

MODIFIKACE A CHARAKTERIZACE POVRCHU POLYMERŮ PO EXPOZICI V PLAZMATU

IVA MICHALJANIČOVÁ^a, PETR SLEPIČKA^a,
ZDEŇKA KOLSKÁ^b a VÁCLAV ŠVORČÍK^a

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha,

^b Ústecké materiálové centrum, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, České Mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem

iva.michaljanicova@vscht.cz

Došlo 2.6.17, přijato 7.7.17.

Klíčová slova: nanostruktury, plazmatická modifikace, charakterizace, kontaktní úhel

Obsah

1. Úvod
2. Modifikace a příprava nanostruktur
 - 2.1. Vybrané způsoby modifikace povrchu materiálů
 - 2.2. Modifikace povrchu materiálu v plazmatu
 - 2.3. Příprava pravidelných nanostruktur – „vrásnění“
3. Vybrané metody charakterizace povrchových vlastností
4. Závěr

1. Úvod

Nanostruktury, materiálové útvary s rozměry do 100 nanometrů, se řadí svou velikostí mezi klasické objekty a atomární nebo molekulární systémy. Důvodem významně odlišných vlastností nanostruktur ve srovnání s klasickými objemovými materiály (mikro- či makromateriály) jsou především jejich povrchové a kvantové efekty^{1,2}. Právě kvantové omezení je základem unikátních fyzikálních, optických nebo elektrických vlastností nanostruktur³. Nanostruktury mají navíc vzhledem ke svému malému objemu enormní plochu povrchu, díky čemu jsou mnohem reaktivnější než makroskopické látky.

2. Modifikace a příprava nanostruktur

2.1. Vybrané způsoby modifikace povrchu materiálů

Základní strategie přípravy nanostruktur jsou (i) „top-down“ („shora dolů“) a (ii) „bottom-up“ („zdola nahoru“). „Top-down“ technologie spočívá v postupném zmenšování

objemového materiálu, což vede až k získání nanostruktury. Do přístupu „top down“ se řadí např. techniky pro odstraňování materiálu mechanickým zpracováním, leptáním, laserovou ablací nebo ablací plazmatickým výbojem, tepelný „embossing“, tedy technologie, při níž dochází k vytlačování vzoru nebo textu do hloubky podkladu a celá řada litografických metod⁴. Přístup „bottom-up“ vede naopak ke skládání jednotlivých molekul nebo klastrů k větším seskupením a vytváření větších složitějších útvarů³. U řady metod bývá nejednoznačné zařazení do skupiny, proto se lze setkat u různých autorů s odlišným způsobem klasifikace. Zároveň zařazení do skupiny komplikuje kombinování používaných technik v komplexnější metodu.

Přístupy „top down“

Princip litografických technik v moderních technologiích využívající přístup „top down“ je stejný jako u původní tiskařské metody, tj. přenesení obrazu z masky na substrát. Litografický proces lze velmi zjednodušeně rozdělit do tří kroků: (i) potažení substrátu (např. Si desky nebo skla) citlivou polymerní vrstvou zvanou rezist, (ii) vystavení rezistu světelnému, elektronovému nebo iontovému svazku a (iii) vyvolání obrazu rezistu pomocí vhodného činidla s ohledem na typ použitého rezistu (pozitivní nebo negativní)⁴. Pro vytvoření obrazu lze aplikovat pevnolátkovou masku, přes kterou je rezist ozářen (tzv. litografie přes masku – lze uvést např. fotolitografie využívající UV, popř. rentgenové záření) nebo lze užít tzv. „softwarovou“ masku, kdy počítačově řízený skenovací svazek ozařuje povrch rezistu bod po bodu (tzv. skenovací litografie zahrnující litografii elektronovým svazkem nebo fokusovaným iontovým svazkem)⁵. Za zmínku stojí také technologie „nanoimprint“, při které je vzor mechanicky otištěn do monomeru nebo polymeru, který je následně vytvrzen UV zářením nebo teplem⁶. Výhodou litografie přes masku je značně vyšší rychlost, avšak nelze dosáhnout takového rozlišení, jako v případě litografie skenovací.

Vzhledem k jednoduchosti a cenové dostupnosti je jednou z nejrozšířenějších metod typu „top down“ modifikace povrchu materiálu plazmatem. Zajímavá je i modifikace pomocí plazmatu za vzniku speciálních struktur nazývaných „vrásnění z nestability“, které vznikají kombinací s tepelným namáháním (řadícím se do technik „bottom-up“). Těmto technikám, modifikaci povrchu materiálu pomocí plazmatu a „vrásnění z nestability“, je níže věnován samostatný oddíl.

Přístupy „bottom-up“

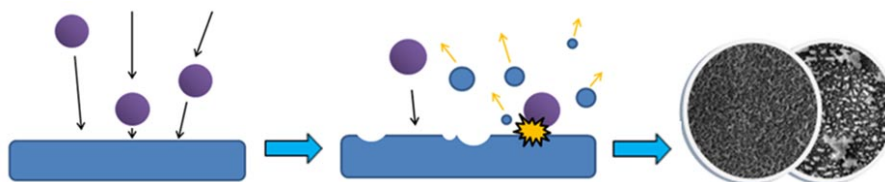
Pro tvorbu nanostruktur přístupem „bottom-up“ existují dva typy spontánních procesů: (i) samospřádání

(„self-assembly“) a (ii) samoorganizace („self-organization“), kdy interakce mezi atomy, nanostrukturami a jejich prostředím vytvářejí kineticky nebo termodynamicky upřednostňované struktury a vzory. Výrazem samouspořádání bývá označováno spontánní utváření struktur menších než 10 nm alespoň v jednom rozměru a s dobře definovanou distribucí velikostí⁷, zatímco samoorganizace v nanoměřítku představuje přirozenou tendenci systémů tvořit struktury s uspořádáním směřujícím k větším strukturám než je velikost samotných stavebních bloků⁸. Důležitým příkladem samouspořádání jsou samouspořádané monovrstvy (SAMs).

