roč. 214, s. 45–49. ISSN 0379-6779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2016.01.017

- [16] *Vodivý polymer* [online]. 2016 [vid. 2016-duben-11]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Vodiv%C3%BD_polymer&oldid=13237320
- [17] *484-492.pdf* [online]. [vid. 2016-duben-10]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
- [18] STEJSKAL, Jaroslav, Pavel KRATOCHVÍL a Aubrey D. JENKINS. Polyaniline: Forms and Formation. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* [online]. 1995, roč. 60, č. 10, s. 1747–1755. ISSN 0010-0765, 1212-6950. Dostupné z: doi:10.1135/cccc19951747
- [19] DUBREUIL, M.F. a E.M. BONGAERS. Use of atmospheric pressure plasma technology for durable hydrophilicity enhancement of polymeric substrates. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, roč. 202, č. 20, s. 5036–5042. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2008.05.020
- [20] *Plazma* [online]. 2015 [vid. 2016-duben-03]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Plazma&oldid=12891874>
- [21] BESSADA, R., G. SILVA, M.C. PAIVA a A.V. MACHADO. Functionalization of PET and PA6.6 woven fabrics. *Applied Surface Science* [online]. 2011, roč. 257, č. 18, s. 7944–7951. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.002
- [22] *Zylon* [online]. [vid. 2016-duben-24]. Dostupné z: <http://www.formula1-dictionary.net/zylon.html>
- [23] FATEMA, Ummul Khair a Yasuo GOTOH. Highly adhesive metal plating on Zylon® fiber via iodine pretreatment. *Applied Surface Science* [online]. 2011, roč. 258, č. 2, s. 883–889. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.09.020
- [24] *superkriticke_kapaliny.pdf* [online]. [vid. 2016-duben-24]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/77987/prif_m/superkriticke_kapaliny.pdf
- [25] WOO, Byung-Hoon, Masato SONE, Akinobu SHIBATA, Chiemi ISHIYAMA, Kaoru MASUDA, Masahiro YAMAGATA, Tatsuro ENDO, Takeshi HATSUZAWA a Yakichi HIGO. Metallization on polymer by catalyzation in supercritical CO₂ and electroless plating in dense CO₂ emulsion. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, roč. 202, č. 16, s. 3921–3926. ISSN 0257-8972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2008.01.037
- [26] *Vlastnosti CO₂ v procesu superkritické extrakce | Flavekotrade s.r.o.* [online]. [vid. 2016-duben-24]. Dostupné z: <http://www.flavekotrade.cz/flavekotrade/superkriticka-extrakce/vlastnosti-co2-v-procesu-superkriticke-extrakce.htm>
- [27] *Superkritická tekutina | Jeden z šesti ústavů Sekce chemických věd Akademie věd České republiky.* [online]. [vid. 2016-duben-24]. Dostupné z: <http://www.icpf.cas.cz/cs/superkriticka-tekutina>