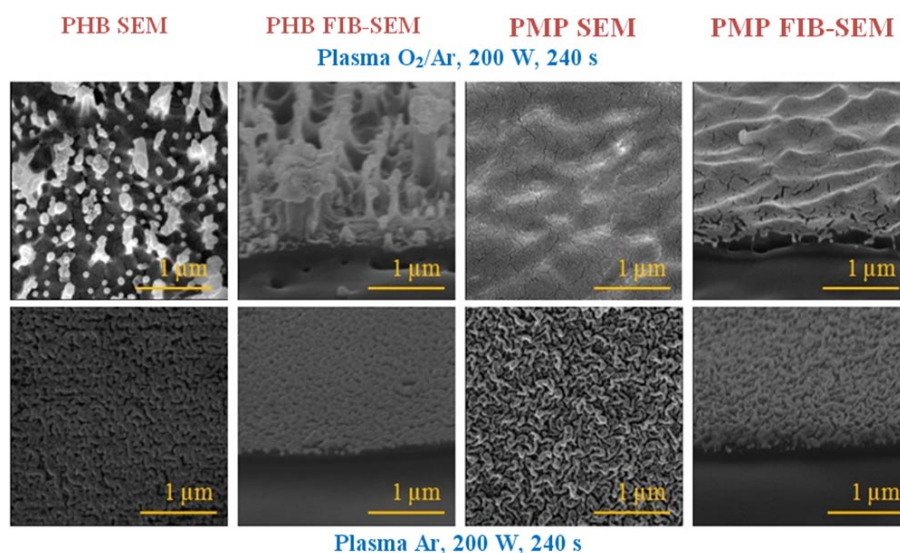
Významnou oblastí nanotechnologií, též na principu „bottom-up“, jsou metody přípravy tenkých vrstev fyzikální nebo chemickou cestou. Příkladem fyzikálních metod je vakuové napařování, katodové napařování, molekulární epitaxe nebo pulsní laserová depozice. K chemickým metodám přípravy patří chemická depozice z plynné fáze nebo tvorba monovrstev z roztoků⁴.

Vakuové napařování využívá principu odpaření látky z lodičky za vysoké teploty při dostatečně nízkém tlaku

(cca 10^{-5} Pa). Deponovaný materiál je odpařen průchodem proudy v lodičce do prostředí komory a dopadá na substrát⁹. Metoda epitaxe z molekulových svazků představuje „vylepšenou“ metodu vakuového napařování, která využívá ultravysokého vakua (okolo 10^{-8} Pa) a jako zdroj materiálu efuzní cely, které emitují kontrolované atomové svazky¹⁰. Při pulsní laserové depozici dochází k odpaření materiálu pomocí laserového záření, kdy ablatovaný materiál, dostatečně absorbující záření o vlnové délce použitého laseru, vytvoří oblak plazmatu, který posléze dopadne na substrát. Depozice probíhá ve zvolené pracovní atmosféře a umožňuje reakci pracovního plynu a odpařovaného materiálu deponovat vzniklé sloučeniny^{4,11}. Při katodovém napařování dochází k uvolňování deponovaného materiálu z terče, do kterého naráží ionty pracovního plynu¹². V napařovací komoře jsou umístěny elektrody, na které je přivedeno elektrické napětí. Na záporné elektrodě je umístěn terč z deponovaného materiálu a kladně nabitě ionty pracovního plynu z něj vyrážají atomy, které dopadají na substrát umístěný na anodě. Nejpoužívanější chemickou metodou pro přípravu tenkých vrstev je chemická depozice



Obr. 1: Schéma modifikace povrchu materiálu v plazmatu a tvorba nanostruktur: např. Ar^+ ionty bombardují povrch modifikovaného vzorku (znázorněny jako velké dopadající útvary), po dopadu Ar^+ iontů dochází k vyražení atomu či klastru atomů materiálu (znázorněny jako menší odlétající útvary) a výsledkem je modifikovaný povrch materiálu



Obr. 2. Snímky ze SEM – plazmatu exponovaný (200 W, 240 s) polymerní film (PHB a PMP). V horní řadě dokumentují snímky modifikaci v O_2/Ar atmosféře, ve spodní řadě jsou umístěny snímky pro vzorky modifikované pouze v Ar. Obrázky z 1. a 3. sloupce ukazují 2D skeny, 2. a 4. sloupec ukazuje řez pomocí FIB¹³

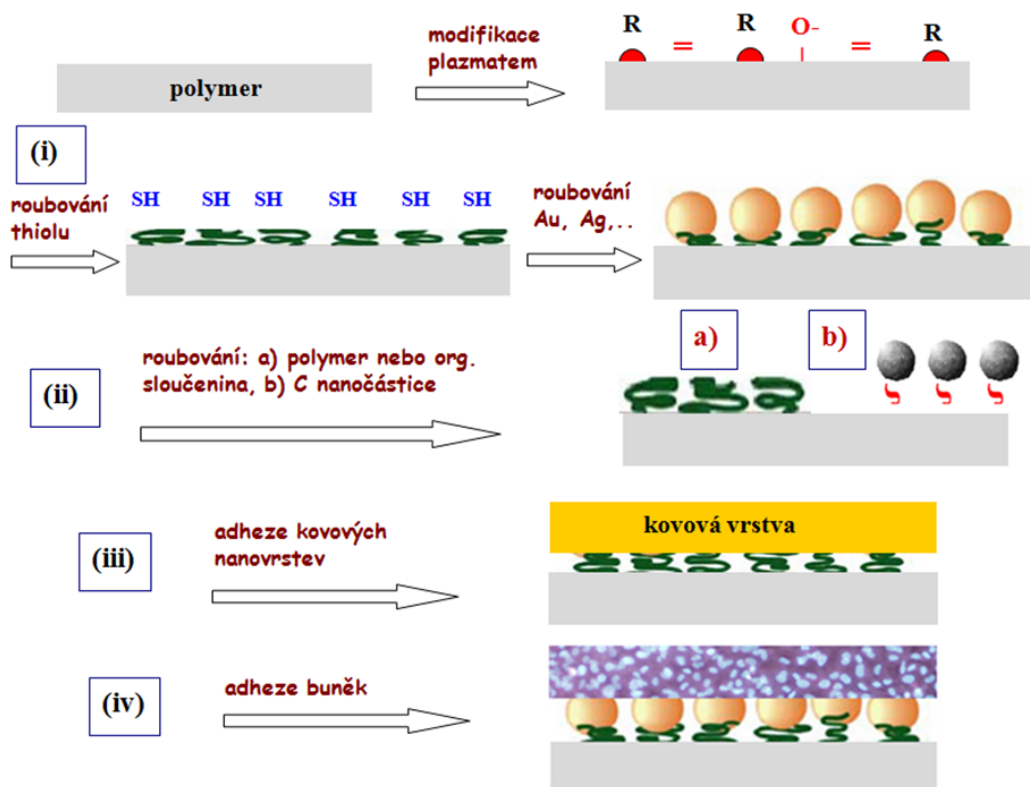
z plynné fáze (CVD). Plynné reaktanty reagují v komoře za vzniku pevné deponované fáze a vedlejších plynných produktů. Reakce bývá iniciována zahřátím substrátu, při kterém dojde k jeho reakci s výchozími plynnými látkami. Podmínkou pro průběh CVD je, aby všechny reaktanty i produkty, vyjma deponované látky, byly v průběhu reakce v plynné fázi¹⁰.

2.2. Modifikace povrchu materiálu v plazmatu

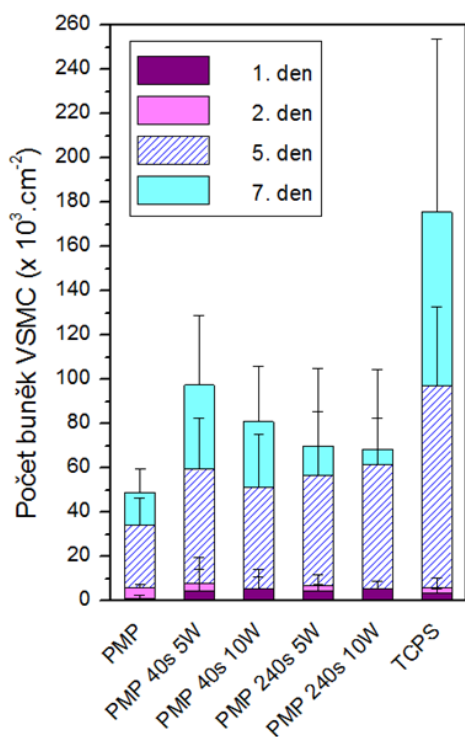
Velmi často používanou fyzikální metodou „top down“ pro úpravu povrchu materiálů a tvorbu nanostruktur i u vysoce rezistentních materiálů je modifikace v plazmatu (schéma procesu je uvedeno na obr. 1). Struktury připravené pomocí modifikace v plazmatu na polymethylpentenu (PMP) a polyhydroxybutyrátu (PHB)¹³ jsou pro názornost zobrazeny na obr. 2. Plazmatická modifikace je využívána v celé řadě oborů, od obalového a textilního průmyslu, přes optiku, mikroelektroniku, automobilový průmysl a výrobu membrán, až po biomedicínské aplikace. Plazma je vysokoenergetické skupenství hmoty, ve kterém jsou zastoupeny neutrální molekuly, elektrony, ionty a radikály. Pomocí plazmatu lze modifikovat povrchovou vrstvu polymeru (ale i jiných materiálů) bez použití roz-

pouštědel, bez vytváření chemického odpadu a s minimálním vlivem na degradaci materiálu¹⁴. Efekt modifikace je zásadně ovlivněn volbou pracovního plynu a experimentálními parametry (tlak, výkon, doba expozice a rychlost průtoku plynu)¹⁵.

Na obr. 3 je uvedeno schéma modifikace povrchu polymeru plazmatem včetně několika možností následných reakcí (chemického roubování), které již naopak náleží k přístupu „bottom-up“. Výše bylo uvedeno, že po expozici plazmatem dochází k významné změně povrchové morfologie polymerů díky ablaci, což významně ovlivňuje biokompatibilitu materiálu^{16–23}. Po expozici polymerů dochází na jeho povrchu ke štěpení polymerních řetězců, tvorbě radikálů a vzniku nových funkčních skupin (zejména karbonylové, karboxylové, esterové a hydroxylové skupiny)²⁴. Na tato reaktivní místa lze chemicky naroubovat (navázat) některé sloučeniny. Jsou to např. thioly^{25,26} a poté na –SH skupinu kovové nanočástice (Au, Ag)^{27–33}. Dále se roubojí např. polymerní řetězce (polyethylenglykol)^{34–36} nebo organické bioaktivní sloučeniny (např. proteiny, cysteamin)^{37–39}, případně chemicky aktivované uhlíkové nanočástice^{40–43}. Tímto způsobem lze zvýšit adhezi následně chemicky navázaných kovových vrstev^{44–46}. Takto modifikovaný povrch polymerů výrazně



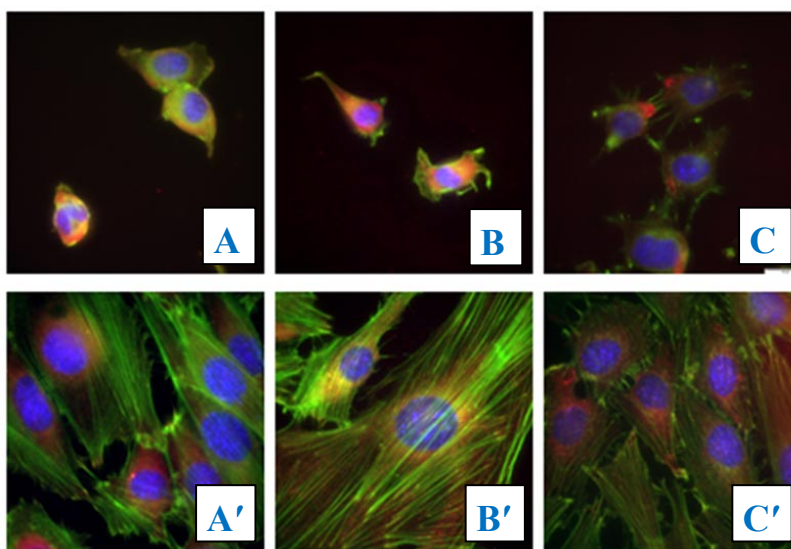
Obr. 3. Schéma modifikace povrchu polymeru plazmatem – dochází ke vzniku nových funkčních skupin. Na tato reaktivní místa lze chemicky naroubovat např.: (i) thioly a na –SH skupinu poté kovové nanočástice, (ii) – (a) polymery nebo organické sloučeniny (např. PEG, proteiny, cysteamin) nebo (b) aktivované uhlíkové nanočástice. Tímto způsobem lze zvýšit (iii) adhezi následně chemicky navázaných kovových nanovrstev a nebo (iv) adhezi a proliferaci buněk



Obr. 4. Počet buněk hladkého svalstva VSMC adheřujících (po 24 h od nasazení) a proliferařujících (po 2, 5 a 7 dnech) na kontrolním materiálu (tkáňový polystyren TCPS) a na původním PMP a PMP modifikovaném plazmatem (výkon Ar plazmatu a doba expozice jsou uvedeny v grafu)¹⁶

zvyšuje adhezi a proliferaci buněk hladkého svalstva (např. pro cévní protězy) nebo kožní tkáň (pro léčbu ztráty kožního krytu např. po těžkých popáleninách)^{47,48}. Příklady zvýšené buněčné kompatibility na polymerních substrátech po expozici v plazmatu dokumentují obr. 4 a 5.

Při plazmatických modifikacích jsou běžně využívány inertní plyny, především He, Ar a Ne, které způsobují zejména odprařování materiálu a zlepšují jejich povrchovou adhezi¹⁴. U polymerů dochází během působení plazmatu ke štěpení polymerních řetězců, tvorbě radikálů a případnému síťování polymerních řetězců⁴⁹. Expozice povrchu materiálů inertními plyny má čistící účinky, a proto se používá před dalšími povrchovými úpravami. Plyny obsahující kyslík povrchy modifikují a zároveň narušují a leptají. Zástupcem těchto plynů je nejen samotný O₂, ale také CO, CO₂, SO₂ nebo H₂O. Kyslík reaguje s polymery za vzniku kyslíkatých funkčních skupin, např. karboxylových, karbonylových nebo hydroxylových, a tím dochází ke zvýšení hydrofility povrchu modifikovaných substrátů^{50,51}. Plyny obsahující dusík (nejčastěji N₂ a NH₃) mají příznivý vliv na zlepšení povrchové smáčivosti, potiskovatelnosti a biokompatibility povrchů díky tvorbě dusíkatých skupin na povrchu⁵¹. Po modifikaci plazmatem dochází při kontaktu se vzdušným kyslíkem též ke tvorbě kyslíkatých funkčních skupin. Plyny obsahující fluor (F₂ a HF) naopak zvyšují hydrofobicitu polymeru¹⁴. Speciální skupinou podpůrných plynů v plazmatických procesech jsou uhlovodíky, např. methan, ethan, ethylen, acetylen a benzen. Jsou schopné generovat hydrogenované uhlíkaté filmy o mimořádné mikrotvrdosti, nepropustné pro páry