- [28] *Dopamine* [online]. 2016 [vid. 2016-duben-24]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Dopamine&oldid=714517421>
- [29] WANG, Wencai, Wenjian CHENG, Ming TIAN, Hua ZOU, Le LI a Liqun ZHANG. Preparation of PET/Ag hybrid fibers via a biomimetic surface functionalization method. *Electrochimica Acta* [online]. 2012, roč. 79, s. 37–45. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2012.06.063
- [30] KRAUS VÁCLAV. *Povrchy a jejich úpravy*. B.m.: Západočeská univerzita v Plzni, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [31] PANG, Hongwei, Ruicheng BAI, Qinsi SHAO, Yufang GAO, Aijun LI a Zhiyong TANG. A novel Ag catalyzation process using swelling impregnation method for electroless Ni deposition on Kevlar® fiber. *Applied Surface Science* [online]. 2015, roč. 359, s. 280–287. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2015.10.100
- [32] MU, Shipeng, Huayang XIE, Wei WANG a Dan YU. Electroless silver plating on PET fabric initiated by in situ reduction of polyaniline. *Applied Surface Science* [online]. 2015, roč. 353, s. 608–614. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.126
- [33] *Stříbro, chemický prvek Ag, popis a vlastnosti* [online]. [vid. 2016-duben-24]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/47.html>
- [34] YU, Dan, Gengen KANG, Weicheng TIAN, Lu LIN a Wei WANG. Preparation of conductive silk fabric with antibacterial properties by electroless silver plating. *Applied Surface Science* [online]. 2015, roč. 357, Part A, s. 1157–1162. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.074
- [35] *Nikl, chemický prvek Ni, popis a vlastnosti* [online]. [vid. 2016-duben-24]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/28.html>
- [36] PERUMALRAJ, Dasaradan. Electroless nickel plated composite textile materials for electromagnet compatibility. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*. 2010, roč. 2011, č. 36, s. 35–41.
- [37] HUI, Z. a L. RONGLI. Properties of (Ni-P)-ZnO Electroless Nanocoating on PET Fabrics. *Journal of Industrial Textiles* [online]. 2010, roč. 40, č. 1, s. 85–96. ISSN 1528-0837, 1530-8057. Dostupné z: doi:10.1177/1528083709350186
- [38] VODIČKOVÁ, Věra. Elektronová mikroskopie I. In: *Metody charakterizace nanomateriálů* [online]. TUL. 2016 [vid. 2016-duben-25]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/157/mod_resource/content/3/MNI_2_elmi%20I.pdf
- [39] *Biologie a genetika pro bakaláře* [online]. [vid. 2016-duben-25]. Dostupné z: http://mmp.vfu.cz/opvk2014/?title=teorie-nebunecne_formy_zivota&lang=cz
- [40] *Infračervená + spektrometrie.pdf* [online]. [vid. 2016-duben-25]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf>

- [41] Lepení plastů. *Lepidla.cz* [online]. [vid. 2016-duben-25]. Dostupné z: <http://www.lepidla.cz/cs/a/lepeni-plastu.html>
- [42] *Měření kontaktního úhlu sedící kapky jako metoda charakterizace povrchu / Titulek webu* [online]. [vid. 2016-duben-25]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/mereni-kontaktneho-uhlu-sedici-kapky-jako-metoda-charakterizace-povrchu>
- [43] Cold plasma from a single component. *LinkedIn Pulse* [online]. 22. leden 2015 [vid. 2016-květen-02]. Dostupné z: <https://www.linkedin.com/pulse/cold-plasma-from-single-component-matt-reynolds>
- [44] HUANG, Bei, Weiping GAN, Guiquan GUO, Yingfen LI, Tao LIN a Xiaogang LIU. Electroless silver plating on Pb-based glass frits by a one-step activation method without stannum and palladium. *Ceramics International* [online]. 2014, roč. 40, č. 1, Part A, s. 393–397. ISSN 0272-8842. Dostupné z: [doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.014](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.014)
- [45] LIU, Wei, Dong-duo XU, Xiao-yue DUAN, Guo-sheng ZHAO, Li-min CHANG a Xin LI. Structure and effects of electroless Ni–Sn–P transition layer during acid electroless plating on magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2015, roč. 25, č. 5, s. 1506–1516. ISSN 1003-6326. Dostupné z: [doi:10.1016/S1003-6326\(15\)63752-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63752-9)
- [46] *Výkup cínu po celé ČR, vysoká cena za výkup cínu - kovy.cz* [online]. [vid. 2016-duben-30]. Dostupné z: <http://www.kovy.cz/vykup-cinu>
- [47] *multimetr HP 34401A - - MICRONIX, spol. s r.o.* [online]. [vid. 2016-květen-04]. Dostupné z: <http://eshop.micronix.cz/merici-technika/elektricke-veliciny/multimetry/stolni/hp-34401a.html>