Obr. 5. Obrázky modelových buněk NIH 3T3 z fluorescenční mikroskopie adheřujících a proliferařujících na PMP po 6 (A), 24 (B) a 72 h (C) od nasazení a na PMP modifikovaném plazmatem (výkon 100 W, doba expozice 240 s, atmosféra O₂/Ar) po stejné době od nasazení (A', B', C')¹⁷

a s antireflexivní schopností¹⁴. Organosilikátové plyny (silany, disilany, disiloxany, disilanazáty a disilthiany) se používají pro plazmatickou polymeraci při opouzdřování mikroelektroniky a dielektrika, pro tvorbu antireflexivních povlaků nebo tenkostěnných povlaků vedoucích světlo v integrované optice^{14,52}.

2.3. Příprava pravidelných nanostruktur – „vrásnění“

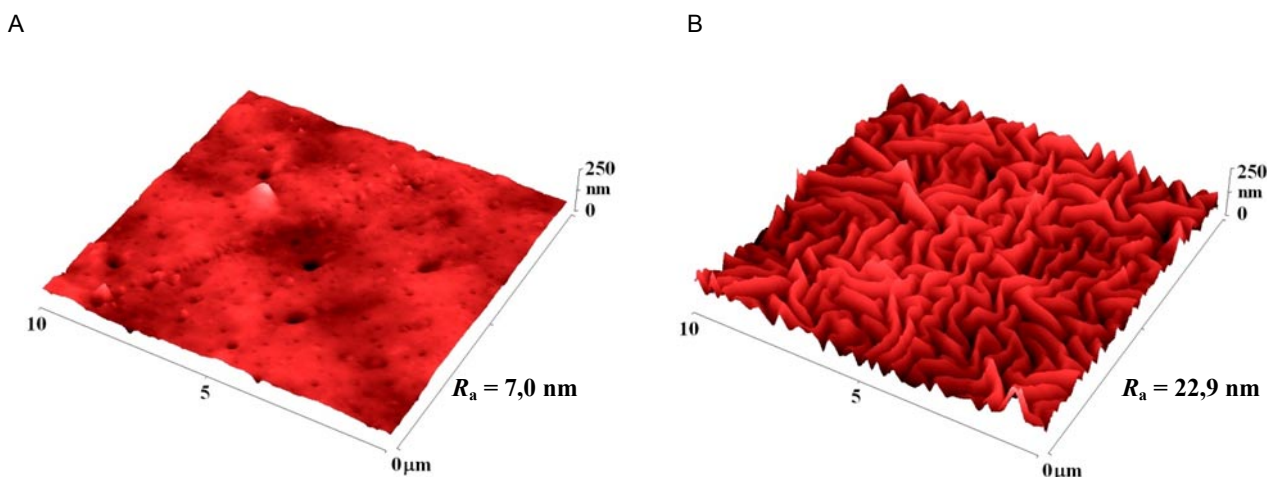
Zajímavé je využití modifikace plazmatem v kombinaci s tepelným namáháním^{53,54}. Při tomto postupu vznikají speciální lamelární struktury. Při této kombinované metodě dochází k jevu zvanému „vrásnění z nestability“ (angl. wrinkling instability), který je přiblížen v následující části. „Vrásnění z nestability“ vyvolané právě plazmatem v kombinaci s tepelným namáháním bylo popsáno zatím pouze u substrátu kyseliny poly-L-mléčné^{53,54}, mnohem častěji je vrásnění vyvoláno jiným způsobem, přičemž oblíbená technika je tepelné zahřívání metalizovaného polymerního substrátu^{62,63}.

„Vrásnění z nestability“ je zajímavá samoorganizační metoda založená na principu „bottom-up“. Jde o hladké a mělké vlnění způsobené nerovnoměrným rozpináním povrchu sestávajícího z materiálů s odlišnými mechanickými vlastnostmi⁵⁵. K vrásnění na polymerech dochází tehdy, když zbytkové napětí přesáhne kritickou hodnotu, což může být vyvoláno tepelně^{56,57}, botnáním v rozpouštědle⁵⁸, mechanickým natažením nebo smrštěním^{59,60}.

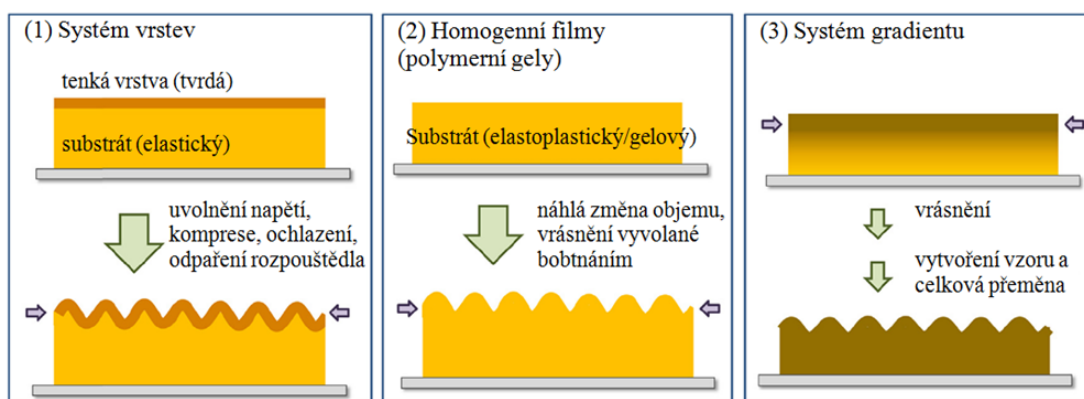
Jednou z možností, jak připravit tepelně indukované vrásnění na povrchu polymeru, je zahřátí tenkého dvojrstvého filmu. Napětí může být vyvoláno (i) odlišností teplotních koeficientů roztažnosti těchto vrstev⁵⁷, (ii) vnitřním napětím vzniklým depozicí druhé vrstvy, kdy atomy pra-

covního plynu během naprašování tenké vrstvy vyvolávají mechanické namáhání ve vrstvě⁶¹, nebo (iii) kombinací obojího. Tepelně vyvolané vrásnění vzniká akumulací teplotního napětí ve dvojrstevném filmu při překročení kritického tlakového napětí pro vrásnění buď ochlazením tenké tuhé vrstvy deponované na tlustou měkkou vrstvu nebo zahřátím tenké vrstvy^{55,57}. Zmíněný efekt byl pozorován na polymerních fóliích metalizovaných z jedné či obou stran ušlechtilým kovem^{57,62–64}. V případě výše zmíněných prací^{53,54} byl stejný efekt vyvolán na fóliích kyseliny poly-L-mléčné (PLLA) modifikovaných plazmatem, kdy modifikací vznikla na povrchu fólie tenká pozměněná vrstva, která po tepelném namáhání napomohla vytvořit struktury prezentované na obr. 6. Vytvoření dostatečně odlišné a dostatečně silné modifikované vrstvy je stěžejní podmínkou pro tvorbu struktur, proto je zásadní volba vhodného materiálu, aby vznik takové vrstvy umožnil^{53,63}. Modifikace při vyšším plazmatickém výkonu umožňuje na povrchu kyseliny poly-L-mléčné vytvořit silnější pozměněnou vrstvu o nižší tepelné roztažnosti, než vykazuje nemoifikovaný polymer tvořící tlustější spodní vrstvu⁵³. Čím je modifikovaná vrstva silnější, tím hrubší a výraznější struktury se tvoří. Při tvorbě vrstvy jinou technikou může dojít k překročení tloušťky tenké vrstvy a tím zabránění efektu „vrásnění“, avšak samotnou plazmatickou modifikací nebylo této hranice dosaženo. „Vrásnění z nestability“ vyvolané kombinací plazmatické modifikace a tepelného namáhání bylo zatím popsáno pouze na polymerním substrátu tvořeném kyselinou poly-L-mléčnou^{53,54}, neboť u dalších polymerů nevzniká po plazmatické modifikaci optimální pozměněná vrstva.

Na obr. 7 jsou znázorněny základní mechanismy vzniku vlnkových struktur. „Vrásnění z nestability“ zahrnuje škálu jedinečných povrchových vzorů a různých roz-



Obr. 6. **Morfologie povrchu kyseliny poly-L-mléčné (PLLA)** – snímky z AFM, vzorky byly tepelně namáhány při 60 °C. PLLA původní (A) a PLLA (B) plazmaticky modifikován. Použitý výkon 10 W, doba expozice 240 s, R_a je drsnost povrchu⁵³



Obr. 7. **Polymerní struktury (folie), které jsou schopné tvořit na povrchu „vrásnění“:** (1) vrstvený filmový substrát z elastického substrátu a tuhé vrstvy, (2) homogenní fólie (obvykle homogenně zesítěné hydrogely), a (3) fólie s gradientem a proměnnými mechanickými vlastnostmi⁸²

měří, které se využívají v laditelných optických zařízeních^{56,65}, reagujících mikrofluidních kanálcích⁶⁶, tenkovrstvé metrologii^{67,68}, přepínatelné smáčivosti^{65,69}, zkroucených nematických displejích z tekutých krystalů⁷⁰, flexibilní elektronice⁷¹ a mnoha dalších aplikacích⁵⁵.

3. Vybrané metody povrchové charakterizace

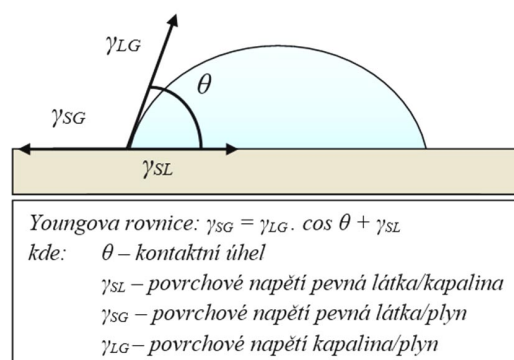
Pro studium povrchu nanostruktur je nezbytné mít k dispozici nástroje pro studium rozměrů až na „velikost“ atomů. Nejužívanějšími jsou zejména mikroskopické metody. Proto měly vynálezy skenovací tunelovací mikroskopie (STM) a mikroskopie atomárních sil (AFM) tak zásadní vliv na vývoj nanotechnologií⁴. Kromě těchto metod pro morfologickou analýzu lze využít pro charakterizaci povrchu materiálu i řadu jiných způsobů. Podle autorů knihy z roku 2005 existuje okolo 800 charakterizačních technik⁷².

Výběr konkrétních analytických metod pro charakterizaci povrchu modifikovaných materiálů závisí na očekávaných vlastnostech modifikace, požadavcích a dostupných zdrojích a na případném využití připravených materiálů¹⁵. Kromě mikroskopických metod jsou hojně rozšířené též metody spektroskopické. Ty přesně a precizně popisují změny v povrchové chemii, ale vybavení je drahé a měření časově náročné. Pro vysoce reaktivní povrchy s nestabilními funkčními skupinami může mít časová prodleva analýzy vliv na změnu povrchových vlastností působenou ztrátou reaktivity, změnou chemie na povrchu apod. Proto i jednoduché a rychlé analýzy mají v laboratořích při studiu nanostrukturovaných materiálů své stálé místo. Příklady metod využívaných pro charakterizaci povrchu zejména bioaktivních látek jsou tyto: testování za pomoci barviva nebo proteinů, testy biologické aktivity, studium smáčivosti povrchu pomocí měření kontaktního úhlu nebo elektrokinetické stanovení zeta potenciálu. Současným trendem ve studiu zejména biologických nanoobjektů je charakterizace *in situ* (v místě působení) a *in time* (v reálném čase)¹⁵. Vzhledem k dnešní široké nabídce zajíma-

vých metod následuje popis pouze několika vybraných technik, které jsou dostupné na našich pracovištích.

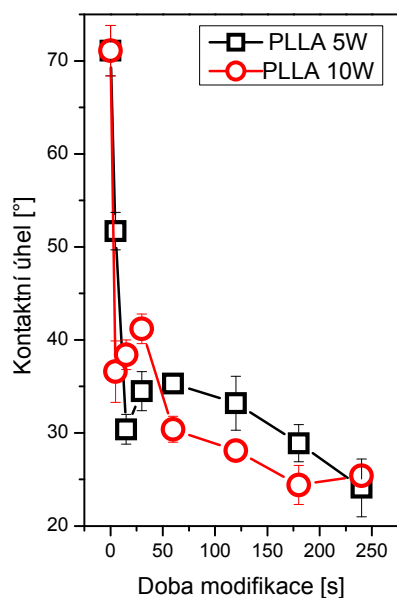
Měření kontaktního úhlu

Typickým příkladem citlivé, rychlé a levné metody pro charakterizaci smáčivosti povrchu pevných materiálů je měření kontaktního úhlu vody popřípadě jiných kapalin. Čím více se kapka vody rozprostře po povrchu, tím je kontaktní úhel menší, povrch smáčivější a tedy hydrofilnější¹⁵. Měření je prováděno stanovením úhlu, který svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku kapky s fázovým rozhraním (obr. 8). Kontaktní úhel je jednou z mála přímo měřitelných vlastností třífázového rozhraní pevná látka, kapalina a plyn, a lze z něj vypočítat povrchovou energii daného materiálu^{53,73}. Měření kontaktního úhlu se využívá v nespočtu technologických procesů, jako je lepení, nátěry, čištění, ale je i důležitým ukazatelem v přípravě vysoce specializovaných biomateriálů pro farmaceutické a medicínské aplikace⁷⁴.

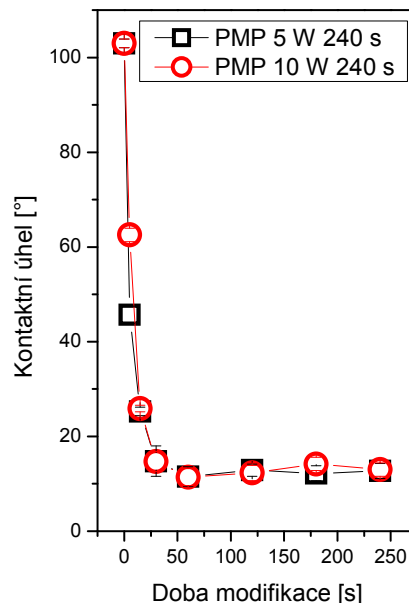


Obr. 8. **Kapka kapaliny pro měření kontaktního úhlu na rozhraní fází a vyznačení povrchových energií podílejících se na tvaru kapky na daném substrátu**

A



B



Obr. 9. Závislost kontaktního úhlu povrchu PLLA (kyseliny poly-L-mléčné) (A) a PMP 16 (polymethylpentenu) (B) na době modifikace Ar plazmatem při výkonu 5 a 10 W

Po modifikaci plazmatem dochází okamžitě u řady polymerních materiálů k významným změnám ve velikosti kontaktního úhlu a tedy smáčivosti povrchu. Smáčivost povrchu se může významně měnit též s odstupem času od expozice v důsledku natáčení polárních funkčních skupin vzniklých působením plazmatu směrem do objemu materiálu⁷⁵. Obr. 9 dokumentuje pokles kontaktního úhlu (s tím související nárůst smáčivosti) u polymerních substrátů (kyselina poly-L-mléčná (PLLA), polymethylpenten (PMP))¹⁶ v závislosti na době expozice v plazmatu.

Zeta potenciál

Funkční skupiny přítomné na povrchu plazmatem modifikovaných polymerů mohou vykazovat změny povrchové chemie a povrchového náboje. Ve většině heterogenních systémů tvořených pevnou látkou ve vodném prostředí nesou fázová rozhraní elektrický náboj. Ve styku s roztokem pak nabitý povrch přitahuje ionty opačného znaménka z roztoku, jejichž náboj neutralizuje náboj povrchu. Vzniká tak útvar složený ze dvou vrstev opačně nabitých, elektrická dvojvrstva. Mezi nabitým povrchem a objemovou fází roztoku je rozdíl elektrických potenciálů. Dochází-li k pohybu roztoku přes pevnou látku, elektrická dvojvrstva se rozdělí, vnitřní vrstva (pevná fáze) se nehýbe, je v kontaktu s povrchem, na ní ulpívají navázané nebo naadsorbované ionty, zatímco druhá část elektrické dvojvrstvy (vnější) a zbytek roztoku se pohybuje. Potenciál na tomto pohybovém rozhraní (rozhraní vnitřní a vnější

části elektrické dvojvrstvy) se nazývá elektrokinetický potenciál, tzv. zeta potenciál. Zeta potenciál se využívá např. pro kvantifikaci změn povrchové chemie při studiu membrán, filtrů, interakce (adheze) materiálů s barvami či biologickým materiálem nebo jako indikátor stability suspenzí a koloidů^{6,15,76}.

XPS – rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) nebo elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis) určují atomové zastoupení chemického složení povrchu pevné látky v hloubce 6–8 atomových vrstev (tj. několik nm). Po expozici vzorku rentgenovými fotony emituje povrch fotoelektrony, které jsou rozděleny podle kinetické energie a pro danou kinetickou energii je detegována jejich četnost. Metoda je postavena na fotoelektrickém jevu, který byl objeven v 50. letech 20. století švédským prof. K. Siegbahnem a 1981 oceněn Nobelovou cenou za fyziku. Výsledné spektrum je graf intenzity v závislosti na vazebné energii. Intenzita vyzářených elektronů odpovídá distribuci atomů z povrchu materiálu a může být tedy použita pro kvantifikaci procentuálního atomového složení a stechiometrických poměrů^{74,77,78}. Kromě kvantifikace změn zastoupení prvků v povrchu může být XPS použita pro odhad rozsahu reakce podělením změřené atomové koncentrace teoretickými hodnotami vypočtenými pro reakci s úplnou přemě-

nou⁷⁹. V povrchové modifikaci polymerů je metoda zajímavá pro identifikaci přítomných specifických funkčních skupin a při správné analýze křivky pomocí modelů pomáhá lépe pochopit podstatu vazeb^{74,80}.

FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy) využívá infračerveného záření k určení chemických funkčních skupin přítomných ve vzorku. Expozicí vzorku infračerveným svazkem dojde k protažení nebo smrštění a ohybu chemických vazeb, což způsobí pohlcení záření o definované vlnové délce. 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, vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance, na vlnové délce dopadajícího záření^{15,74}. Klasická infračervená spektroskopie známá již z 30. let 20. století byla s rozvojem výpočetní techniky rozšířena o metodu Fourierovy transformace a umožnila tím měření silně absorbujících vzorků a měření v odraženém světle. V poslední době se pro zvýšení povrchové citlivosti velmi často uplatňuje technika zeslabeného úplného odrazu (ATR), kde nejprve projde svazek dopadajícího paprsku Ge, ZnSe nebo diamantovým krystalem. Tato technika bývá použita pro monitorování pohybu funkčních skupin do objemu polymeru. Hloubka měření závisí na indexu lomu vzorku a použitým krystalu a pohybuje se v řádu mikronů^{15,81}.

4. Závěr

Nanostruktury jsou v současné době velmi perspektivní a studovanou formou materiálů. Pomocí plazmatické modifikace se podařilo upravit povrchy polymerních materiálů za vzniku semi-periodických struktur či klastrů struktur, které odpovídají jak použitému materiálu, tak i nastavení plazmatického zařízení. Díky plazmatické modifikaci polymerů pro tkáňové inženýrství dochází k významnému zvýšení buněčné kompatibility polymerů pozorované i u vysoce rezistentních vzorků (např. polymethylpentenu), které je způsobeno změnami povrchové chemie, smáčivosti, drsnosti, náboje a řady dalších faktorů. Nepravidelně vrásčitý vzor vytvořený metodou využívající plazmatickou expozici pro vyvolání „vrásnění z nestability“ byl pozorován např. na poly-L-mléčné kyselině. Povrchové vzory připravené metodou „vrásnění z nestability“ nachází široké uplatnění v oblasti elektroniky.

Autoři děkují za finanční podporu pro svoji vědeckou práci Grantové agentuře ČR v projektu P108/12/G108.

LITERATURA

- Jortner J.: Z. Phys. D 24, 247 (1992).
- Roduner E.: Chem. Soc. Rev. 35, 583 (2006).
- Fojtík A.: *Nano - fascinující fenomén současnosti: nanočástice, nanostruktury a nanotechnologie - důmyslné formy hmoty: od objevu fenoménu po biomedicínské aplikace*. 1. vyd. COMTES FHT, Praha i.e. Dobřany 2014.
- Hornýak G. L., Dutta J., Tibbals H.F., Rao A.: *Introduction to nanoscience*. CRC Press, Boca Raton 2008.
- Mundra M. K., Donthu S. K., Dravid V. P., Torkelson J. M.: Nano Lett. 7, 713 (2007).
- Chou S. Y., Krauss P. R., Renstrom P. J.: Science 272, 85 (1996).
- Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M.: Chem. Rev. 105, 1103 (2005).
- Teichert C.: Phys. Rep. 365, 335 (2002).
- Krajcar R., Siegel J., Slepicka P., Fitl P., Švorčík V.: Mater. Lett. 117, 184 (2014).
- Hüttel I.: *Technologie materiálů pro elektroniku*. VŠCHT, Praha 2000.
- Chen H. J., Jia C. H., Zhang X. A., Zhang W. F.: Vacuum 85, 193 (2010).
- Vasina A., Slepicka P., Kasparkova I., Kolska Z., Blahova O., Svorcik V.: Polym. Eng. Sci. 53, 2270 (2013).
- Michaljanicová I., Slepicka P., Veselý M., Švorčík V.: 16th Inter. Conf. on Nanotechnol. - IEEE NANO 2016, 2016; str. 149.
- Chu P. K., Chen J. Y., Wang L. P., Huang N.: Mater. Sci. Eng., R 36, 143 (2002).
- Goddard J. M., Hotchkiss J. H.: Prog. Polym. Sci. 32, 698 (2007).
- Michaljanicová I., Slepicka P., Slepicková Kasálková N., Sajdl P., Švorčík V.: Vacuum 107, 184 (2014).
- Michaljanicova I., Slepicka P., Hadravova J., Rimpelova S., Ruml T., Malinsky P., Vesely M., Svorcik V.: RSC Advances 6, 76000 (2016).
- Řezníčková A., Kolská Z., Hnatowicz V., Švorčík V.: J. Nanopart. Res. 13, 2929 (2011).
- Slepicka P., Stýblová S., Slepicková Kasálková N., Rimpelová S., Švorčík V.: Polym. Eng. Sci. C 54, 1231 (2014).
- Rimpelová S., Peterková L., Slepicková Kasálková N., Slepicka P., Švorčík V., Ruml T.: Plasma Proc. Polym. 11, 1057 (2014).
- Reznickova A., Novotna Z., Kolska Z., Slepickova Kasalkova N., Rimpelova S., Svorcik V.: Mater. Sci. Eng., C 52, 259 (2015).
- Slepicka P., Malá Z., Rimpelová S., Slepicková Kasálková N., Švorčík V.: React. Funct. Polym. 95, 71 (2015).
- Novotná Z., Rimpelová S., Juřík P., Veselý M., Kolská Z., Hubáček T., Ruml T., Švorčík V.: Mater. Sci. Eng., C 71, 125 (2017).
- Švorčík V., Kotál V., Siegel J., Sajdl P., Macková A., Hnatowicz V.: Polym. Degrad. Stabil. 92, 1645 (2007).

25. Švorčík V., Kolská Z., Kvítek O., Siegel J., Řezníčková A., Řezanka P., Záruba K.: *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 607 (2011).
26. Řezníčková A., Kolská Z., Siegel J., Švorčík V.: *J. Mater. Sci.* **47**, 6297 (2012).
27. Švorčík V., Chaloupka A., Řezanka P., Slepíčka P., Kolská Z., Kasálková N., Hubáček T., Siegel J.: *Rad. Phys. Chem.* **79**, 315 (2010).
28. Švorčík V., Řezníčková A., Sajdl P., Kolská Z., Makajová Z., Slepíčka P.: *J. Mater. Sci.* **46**, 7917 (2011).
29. Řezníčková A., Kolská Z., Sajdl P., Švorčík V.: *Mater. Lett.* **91**, 341 (2013).
30. Řezníčková A., Makajová Z., Slepíčková Kasálková N., Kolská Z., Bačáková L., Švorčík V.: *Iran. Polym. J.* **23**, 227 (2014).
31. Slepíčková N., Slepíčka P., Kolská Z., Sajdl P., Bačáková L., Švorčík V.: *Nucl. Instrum. Methods, B* **272**, 391 (2012).
32. Slepíčková Kasálková N., Slepíčka P., Bačáková L., Sajdl P., Švorčík V.: *Nucl. Instrum. Methods, B* **307**, 642 (2013).
33. Reznickova A., Novotna Z., Kolska Z., Svorcik V.: *Nanoscale Res. Lett.* **9**, Article no. 305 (2014).
34. Reznickova A., Novotna Z., Kolska Z., Ulbrich P., Svorcik V.: *Chem. Listy* **108**, 865 (2014).
35. Kasálková N., Makajová Z., Slepíčka P., Kolářová K., Bačáková L., Pařízek M., Švorčík V.: *J. Adhes. Sci. Technol.* **24**, 743 (2010).
36. Švorčík V., Makajová Z., Kasálková N., Kolská Z., Bačáková L.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 6665 (2012).
37. Kolská Z., Řezníčková A., Nagyová M., Slepíčková Kasálková N., Sajdl P., Slepíčka P., Švorčík V.: *Polym. Degrad. Stabil.* **101**, 1 (2014).
38. Pařízek M., Kasalkova N., Bacakova L., Slepicka P., Blazkova M., Svorcik V.: *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 4352 (2009).
39. Slepíčková Kasálková N., Slepíčka P., Kolská Z., Hodačová P., Kučková Švorčík V.: *Nanoscale Res. Lett.* **9**, Article no. 161 (2014).
40. Trostová S., Stibor I., Karpíšková J., Kolská Z., Švorčík V.: *Mater. Lett.* **102-103**, 83 (2013).
41. Švorčík V., Makajová Z., Slepíčková Kasálková N., Kolská Z., Stibor I., Karpíšková J., Žáková P., Slepíčka P.: *Carbon* **69**, 361 (2014).
42. Reznickova A., Novotna Z., Kvítek O., Kolska Z., Svorcik V.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 10053 (2015).
43. Žáková P., Slepíčková Kasálková N., Kolská Z., Leitner J., Karpíšková J., Stibor I., Slepíčka P., Švorčík V.: *Mater. Sci. Eng., C* **60**, 394 (2016).
44. Vasina A., Slepíčka P., Švorčíková J., Sajdl P., Švorčík V.: *J. Adhes. Sci. Technol.* **24**, 731 (2010).
45. Kotál V., Švorčík V., Slepíčka P., Bláhová O., Šutta P., Hnatowicz V.: *Plasma Proc. Polym.* **4**, 69 (2007).
46. Švorčík V., Chaloupka A., Záruba K., Král V., Bláhová O., Macková A.: *Nucl. Instrum. Methods, B* **267**, 2484 (2009).
47. Kvítek O., Slepicka P., Lyutakov O., Svorcik V.: *Chem. Listy* **110**, 922 (2016).
48. Slepíčka P., Slepíčková Kasálková N., Siegel J., Kolská Z., Bačáková L., Švorčík V.: *Biotechnol. Adv.* **33**, 1120 (2015).
49. Pascu M., Vasile C., Gheorghiu M.: *Mater. Chem. Phys.* **80**, 548 (2003).
50. Aouinti M., Bertrand P., Poncin-Epaillard F.: *Plasma Polym.* **8**, 225 (2003).
51. Wang M. J., Chang Y. I., Poncin-Epaillard F.: *Surf. Interface Anal.* **37**, 348 (2005).
52. Lewis H. G. P., Edell D. J., Gleason K. K.: *Chem. Mater.* **12**, 3488 (2000).
53. Slepicka P., Michaljanicova I., Kasalkova N. S., Sajdl P., Kolska Z., Svorcik V.: *J. Nanomater.*, Article no. 238742 (2013).
54. Slepicka P., Trostova S., Kasalkova N. S., Kolska Z., Sajdl P., Svorcik V.: *Plasma Processes Polym.* **9**, 197 (2012).
55. Chen C.-M., Yang S.: *Polym. Int.* **61**, 1041 (2012).
56. Yoo P. J.: *Electron. Mater. Lett.* **7**, 17 (2011).
57. Bowden N., Brittain S., Evans A. G., Hutchinson J. W., Whitesides G. M.: *Nature* **393**, 146 (1998).
58. Chung J. Y., Nolte A. J., Stafford C. M.: *Adv. Mater.* **21**, 1358 (2009).
59. Efimenko K., Rackaitis M., Manias E., Vaziri A., Mahadevan L., Genzer J.: *Nat. Mater.* **4**, 293 (2005).
60. Ohzono T., Shimomura M.: *Langmuir* **21**, 7230 (2005).
61. Thornton J. A., Hoffman D. W.: *Thin Solid Films* **171**, 5 (1989).
62. Juřík P., Slepíčka P., Mistrík J., Janíček P., Rimpelová S., Kolská Z., Švorčík V.: *Appl. Surf. Sci.* **321**, 503 (2014).
63. Juřík P., Slepíčka P., Nagyová M., Švorčík V.: *Surf. Coat. Technol.* **311**, 344 (2017).
64. Slepicka P., Jurik P., Kolska Z., Malinsky P., Mackova A., Michaljanicova I., Svorcik V.: *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 671 (2012).
65. Lee S. G., Lee D. Y., Lim H. S., Lee D. H., Lee S., Cho K.: *Adv. Mater.* **22**, 5013 (2010).
66. Kim H. S., Crosby A. J.: *Adv. Mater.* **23**, 4188 (2011).
67. Stafford C. M., Harrison C., Beers K. L., Karim A., Amis E. J., VanLandingham M. R., Kim H.-C., Volkens W., Miller R. D., Simonyi E. E.: *Nat. Mater.* **3**, 545 (2004).
68. Chung J. Y., Lee J. H., Beers K. L., Stafford C. M.: *Nano Lett.* **11**, 3361 (2011).
69. Chung J. Y., Youngblood J. P., Stafford C. M.: *Soft Matter.* **3**, 1163 (2007).
70. Ohzono T., Monobe H., Shimizu Y.: *Appl. Phys. Express* **1**, Article no. 065001 (2008).
71. Kim D. H., Ahn J. H., Choi W. M., Kim H. S., Kim T. H., Song J. Z., Huang Y. G. Y., Liu Z. J., Lu C., Rogers J. A.: *Science* **320**, 507 (2008).
72. Kelsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M.: *Nanoscale Science and Technology*. J. Wiley, London 2005.

73. Kwok D. Y., Neumann A. W.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 81, 167 (1999).
74. Bandyopadhyay A., Bose S.: *Characterization of Biomaterials*. Elsevier, Waltham 2013.
75. Švorčík V., Kolářová K., Slepíčka P., Macková A., Novotná M., Hnatowicz V.: *Polym. Degrad. Stabil.* 91, 1219 (2006).
76. Reznickova A., Kolska Z., Zaruba K., Svorcik V.: *Mater. Chem. Phys.* 145, 484 (2014).
77. Kiss E., Gölander C. G., Eriksson J. C.: *Prog. Colloid Polym. Sci.* 74, 113 (1987).
78. Liu X., Won Y., Ma P. X.: *Biomaterials* 27, 3980 (2006).
79. Kingshott P., Wei J., Bagge-Ravn D., Gadegaard N., Gram L.: *Langmuir* 19, 6912 (2003).
80. Briggs D., Brewis D. M., Dahm R. H., Fletcher I. W.: *Surf. Interface Anal.* 35, 156 (2003).
81. Desai S. M., Singh R. P.: *Surface Modification of Polyethylene v: Long Term Properties of Polyolefins*, (Albertsson A.-C., ed.). Springer, Berlin 2004.
82. Rodríguez-Hernández J.: *Prog. Polym. Sci.* 42, 1 (2015).

I. Michaljaničová^a, P. Slepíčka^a, Z. Kolská^b, and V. Švorčík^a (^a*Department of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague,* ^b*Faculty of Science, J. E. Purkyně University in Usti nad Labem*): **Modification and Characterization of Polymer Surface after Plasma Exposure**

This paper presents a brief insight into the nanostructure preparation and material modification performed mainly by plasma which is an inexpensive and effective method for the treatment of even highly resistant materials. Besides, this method is used to increase the cytocompatibility for tissue engineering applications. An integral part of the issue is the characterization of material changes caused by modification. Currently, many different characterization techniques are used. For detailed description we have chosen several basic methods including the measurement of contact angle and zeta potential, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR).

Odborná skupina chemická termodynamika ČSCH

pořádá ve dnech 28. 5. – 1. 6. 2018 v hotelu U Kata v Kutné Hoře

40. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář

Tématem semináře je využití kalorimetrických metod a metod termické analýzy v různých oborech, jak z hlediska výzkumu, tak z hlediska praxe. Čtyřdenní seminář je rozdělen do tematických okruhů: termická analýza, termodynamika, biologické materiály, krystalické materiály a nekystalické materiály.

Již tradičně jsou do programu semináře zařazeny zvané přednášky, jejichž smyslem je přehledně informovat o různých tématech bezprostředně či volněji souvisejících s metodami termické analýzy a rovněž o některých nadčasových tématech.

Akce se pravidelně účastní zástupci předních světových firem vyrábějících přístroje pro termickou analýzu a kalorimetrii.

Podrobnější informace na webových stránkách odborné skupiny (<http://uchp.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/>) nebo na adrese: Eva.Cernoskova@upce.cz

